

УДК: 72.025.4:691
DOI: 10.52409/20731523_2022_4_70
EDN: KOS CAB



Инновационные материалы для реконструкции и реставрации

Л.В. Закревская¹, Е.А. Репина¹,

¹Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
г. Владимир, Российская Федерация

Аннотация. *Постановка задачи.* Актуальность исследований обусловлена неблагоприятной экологической обстановкой, вызывающей разрушение белокаменной кладки за счет химического и микологического воздействия, а также экономическими аспектами использования отходов местной горнодобычи в реставрационных работах. Проведены исследования по подбору состава композиционного материала для реставрации и реконструкции белого камня памятников архитектуры XII-XIII веков «Золотого кольца России». Целью исследования является разработка составов для реставрации и реконструкции, аналогичных природным кладочным материалам по физико-механическим свойствам. Задачами работы является исследование возможности применения в качестве основы предлагаемого композиционного материала отходов полубоженного доломита, затворителя-бишофита, в качестве заполнителя-пеностеклокерамических микрогранул; рациональный выбор сырьевых материалов для достижения высокой прочности состава, который позволил бы в полной мере заменять древние кладочные материалы.

Результаты. Подобраны составы материалов для реставрации и реконструкции на основе отходов доломита и известняка с химическими добавками, которые улучшают механические свойства раствора. К ним относятся пластификатор (поликарбоксилат), фосфаты калия и аммония, стеклофибра, пеностеклокерамические микрогранулы. В отличие от мировых и российских аналогов разработанный состав позволяет с минимальными затратами вернуть памятникам архитектуры первоначальное состояние.

Выводы. Полученные составы по своим свойствам позволяют использовать их в качестве докомпоновочных при реставрации белокаменной кладки, что позволит вернуть памятникам XII-XIII века первоначальный вид. Внедрение новых композиционных материалов позволит полностью заменять древние кладочные материалы.

Ключевые слова: белый камень, известняк, полубоженный доломит, стеклофибра, пеностеклокерамические микрогранулы, пластификатор.

Для цитирования: Закревская Л.В., Репина Е.А. Инновационные материалы для реконструкции и реставрации // Известия КГАСУ, 2022 №4(62), с.70-80, DOI: 10.52409/20731523_2022_4_70, EDN: KOS CAB

Innovative materials for reconstruction and restoration

L.V. Zakrevskaya¹, E.A. Repina¹

¹Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletovs
Vladimir, Russian Federation

Abstract. The relevance of the research is due to the unfavorable environmental situation that causes the destruction of white stone masonry due to chemical and mycological effects, as well as economic aspects of the use of local mining waste in restoration work. Studies have been conducted on the selection of the composition of composite material for the restoration and reconstruction of white stone architectural monuments of the XII-XIII centuries of the "Golden Ring of Russia". The aim of the study is to develop compositions similar to natural masonry materials for the restoration and reconstruction in terms of physical and mechanical properties.

The objectives of the work are:

- development of a pre-composite composition for white stone, which would allow full replacement of ancient masonry materials.
- studies semi-baked dolomite waste, reclus-bischofiteas the basis of the proposed composite material and foam glass-ceramic microgranules asfiller.
- selection of the most suitable starting materials to increase the strength and resistance of the composition to external influences.

Results. Compositions were selected and materials for restoration and reconstruction were synthesized on the basis of dolomite and limestone waste with chemical additives that improve the technological qualities of the solution. These include plasticizer (polycarboxylate), potassium and ammonium phosphates, glass fiber, foam glass-ceramic microgranules that are not inferior in their physical and mechanical properties and microstructure to the historical white stone. According to their technical and economic indicators, the developed restoration compositions make it possible to return the architectural monuments to their original state with minimal costs.

Conclusions. According to their properties, the compositions obtained make it possible to use them as additional components for the restoration of white stone masonry, which probably returns the original appearance to the monuments of the 12th-13th centuries. The introduction of new composite materials may well replace medium-sized masonry materials.

Keywords: white stone, limestone, semi-baked dolomite, glass fiber, foam glass-ceramic microgranules, plasticizer.

For citation: L.V. Zakrevskaya, E.A. Repina Innovative materials for reconstruction and restoration // News KSUAE, 2022 №4(62), p. 70-80, DOI: 10.52409/20731523_2022_4_70, EDN: KOS CAB

1. Введение

В настоящее время ведется множество реставрационных работ по сохранению объектов культурного наследия нашей страны. Главным направлением в данной сфере является сохранение первоначального вида памятников архитектуры. В связи с ухудшением экологической обстановки возрастают требования к качеству материалов, применяемых для реставрации и реконструкции [1-3].

Реконструкция и реставрация предполагают полный анализ состояния памятника и принятие решения об укреплении или полной замене элементов с использованием новых составов [4,5].

Тепловое, ультрафиолетовое воздействие, влажные воздушные массы разрушают структуру белого камня. Все вышеперечисленные факторы усугубляются возрастом сооружений, изменившейся экологической обстановкой и необходимостью при реконструкции и реставрации сохранять исторически достоверный облик зданий и сооружений [6].

Определяющим фактором в исследовании является структура материала. Под формулировкой «качество материала» обычно рассматривают физико-механические свойства, такие как прочность, пористость и т.д. Но реже обращают внимание на микроструктуру и химический состав, хотя благодаря именно этим данным мы можем провести полный анализ материала. Основные требования к реставрационным составам, которые напрямую связаны с качеством материала, заключаются в совместимости составов по однородности микроструктуры, высокой адгезии между компонентами, высоких прочностных характеристиках и водостойкости [7,8].

Известняк представляет собой разновидность осадочных карбонатных горных пород, главным компонентом которого является кальцит (CaCO_3), иногда арагонит (CaCO_3). В настоящее время все чаще можно встретить известняк с примесями доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), глины ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), песка (SiO_2) и кварца (SiO_2) [9,10].

Известняк по своей природе является мягкой породой, поэтому подвержен биоповреждениям. Одно из самых губительных воздействий на белый камень оказывает грибной мицелий, который разрушает структуру намного сильнее, чем карбоновые кислоты. Чем выше пористость, тем больше известняк накапливает в себе влагу и тем больше он подвержен биоповреждениям [11].

Решающим фактором, определяющим устойчивость материала к биоповреждениям, является состояние поверхности. Химическая картина разрушения заключается в гидратации известняка.

Известняк подвергается эрозии при реакции с карбоновыми кислотами, с образованием вторичных минералов, примером являются оксалаты кальция, такие как вевелит и ведделит, либо глушинскит [12].

Другой вид разрушения известняка и строительного раствора на его основе обусловлен гипсовой коркой, образующейся при взаимодействии CaCO_3 с серной кислотой (H_2SO_4) из атмосферы. Кальцит и гипс сильно различаются по физическим свойствам, в частности, по коэффициенту теплового расширения, из-за этого корка растрескивается и отрывается вместе с материнской породой [13].

Выбор компонентов реставрационного состава зависит от химической природы и физико-механических свойств составляющих, которые позволяют получить наилучшую совместимость реставрируемого и реставрационного составов [14,15].

В настоящей работе рассмотрена разработка нового состава для реставрации и реконструкции белого камня памятников архитектуры XII-XIII веков «Золотого кольца России». Цель работы - создание идентичного состава, максимально приближенного к древним по характеру кладки, цвету, фактуре и текстуре для единства восприятия памятника.

Задачи исследования:

- разработка оптимальной сетки реставрационного состава.
- исследование физико-механических свойств полученных образцов.

2. Материалы и методы

Исследования проводились на базе кафедры СП ВлГУ имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых с использованием современного оборудования и приборов, таких как пресс П-50, камера тепла и холода испытательная СМ-60/150-80-ТХ (80 л от -60°C), сканирующий электронный микроскоп SEM, измеритель влажности материалов ВИМС-2.12 и измеритель прочности строительных материалов ИПС-МГ4.03. Рентгенофазовый анализ проводился на порошковом дифрактометре Bruker AXS D8 ADVANCE (модель D8, фирма-производитель: «Bruker Optik GmdH», Германия).

При выполнении реставрационных работ нами было установлено, что для имитации известняка целесообразно использовать каменную муку, отходы полубожжённого доломита, а также различные химические добавки, такие как пластификатор (поликарбоксилат), фосфаты калия и аммония, стеклофибра, раствор бишофита, пеностеклокерамические микрогранулы. В табл. 1 представлены свойства исходных материалов.

Таблица 1

Основные свойства исходных материалов

Компоненты				
Каменная мука (SiO_2)	Полубожженный доломит ($MgO \cdot CaSO_3$)	Пластификатор (поликарбоксилат П-17)	Пеностекло-керамические микрогранулы	Стеклофибра
d=2-5мкн. $S_{уд}=3500-4000 \text{ см}^2/\Gamma$	Содержит MgO 30% $S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\Gamma$	pH=6,49-8,12 $\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$	d=150-300мкн.	0,2x18мм

Результаты исследования минералогического и химического состава исходных материалов (отходов полубожженного доломита, пеностеклокерамических микрогранул) методом рентгенофазового анализа представлены на рис. 1 и 2.

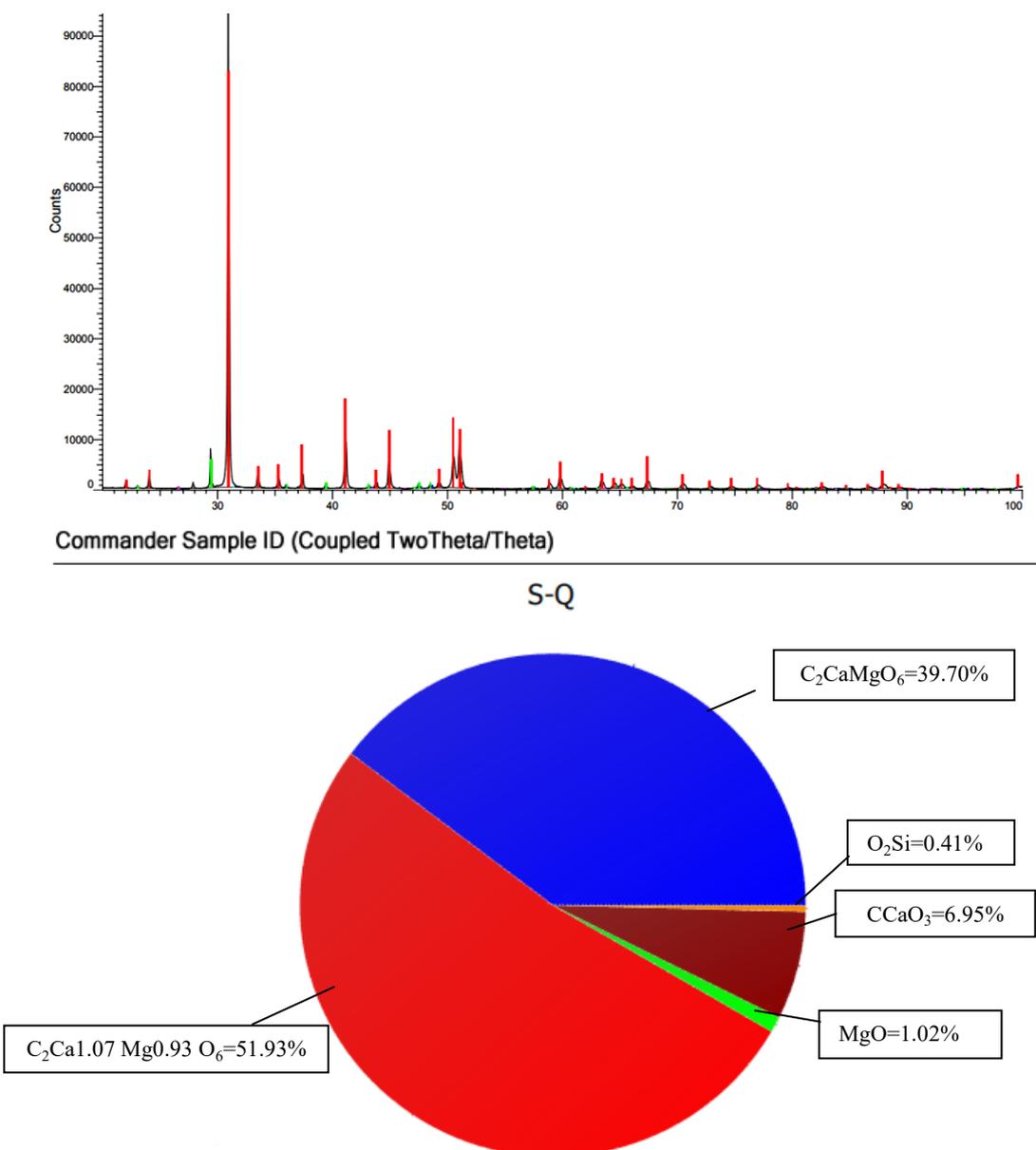
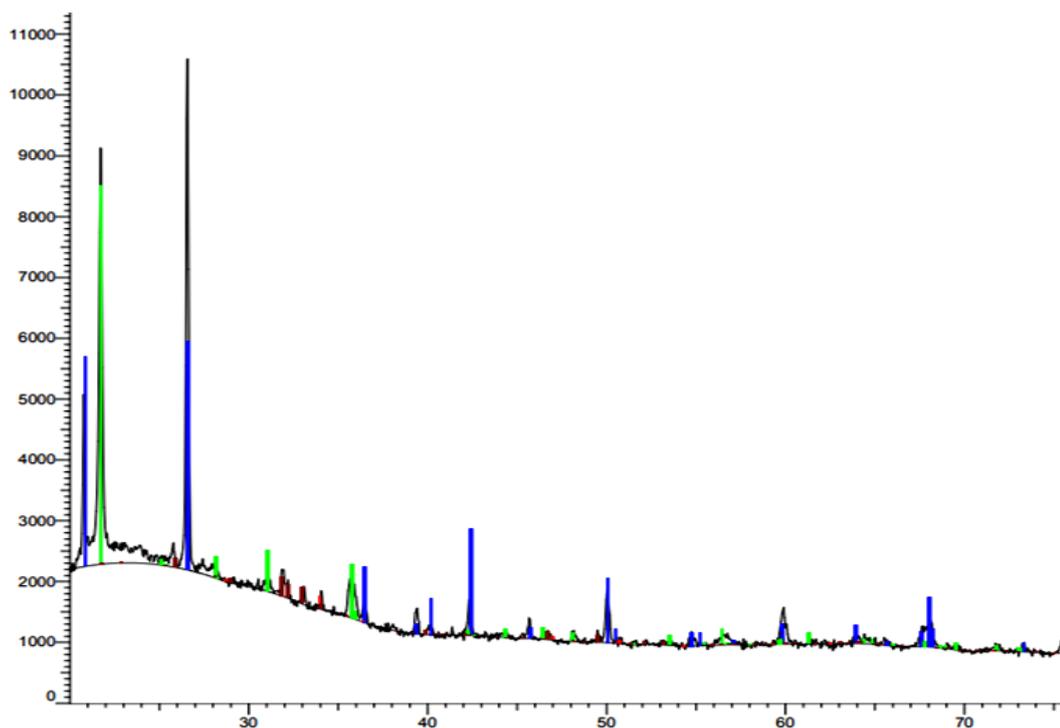


Рис. 1. Результаты исследования минералогического состава отходов доломита (иллюстрация авторов)

Fig 1. The results of the study of the mineralogical composition of dolomite waste (illustration by the author)



Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

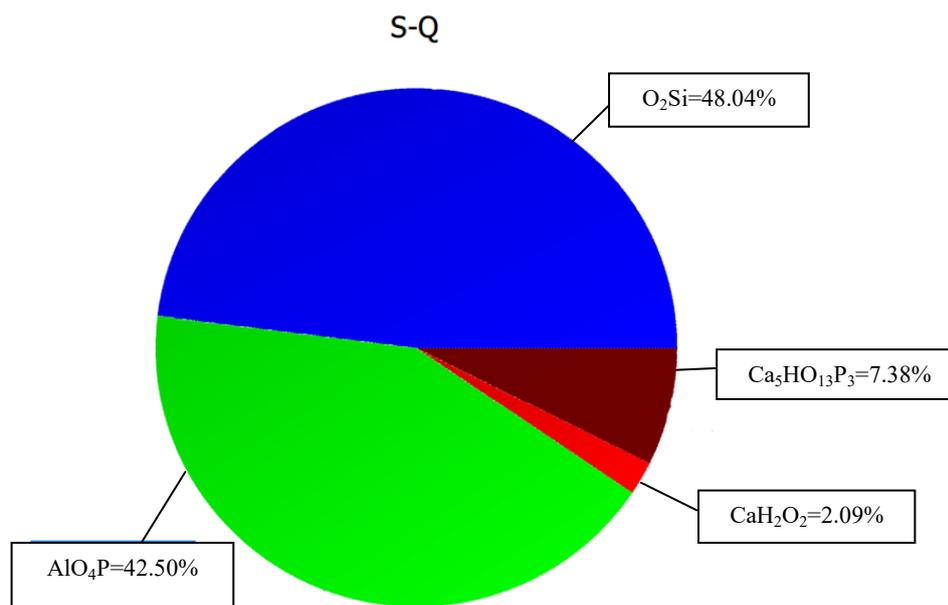


Рис. 2. Результаты исследования минералогического состава пеностеклокерамических микрогранул (иллюстрация авторов)

Fig 2. The results of the study of the mineralogical composition of foam glass ceramic microgranules (illustration by the author)

Физико-механические свойства исходных материалов и полученных композитных составов исследовались по стандартным методикам. Образцы подвергались испытанию на прочность. Для получения количественной характеристики, прочность образцов была измерена методом разрушения под прессом в соответствии с ГОСТ 58527-2019 «Материалы стеновые. Методы определения прочности при сжатии и изгибе».

Для определения физико-химических свойств синтезируемых композитов применялись стандартные методы исследования, описанные в ГОСТ Р 57921-2017 «Композиты полимерные». Образцы подвергались испытанию на морозостойкость

ускоренным методом с использованием 5%-го раствора хлорида натрия. Предварительно испытуемые образцы насыщались раствором, затем подвергались замораживанию на воздухе при температуре минус 18-20⁰С на протяжении 2,5 часов и последующему размораживанию в растворе хлорида натрия на протяжении 3,5 часов при температуре плюс 20⁰ С. После требуемого количества циклов замораживания и оттаивания образцы подвергались испытанию на сжатие. Оставшиеся образцы испытывались на водостойкость: насыщались водой, после чего подвергались испытанию на сжатие. С помощью коэффициента размягчения была оценена водостойкость полученного материала по ГОСТ 9128-2009 «Водостойкость при длительном водонасыщении» и ГОСТ 13905-2005 «Метод контроля водостойкости внутренней поверхности» [16].

3. Результаты и обсуждения

В табл. 2 представлены композиционные составы для реставрации белокаменной кладки.

Таблица 2

Составы для реставрации белокаменной кладки

Марка состава	Компоненты, масс %						
	Полуобожженный доломит (MgO*CaCO ₃)	Раствор бишофита	Каменная мука (SiO ₂)	Стеклофибра	Пластификатор (поликарбонат П-17)	K ₂ HPO ₄ (NH ₄) ₃ PO ₄	Пеностеклокерамические микрогранулы
R ₁	21,92	18,73	26,3	1,3	0,65	-	28,1
R ₂	20,84	20,05	24,89	1,24	0,62	5,62	26,74
R ₃	20,66	19,67	24,64	1,23	0,43	6,88	26,5
R ₄	21,02	18,06	25,14	1,25	0,62	6,95	26,96
R ₅	21,05	18,09	25,2	1,26	0,42	6,96	27,02

В табл. 3 и 4 представлены результаты исследования физико-механических свойств предлагаемых составов.

Таблица 3

Результаты исследования физических свойств состава

Марка состава	Наименование свойств				
	Коэффициент морозостойкости, K _{мрз} 60 циклов	Плотность, кг/м ³	Твердость по Моосу	Усадка, % по массе	Коэффициент теплопроводности, Вт/м*град. С
R ₁	0,82	1040	3-4	10	0,47
R ₂	0,85	1001,5	4-5	12	0,40
R ₃	0,80	983,7	3-4	2,3	0,45
R ₄	0,82	980	3-4	2,2	0,51
R ₅	0,80	1010	3-4	2,2	0,41

Таблица 4

Результаты исследования механических свойств состава

Марка состава	Наименование свойств					
	Пористость, %	Предел прочности образцов, МПа		Коэффициент размягчения, K_p	В/Т	Группа, соответствующая классу качества
		Изгиб	Сжатие			
R ₁	0,52	8,3	41,4	0,825	0,23	I
R ₂	0,50	6,5	34,5	0,812	0,3	I
R ₃	0,54	5,36	24,9	0,78	0,31	II
R ₄	0,50	4,54	33,2	0,83	0,28	I
R ₅	0,60	4,2	25,6	0,80	0,28	II

Все синтезируемые составы по своим физико-механическим свойствам превосходят природный известняк и могут быть рекомендованы для реконструкции и реставрации памятников архитектуры.

Результаты исследования микроструктуры белого камня представлены на рис. 3 и 4. На рис. 5, 6 представлена микроструктура разработанного докомпоновочного состава (РЭМ). Из рисунков видно, что все составы имеют родственную текстуру, что свидетельствует о возможности докомпоновки и реставрации.

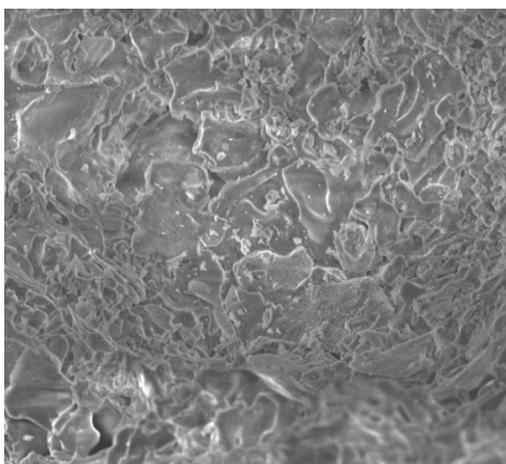


Рис. 3.РЭМ белого камня, разрешение 30 μm
(иллюстрация авторов)

Fig 3.SEM of the source material(illustration by the author)

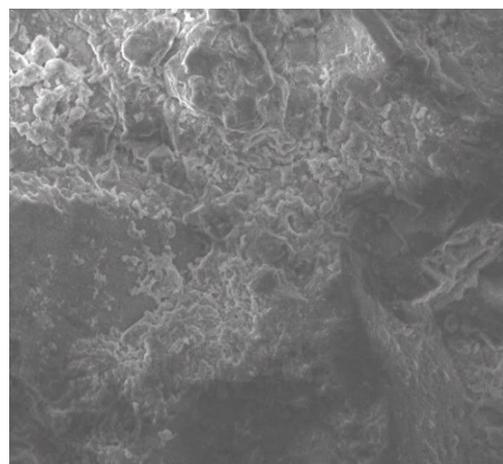


Рис. 4.РЭМ белого камня, разрешение 20 μm
(иллюстрация авторов)

Fig 4.SEM of the source material (illustration by the author)

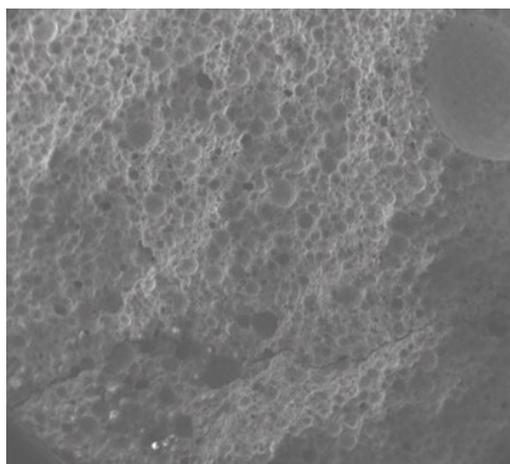


Рис. 5.РЭМ разработанного докомпоновочного составаR₁, разрешение 1 mm (иллюстрация авторов)

Fig 5.SEM of the developed precomposing composition (illustration by the author)

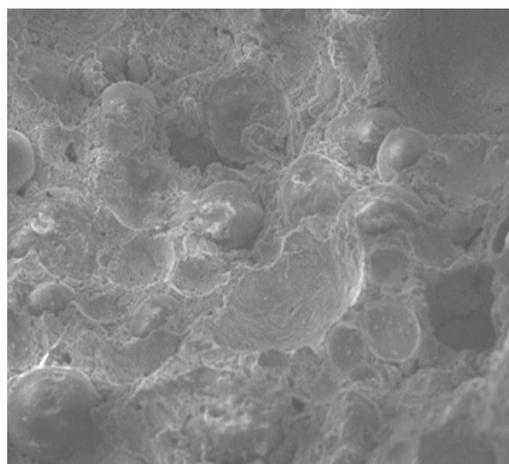


Рис. 6. РЭМ разработанного докомпоновочного составаR₁, разрешение 200 μm (иллюстрация авторов)

Fig 6.SEM of the developed precomposing composition (illustration by the author)

В табл. 5 представлена сравнительная характеристика физико-механических свойств исходного белого камня и предлагаемого реставрационного композита.

Таблица 5

Сравнительная характеристика физико-механических свойств исходного белого камня и предлагаемого реставрационного композита

Материалы	Наименование свойств				
	Предел прочности при сжатии, МПа	Твердость по Моосу	Коэфф. морозостойкости K _{мрз} 60 циклов	Коэфф. размягчения, Кр	Плотность, кг/см ³
Известняк (CaCO ₃)	15-18	1-2	0,6-0,75	0,7	1,9-2,1
Композиционные составы для реставрации	24,9-41,4	3-4	0,8-0,85	0,78-0,83	0,98-1,04

Анализ физико-механических свойств составов позволяет сделать вывод о том, что предлагаемый композит не уступает по своим физико-механическим свойствам реставрируемому материалу.

Работы по восстановлению лицевой кирпичной и белокаменной кладки можно проводить методом докомпоновки композиционными составами для реставрации и реконструкции (нанесение раствора на место дефекта с последующим приданием необходимой формы и фактуры поверхности) [16].

Технология восстановительных работ разработанными композиционными составами включает подготовку поверхности, приготовление докомпоновочного состава, его нанесение и уход за поверхностью.

Процесс подготовки поверхности включает следующие стадии:

1. Удаление продуктов разрушения;
2. Очистка поверхности образца жесткими щетками без выравнивания;
3. Обеспыливание области нанесения докомпоновочного состава;
4. Многократное промывание поверхности водой;
5. Увлажнение поверхности бишофитом путем распыления;

Для приготовления реставрационных составов, представленных в табл. 2, необходимо выполнить следующие операции:

1. Взвесить на технических весах все сухие компоненты смеси в нужных соотношениях и поместить в ёмкость для дальнейшего перемешивания;
2. Взвесить необходимое количество суперпластификатора П-17 и бишофита, тщательно перемешать смесь;
3. Вливать смесь бишофита с добавкой в сухую реставрационную смесь порционно в течение 10-15 минут, перемешивая до получения гомогенной смеси. Текстура смеси должна быть однородной, без комков. Возможно перемешивание вручную или в бетономешалке;
4. Готовый состав выгружают в промежуточную ёмкость, где он может храниться не более 2-х часов с момента приготовления, с учетом периодического перемешивания для сохранения однородности состава.

Нанесение докомпоновочного состава должно осуществляться в следующей технологической последовательности:

1. Докомпоновочный состав необходимо наносить мастерком или шпателем сразу на весь реставрируемый участок площадью 400-500 см²;
2. Первый слой наносят толщиной не более 0,5 см и торцеванием влажной кистью вдавливают в подложку, чем обеспечивают его сцепление с подложкой, после чего высушивают не менее 30-40 мин;
3. Последующие слои наносят толщиной не более чем 0,5 см, с последующей сушкой в течение 30-60 мин;
4. После нанесения всего раствора, придать реставрируемой поверхности нужную форму и фактуру путем обработки поверхности различными инструментами (торцевание кистью и т.д.);
5. Защитить реставрируемую поверхность укрывным материалом.

После нанесения докомпоновочного состава следует увлажнять поверхностный реставрируемый слой путем обрызгивания водой через 30- 60 минут в течение времени схватывания раствора. Реставрируемую поверхность следует оберегать в течение суток от непосредственного попадания дождя и в течение двух суток от солнечного излучения.

Главным нюансом при реставрационных работах является сокращения времени между обнажением поверхности и нанесением докомпоновочного состава. Если реставрируемый объект достаточно масштабный, то смесь стоит готовить отдельными порциями, в среднем на 2 часа работы. Во избежание снижения пластичности и однородности смеси, её следует периодически перемешивать в течение всего времени проведения докомпоновочных работ на объекте.

4. Заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны докомпоновочные составы для белого камня, не уступающие природным материалам по физико-механическим свойствам.
2. Результаты проведенных исследований показали, что при использовании отходов полубоженного доломита повышается на 16,6% механическая прочность и плотность материала.

Список литературы / References

1. А.М.Яблинчук, К.А.Лапунова. Современные средства реставрации природного камня., 2019.с.4 [А.М.Yablinchuk, К.А.Lapunova. Modern means of restoration of natural stone. Article,2019.p.4]
2. И.Л. Чулкова. Возможность использования сухих смесей для реставрации и реконструкции объектов старины из известняка на основе закона сродства структур. Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии//2013. с.66-71. [I.L. Chulkova. The possibility of using dry mixes for the restoration and reconstruction of ancient limestone objects based on the law of affinity of structures. Vestnik Sibirskoj gosudarstvennoj avtomobilno-dorozhnoi akademii// 2013. p.66-71].
3. А.В. Улыбин, Контроль влажности при обследовании каменных конструкций, Инженерно-строительный журнал, №7, 2013. 32-39 с. [A.V. Ulybin, Moisture control

- during the inspection of stone structures, *Inzhenerno-stroitelny zhurnal*, No. 7, 2013. 32-39 p.]
4. Шангина Н.Н. Особенности производства и применения сухих строительных смесей для памятников архитектуры. / Н.Н. Шангина // *Сухие строительные смеси*. – 2012. – №3 – с.35-38. [Shangina N.N. Features of production and application of dry building mixes for architectural monuments. / N.N. Shangina // *Dry building mixes*. - 2012. - No. 3 – p.35-38.]
 5. Сухаревич В. И. Влияние фунгицидов различной химической природы на физиолого-биохимические свойства микромицетов / В. И. Сухаревич, И. Л. Кузикова, Н. Г. Медведева // *Биотехнология*. - № 5. - 2005. 17 – 21с. [Sukharevich V. I., Kuzikova I. L., Medvedeva N. G. Influence of fungicides of various chemical nature on the physiological and biochemical properties of micromycetes // *Biotechnology*. - No. 5. - 2005. 17 - 21с.]
 6. Сухая строительная ремонтная смесь: пат. 2751180 Рос. Федерация № 20201332/13 ; заявл. 09.10.20 ; опубл. 12.07.21, Бюл. №20 [Dry building repair mixture: Pat. 2751180 Ros. Federation No. 20201332/13; dec. 10/09/20; publ. 07/12/21, Bull. #20]
 7. Е.А.Лунина. Реставрация и сохранение памятников архитектуры, 2021.7 с. Москва [Е.А. Lunina. Restoration and preservation of architectural monuments. Article, 2021.7 p. Moscow]
 8. Рахимова Н.Г. Свойства цементного камня с добавками глиниста // *Строительные материалы*.-№5., 2015, 17с. [Rakhimova N.G. Properties of cement stone with glinite additives//*Stroitelnye materialy*.-No.5., 2015, 17с.]
 9. Н.С.Кавер, В.П.Князева, О реставрации штукатурных растворов на памятниках архитектуры, 2020.3с. [N.S.Kaver, V.P.Knyazeva, On the restoration of plaster mortars on architectural monuments. Article, 2020.3s.]
 10. О. В. Франк-Каменецкая, Н. Ф. Лепешкина, В. М. Маругин, Д. Ю. Власов, А. А. Книзель. Опыт применения квалитметрической экспертизы для оценки состояния карбонатных пород и закономерностей их разрушения в городской среде//*Записки Горного института*.2005,129-131 с.[О. V. Frank-Кamenetskaya, N. F. Lepeshkina, V. M. Marugin, D. Y. Vlasov, A. A. Knizel. The experience of applying qualimetric expertise to assess the state of carbonate rocks and the patterns of their destruction in the urban environment//*Zapiski Gornogo instituta*.2005,129-131 p]
 11. Л.Ш. Сайфуллина, История и методика реставраций. Некоторые проблемы современной теории и практики реставраций, 2014. с. 8 Казань [L.Sh. Saifullina History and method so restorations. Some problems of modern theory and practice of restorations. Article, 2014.8 p. Kazan]
 12. В.В.Ефимов, Е.С. Щуров, Основные проблемы обследования объектов культурного наследия, 2022. 8 с. [V.V. Efimov, E.S. Shchurov, The main problems of surveying cultural heritage sites, 2022. 8 p.]
 13. Н.А. Макаров, С.В. Шполянский. Археология Владимиро-Суздальской земли: Материалы научного семинара, Москва, ИА РАН, 2015, №5. 288 с. [N.A. Makarov, S.V. Shpolyansky. Archeology of the Vladimir-Suzdal land: Proceedings of the scientific seminar, Moscow, IA RAS, 2015, No. 5. 288 p.]
 14. И.Н.Гарькин, Н.В. Агафонкина. Некоторые аспекты технологии проведения реставрации фасада на вновь выявленном объекте культурного наследия, 021. 10 с. [I.N. Garkin, N.V. Agafonkin. Some aspects of the technology for the restoration of the facade on the newly identified object of cultural heritage. Article, 2021. 10 p.]
 15. П.Д.Соловьева, Н.А. Новинская. Актуальность архитектурного развития малых городов России, 2022.5 с. Астрахань [P.D. Solovieva, N.A. Novinskaya. The relevance of the architectural development of small towns in Russia. Article, 2022.5 p. Astrakhan]
 16. Аль-Шаамири Абдул Кадер. Строительство и реконструкция зданий и сооружений с учетом природно-климатических факторов. *Инженерный вестник Дона*//*Статья*, 2017. 66-71 с. [Al Shamiri Abdul Qader. Construction and reconstruction of buildings and structures, taking into account natural and climatic factors. *Inzhenerny vestnik Dona*// Article, 2017. 66-71 p.]

Информация об авторах

Закревская Любовь Владимировна, кандидат технических наук, доцент, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир, Российская Федерация

Email: lvzak@mail.ru

Репина Елизавета Анатольевна, лаборант, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир, Российская Федерация

Email: elizavetarepina64@gmail.com

Information about the authors

Lyubov V. Zakrevskaya, candidate of Technical Sciences, Associate Professor Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletovs, Vladimir, Russian Federation

Email: lvzak@mail.ru

Elizaveta A. Repina, laboratory assistant, Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletovs, Vladimir, Russian Federation

Email: elizavetarepina64@gmail.com