Шошин Е.А., канд. техн. наук, доц., Поляков А.В., канд. техн. наук, доц. Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина Буров А.М., канд. хим. наук Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, г. Саратов

ИЗМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ МОДЕЛЬНОЙ СИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ САХАРОЗЫ

Shoshin234@mail.ru

В настоящей статье представлена попытка оценить характер воздействия сахарозы на процессы фазообразования силикатов кальция, образующихся в результате помола смеси опока/СаО в водном растворе сахарозы. Визуальные изменения в наноструктуре твердой фазы, наблюдавшиеся при последовательном изменении концентрации сахарозы оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено, что морфология новообразований зависит от мольного отношения Ca(OH)₂ и сахарозы в растворе. В присутствие сахарозы интенсифицируются процессы изотермической перегонки.

Ключевые слова: опока, известь, сахароза, вода, помол, просвечивающая электронная микроскопия, морфология нанофазы.

Механизм действия сахарозы на процессы гидратации цемента остается дискуссионным, в том числе и по причине противоречивости данных, получаемых различными авторами. Еще в работах Янга и др. [1, 2] отмечена эффективность сахарозы как замедляющего процессы схватывания цементных систем агента. Уже тогда была высказана весьма популярная до сих пор адсорбционная модель [1-3], согласно которой сахара стабилизируют зародышевую фазу цементного камня, образуют хелатные соединения и меняют растворимость силикатов. Однако периодически появляются данные, плохо укладывающиеся в эту модель. И если способность сахарозы влиять на микроструктуру цементного камня [4] относительно легко объяснима, то немонотонная зависимость замедляющего эффекта сахарозы от ее концентрации [5] в рамках данной модели объяснения не находит. Авторы [6] видят причину остановки процессов твердения цементных систем в присутствие сахарозы в почти полной остановке процессов гидратации алито-белитовой фазы цементного клинкера за счет образования высокоразвитых прочных адсорбционных слоев сахарозы на силикатной поверхности. Однако даже после 2-хчасового помола цемента в водном растворе сахарозы ингибирующее действие сахарозы не было преодолено и схватывания теста не наблюдалось даже через несколько месяцев гидратации, хотя контрольная немодифицированная цементная суспензия, несмотря на высокое В/Ц=4,0, схватилась уже через сутки. К тому же, добавление полученной после помола модифицированной сахарозой цементной суспензии в свежеприготовленную цементную пасту приводит к харак-

терному для сахарозы эффекту – смешанная цементная паста демонстрирует увеличение пластичности и замедление схватывания. Таким образом, не смотря на то, что каждая молекула сахарозы участвует в адсорбционной связи с силикатной поверхностью тремя ОН-группами [6], адсорбция сахарозы на силикатах обратима окклюзии сахарозы гидросиликата-И ми/гидроалюминатами не наблюдается. В то же время, согласно сведениям [5], при длительной гидратации наблюдалось преодоление замедляющего эффекта сахарозы и лавинообразное схватывание системы.

Согласно данным [7], сахароза в малых дозах (менее 0,1 %) проявляет себя как ускоряющая гидратацию цемента добавка. При концентрациях сахарозы менее 0,3 % наблюдается эффект замедления схватывания цементных паст, а при дозировке более 0,3 % – эффект ускорения схватывания [8] (необходимо отметить, что данные [5] и [8] приведены для разных типов цемента и разных В/Ц). Учитывая противоречивость существующих данных был предпринят эксперимент по электронно-микроскопическому исследованию процессов фазообразования гидросиликатов кальция в условиях последовательно возрастающих концентраций сахарозы. Для наблюдений была выбрана аналогичная [9] модельная система – смесь силиката (опоки) и негашеной извести. При помоле данной смеси в водной среде имитируются процессы фазообразования силикатов. При этом химическая активность опоки существенно ниже цемента, что определяет низкую скорость растворения SiO₂. Как показали исследования [9], помол этой смеси в воде в присутствие различных концентраций сахарозы приводит к формированию наноструктур, характер которых зависит от исходного отношения Са(ОН)2/сахароза. Так как сахароза не поглощается образующимися гидросиликатами, ее концентрация в растворе относительно постоянна, а следовательно, имеет смысл рассматривать отношение Ca(OH)₂/сахароза, находящихся в растворе (аналогичного подхода в отношении любых химических добавок в цементные растворы придерживался В.Б. Ратинов [10]). Поэтому в настоящем исследовании диапазон концентраций сахарозы был расширен с учетом мольного отношения Са(ОН)2/сахароза в растворе так, чтобы получить последовательную картину изменений, происходящих в наноструктуре модельной системы. Учитывая, что растворимость Ca(OH)₂ составляет 0,185г/100мл H₂0, дозировки сахарозы составили 1,1 %, 2 %, 3,4 % и 10 % от массы минеральной составляющей смеси, что соответствует мольным отношениям Ca(OH)₂/Caxaposa (в растворе) 3/1, 2/1, 1/1 и 1/3 соответственно.

Таким образом, целью настоящего исследования является изучение структурных изменений на наноуровне модельной системы SiO₂-Ca(OH)₂-H₂O в условиях последовательного изменения концентрации сахарозы и силикат/CaOотношения в исходной помольной смеси.

В качестве силиката была выбрана опока карьера села Поливановка Саратовской области, характеризующаяся высоким содержанием SiO₂ (табл. 1). В качестве источника CaO- известь строительная (ГОСТ 9179-77).

Таблица 1

Химический состав опоки

Химический состав, мас.%								
SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	п.п.п.			
81,6	6,2	не более 1,5	1,4	1,15	8,15			

Исходное массовое отношение опока/СаО было выбрано аналогично цементному клинкеру и составило 2/3. Помол смеси производился в шаровой мельнице МП/0,5×4 при частоте вращения стакана 280-300 об/мин в присутствие водного раствора сахарозы при В/Т=4,0 в течение 2 ч. Полученные суспензии направлялись на электронно-микроскопическое исследование с помощью просвечивающего электронного микроскопа CarlZeiss Libra 120 с предварительной обработкой образцов в ультразвуковой бане [9]. Электронно-микроскопическое исследование проводилось в центре коллективного пользования научным оборудованием в области физикохимической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН.

В структуре немодифицированной системы преобладают слоистые призматические элементы, склонные к взаимосростанию в плотные развитые агрегаты (рис. 1 a, δ). Поперечное сечение призматических элементов более 100 нм. В меньших количествах присутствуют сферические частицы и продукты их агрегирования (рис. 1 в). В системе так же присутствуют фрагменты с войлочной структурой (рис. 1 г), характерной для продуктов гидратации цемента, гидратированного в аналогичных условиях помола (рис. 2 а, б). Согласно [11], характер наноструктуры частиц С-S-Н-геля определяется Ca/Siотношением: при Ca/Si=0,66, формируются агрегированные частицы с волокнистой структурой, аналогичной продуктам гидратации цемента при В/Ц=4,0 (рис. 2 *a*), где ввиду высокого В/Ц-отношения и, следовательно, сниженной концентрации Ca^{2+} в растворе С–S–H-гель формируется в условиях недостатка кальция. При Ca/Si=1,5, напротив, формируются микронного размера плотные агрегированные частицы, аналогичные по структуре рис.1 *a*.

Согласно современным представлениям о механизме формирования С-S-H-фазы, портландит, выпадая в осадок, формирует в растворе пластинчатые частицы, на поверхности которых оседают силикаты различной степени полимеризации [12, 13]. Однако в используемой модельной системе растворимость кремнезема низка, а гидроокись кальция взята в значительном избытке, вследствие чего слоистые частицы портландита достигают значительных размеров и срастаются в агломераты. Структура образующихся наночастиц C-S-H-фазы разнообразна и отвечает широкому диапазону Ca/Si-отношений, что скорее всего, связано с тем, что С-S-Hчастицы зафиксированы на разных стадиях эволюции.

В присутствие 1,1 % сахарозы картина кардинально меняется: из перечисленных выше структурных элементов в наноструктуре модифицированной системы были обнаружены лишь призматические частицы (рис. 3 a-e). Обращает на себя внимание характер их срастания в звездчатые структуры (рис. 3 a, δ), где каждый призматический элемент старается равноудалиться от соседей (рис. 3 e). Последнее, видимо, объясняется тем фактом, что сахароза способна обра-

Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова

зовывать адсорбционные слои не только на силикатной поверхности, как утверждают авторы [6], но и на поверхности частиц портландита, что вполне вероятно, если учесть определенную изоструктурность портландита и аморфного SiO₂, способствующую формированию тоберморитподобной структуры C–S–H-геля [13, 14]. Образующиеся адсорбционные оболочки, видимо, препятствуют поперечному росту частиц портландита – в результате наблюдается преимущественно одномерный рост частиц портландита, а рост их z-потенциала [15] препятствует их срастанию, т.е. приводит к эффекту пептизации. Поперечное сечение игольчатых частиц составляет 60–100 нм.



Рис. 1. Наноструктуры немодифицированной модельной системы опока/СаО (помол 2 ч)

Рис. 2. Нанострутуры цементной суспензии (В/Ц=4,0) (помол 2 ч)



Рис. 3. Наноструктуры модельной системы, модифицированной 1,1 % сахарозы (Ca(OH)₂/Caxaposa=3/1(моль)). Концентрация сахарозы в растворе – 0,27 %

Следует отметить, что агрегированных частиц С–S–H-геля с войлочной структурой в системе не наблюдается – вместо них формируются мелкие плотные частицы неправильной формы (8–20 нм), активно оседающие на поверхности призматических частиц портландита (рис. 3 а, в). Причина резкого изменения структуры силикатных частиц не до конца ясна и, возможно, связана с коагулирующим действием сахарозы [9], с эффектом высаливания SiO₂ из раствора органическим веществом [10], изменением стабильности частиц нанокремнезема в условиях роста z-потенциала и изменения состава раствора [16]. Согласно работе [16], устойчивость водных золей нанокремнезема во многом определяется структурой гидратных оболочек, которые сохраняя систему водородных связей, существенной увеличивают эффективный радиус частиц и их коагуляционную устойчивость. Адсорбция сахарозы, по-видимому, разрушает систему водородных связей, что особенно критично при увеличении радиуса частиц более 5нм [16]. Как следствие – активная коагуляция наночастиц силикатов без образования гелевых структур.

Увеличение концентрации сахарозы до 2% приводит к дальнейшему развитию адсорбцион-





ных слоев сахарозы на поверхности портландита, в результате чего наблюдается, по-видимому, предельно возможное утончение частиц Са(OH)₂, который на фоне усиления эффектов пептизации приводит к образованию войлочной структуры из нитей с поперечным сечением 5-30 нм (рис. 4 а-в). Примечательно, что этой концентрации сахарозы соответствует появление в системе агрегированных частиц силикатов (100-300нм), представляющих собой плотный коагулюм из частиц неправильной формы (рис. 4 г). Следует отметить, что данные агрегированные частицы аналогичны описанным в работе [11], что позволяет предположить высокое Ca/Siотношение силикатов в их составе.



Рис. 4. Наноструктуры модельной системы, модифицированной 2,0 % сахарозы (Ca(OH)₂/Caxapoзa=2/1(моль)). Концентрация сахарозы в растворе – 0,50%

При концентрации сахарозы 3,4 % в микроструктуре модельной системы выделяются крупные плотные сферические частицы, образующие цепочечные структуры (рис. 5 *a*, δ). На наноуровне также преобладают сферические частицы различного размера (рис. 5 *в*–*е*), количество нитевидных структур значительно снижено, средний диаметр нитей до 20 нм, хотя встречаются нити толщиной 4–5 нм (рис. 5 *д*, *е*); нити образуют отдельные неплотные скопления, наблюдается частичное обрастание поверхности нитей наночастицами силикатов (диаметром от 4 нм) и их агрегатами (до 40–50 нм в диаметре) (рис. 5 *в*–*д*).

Крупные сферические наночастицы (более 80 нм) образуют собственные цепочечные и кольцеобразные агрегаты (рис. 5 ∂ , *e*). Высокая однородность размеров частиц в составе цепочечных агрегатов, видимо, является следствием действия эффекта изотермической перегонки. Иными словами, при эквимолярном отношении Ca(OH)₂/Caхароза в растворе активизируется

процесс роста изолированных частиц; частицы силикатов, осевшие на поверхности нитей портландита, в процессе роста срастаются, повторяя геометрию последних. В системе присутствуют, также агрегированные частицы, чья высокая плотность и однородность позволяют предположить еще более высокое Ca/Si-отношение силикатов, входящих в их состав.

При максимальной концентрации сахарозы (10 %) нитевидных элементов структуры, аналогичных предыдущему образцу не наблюдается, однако характер присутствующих структур предполагает «обрастание» войлочной структуры наночастицами силикатов (рис. 6 a) с последующим уплотнением в крупные (микронного размера) агрегаты (рис. 6 δ , e).

Анализ представленного материала свидетельствует о том, что при прочих равных условиях существует некая пороговая концентрация сахарозы в растворе (1,1–2 %, что соответствует молярному отношению в растворе Ca(OH)₂/Caxaposa=3/1–2/1), при которой кри-

Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова

сталлизующийся портландит образует войлочную структуру с предельно малым поперечным сечением нити (5–30 нм). Дальнейший рост концентрации сахарозы не влияет на характеристики войлочной структуры портландита, но провоцирует активизацию процессов изотермической перегонки и выпадения в осадок плотных мелких частиц силикатов, причем при максимальной концентрации сахарозы в системе присутствуют только продукты коагуляции последних.



Рис. 5. Наноструктуры модельной системы, модифицированной 3,4 % сахарозы (Са(OH)₂/Сахароза=1/1(моль)). Концентрация сахарозы в растворе – 0,85 %







Рис. 6. Наноструктуры модельной системы, модифицированной 10,0 % сахарозы (Са(OH)₂/Сахароза=1/3(моль)). Концентрация сахарозы в растворе – 2,50 %

Если исходить из того, что формирование частиц портландита – начальная стадия образования тоберморитподобной структуры C-S-Hфазы, то влияние сахарозы в малых концентрациях будет аналогично действию эттрингита – будет наблюдаться ускорение процессов схватывания. Данное предположение легко проверить. проанализировав данные [5]: при В/Ц=0,42 дозировки сахарозы 0,05 %, 0,1 % 0,2 % и 0,4 % от массы цемента соответствуют водным растворам с концентрацией 0,1; 0,23; 0,47 и 0,95% соответственно и аналогичны рассмотренному в настоящей работе диапазону концентраций сахарозы в модельной системе.

Согласно [5] при дозировке сахарозы 0,4 % (0,95 % водный раствор сахарозы), образцы цементного бетона демонстрируют лавинообразный набор прочности только на 14 сутки (табл. 2). Данная концентрация сахарозы наиболее близка модельному образцу, содержащему 3,4 % сахарозы (0,85 % водный раствор) (рис. 5), где наблюдалась активизация роста индивидуальных частиц силикатов предположительно в результате активной изотермической перегонки. Иными словами, лавинообразный рост прочности бетонного образца соответствует моменту взаимопрорастания частиц силикатов (топохимический механизм твердения).

Таблица 2

Содержание сахарозы, %)		
от массы цемента.	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
0	16,05	26,62	36,44	40,88
0,05	17,95	26,07	36,60	41,99
0,1	16,39	26,21	31,32	35,43
0,2	12,82	20,05	25,03	32,64
0,4	0	0	20,17	32,08
0,6	0	0	3,00	31,47
0,8	0	0	2,20	30,66

Эффект влияния сахарозы на свойства образцов бетона (В/Ц=0,42) (по данным [5])

При этом начало схватывания по мере роста содержания сахарозы, согласно данным [5], монотонно сокращается, что хорошо объяснимо исходя из полученных в настоящей работе данных. Таким образом, полученные данные о влиянии сахарозы на процессы фазообразования в модельной системе опока/СаО способны удовлетворительно объяснить наблюдаемые явления в цементных системах, модифицированных сахарозой.

Однако нельзя не отметить, что в изученной модельной системе CaO был взят в значительном избытке, а скорость растворения опоки существенно ниже таковой цемента. Для учета указанного обстоятельства был предпринят параллельный эксперимент с увеличением содержания опоки в составе помольной смеси при постоянстве концентрации сахарозы. На растворимость кремнезема рост доли опоки в помольной смеси не влияет, зато существенно увеличивает скорость поступления SiO₂ в раствор. Помолу (2 ч) в растворе сахарозы (В/Т=4,0, концентрация сахарозы 2 % от массы минеральной составляющей смеси) подвергли смеси опока-СаО с отношением Опока/СаО=3/2 и 4/1. Полученные суспензии были изучены электронномикроскопическим методом и подвергнуты модельной сравнению с системой Опока/СаО=2/3 (рис. 4). На микроснимках видно, что при переходе от системы Опока/СаО =2/3 (рис. 4) к системе Опока/СаО =3/2 (рис. 7) войлочная структура портландита (рис. 4 а-в) частично разрушается – на месте волокон образуются частично фрагментированные цепочки вырожденных по диаметру частиц силикатов (поперечное сечение цепочек ~ 20нм) (рис. 7 а), повторяющих геометрию исходной волокнистой структуры.



Рис. 7. Наноструктуры модельной системы (Опока/СаО=3/2), модифицированной 2,0 % сахарозы. Концентрация сахарозы в растворе – 0,50 %







Рис. 8. Наноструктуры модельной системы (Опока/CaO=4/1), модифицированной 2,0% сахарозы. Концентрация сахарозы в растворе – 0,50 %

В то же время, присутствуют агрегированные частицы, (рис. 7 в) и звездчатые структуры (рис. 7 б-г), описанные ранее (рис. 3) – поперечное сечение призматических элементов в составе этих структур 60–120 нм (рис. 7 б). Т.е. рост доли кремнезема в помольной смеси создает эффект снижения дозировки сахарозы, обусловленный, видимо, отвлечением части сахарозы на зародышевую фазу кремнезема. Необходимо отметить, что кроме указанных структурных элементов в системе присутствуют уникальные, свойственные только этой системе наноструктуры: на рис. 7 ∂ , *е* видны в большом количестве кубические частицы и цепочечные структуры, состоящие из них. По внешним признакам эти частицы соответствуют кальциту. По всей видимости, CaCO₃, присутствующий в исходных материалах [9], в данных условиях вступает в фазу активного роста частиц (изотермическая перегонка).

Дальнейшее увеличение доли опоки в помольной смеси (Опока/СаО =4/1) приводит к образованию многочисленных плотных агрегированных частиц (рис. 8), слоистость которых только угадывается (рис. 8 *a*, *b*, *c*).

Таким образом, изучение поведения модельной системы в различных условиях приводит к выводу о сложном и многоплановом воздействии сахарозы на силикатную систему:

1. Сахароза активно адсорбируется на частицах портландита, меняя характер их роста и увеличивая z-потенциал; изменение сроков схватывания цементных систем, модифицированных сахарозой, по всей видимости, связан именно с ростом анизометрии частиц портландита. 2. Сахароза изменяет характер эволюции зародышевой фазы кремнезема, подавляя формирование гелевых структур. Этот эффект наблюдается даже при незначительных концентрациях сахарозы.

3. В присутствие сахарозы усиливается эффект изотермической перегонки частиц силикатов. Сопоставление полученных результатов с данными сторонних исследователей приводит к выводу о принципиальной значимости обнаруженного эффекта для преодоления негативного влияния сахарозы на цементные системы.

4. Представленное исследование показало, что сахароза перераспределяется между образующимися фазами портландита и силикатов и от характера этого распределения зависит характер образующихся наноструктур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Young J.F. A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures//Cem.Concr. Res. 1972. 2(4) pp. 415–433.

2. Birchall J.D., Thomas N.L. The mechanism of retardation of setting of OPC by sugars // Br. Ceram. Proc. 1984. Vol. 35. pp. 305–315.

3. Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим.Ташкент, Изд-во «ВАН», 1974. 123 с.

4. Maria C. Garci Juenger., Hamlin M. Jennings. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes // Cement and Concrete Research. V.32, 2002. pp. 393–399.

5. Akogu Elijah Abalaka. Effects of Sugar on Physical Properties of Ordinary Portland Cement

6. Smitha B. J., Rawala A., Funkhouserb G. P., Robertsc L. R., Guptad V., Israelachvilia J. N., Chmelka B. F. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // PNAS. 2011. V. 108. № 22. pp. 8949–8954.

7. Тараканов О.В. Цементные материалы с добавками углеводо. Пенза: изд-во ПГАСА, 2003. 166 с.

8. Bazid Khan, Bulent Baradan. The effect of sugar on setting-time of various types of cements // Quarterly science vision. 2002. Vol.8 (1) pp. 71-78.

9. Шошин Е.А. Поляков А.В., Горшков Н.В., Былинкина Н.Н., Буров. А.М. Соотношение Са(OH)₂ - сахароза как фактор влияния на морфологию аморфных гидросиликатов кальция // Научное обозрение. 2015. №16. С.168-179.

10. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188с.

11.Helene Viallis-Terrisse, Andr'e Nonat, Jean-Claude Petit. Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. 244. pp. 58–65.

12.Hamlin M. Jennings A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste // Cement and Concrete Research. 2000. №30. pp. 101–116.

13.Brunet F., Bertani Ph., Charpentier Th., Nonat A., Virlet J. Application of ²⁹Si homonuclear and ¹H-²⁹Si heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates // J. Phys. Chem. B. 2004, v.108, pp.15494–15502.

14.Cong X, Kirkpatrick R. J. ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate // Advn. Cem. Bas. Mat. 1996. №3. pp. 144– 156.

15.Шошин Е. А., Широков А.А. Исследование электрокинетического потенциала модифицированных углеводами цементных паст на начальной стадии гидратации // Вестник БГТУ им. Шухова. 2015. №5. С. 235–240.

16.Шабанова Н. А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.

Shoshin E.A., Polyakov A.V., Burov A.M. CHANGES IN THE NANOSTRUCTURE OF A MODEL SILICATE SYSTEM IN TERMS OF SEQUENTIAL CHANGES IN THE CONCENTRATION OF SUCROSE

Evolution of silicate phases formed during milling of the silicate model (flask), and Cao in the presence of aqueous sucrose solution was studied using transmission electron microscopy (TEM). It's studied the formation of mineral phases, the sequential increase in the concentration of sucrose. It is found that the morphology of the nanoparticles depends on the molar ratio $Ca(OH)_2$ and sucrose in solution. it was also found that the process of isothermal distillation in the presence of sucrose intensifies.

Key words: flask, lime, sucrose, water, milling, transmission electron microscopy, the morphology of nanophase

Шошин Евгений Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов и технологии.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. Адрес: Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77 E-mail: Shoshin234@mail.ru

Поляков Андрей Владимирович, кандидат технических наук кафедры экспертизы и управления недвижимостью.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. Адрес: Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77. E-mail: polyakovsgtu@mail.ru

Буров Андрей Михайлович, ведущий инженер Центра Коллективного Пользования «Симбиоз». Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН. Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Московская, 155, корп.1. E-mail: Burov.anmi@gmail.com