

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТОРФЯНЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Докт. техн. наук МИСНИКОВ О. С.*

*Тверской государственной технической университет*

Метод гидрофобной модификации минеральных вяжущих материалов продуктами термо- и механохимической деструкции органического вещества торфа основан на водоотталкивающим воздействием вносимых в материал твердых компонентов, а также образовании на цементных частицах адсорбционных нанопленок, относящихся к битумным соединениям [1, 2]. У полученного таким методом в лабораторных условиях модельного цемента минеральные зерна покрыты сплошными изолирующими пленками. Их размер составляет 2,3–10,0 нм, что соответствует размеру асфальтовых комплексов и агрегатов битумных компонентов [3]. Толщина покрытия была также подтверждена расчетным методом [4]. За счет гидрофобизации минеральных частиц не происходит слипания сыпучего материала, и одновременно толщины нанесенных пленок достаточно для его изоляции от капельно-жидкой и, частично, парообразной влаги.

Несмотря на достаточно высокие эксплуатационные характеристики модельных гидрофобно-модифицированных цементов [5, 6], основным недостатком является высокая стоимость метода получения сплошных пленочных покрытий на минеральных частицах, связанная с изменением технологии цементного производства. Наиболее приемлемое решение этой проблемы – создание по разработанному принципу концентрированных органоминеральных и органических гидрофобных модификаторов, внесение которых возможно непосредственно в шаровую мельницу при помоле цементного клинкера. Кроме непосредственного влияния твердых компонентов на минеральные зерна цемента в ходе совместного измельчения гид-

рофобной добавки и цементного клинкера, ожидается протекание дополнительного процесса механохимического нанесения битумных пленок [7]. Сплошные покрытия таким методом обеспечить достаточно проблематично, но возможно создание дискретных пленочных образований на цементных частицах, которые позволят изолировать их от воздействия капельно-жидкой и парообразной влаги.

Для проведения исследований в лабораторных условиях<sup>1</sup> был смоделирован процесс промышленного производства портландцемента. Для получения контрольного образца (цемент № 1) использовали цементный клинкер (Белгородская область) и гипсовый камень в концентрациях 95 и 5 % соответственно, которые в процессе совместного помола в шаровой мельнице измельчали до удельной поверхности  $(340 \pm 10) \text{ м}^2/\text{кг}$ . При получении экспериментальных образцов цементов дополнительно использовали органоминеральный гидрофобно-модифицирующий концентрат (цемент № 2) и органическую добавку (цемент № 3). При их внесении содержание минеральных вяжущих ингредиентов в модифицированных цементах снижалось на 2 и 3 % соответственно. Таким образом, часть минеральных компонентов замещалась органическими модифицирующими веществами.

Анализ элементного состава полученных минеральных вяжущих проводили на приставке рентгеноспектрального рентгеновского анализа OXFORD INSTRUMENTS к растровому электронному микроскопу Carl Zeiss SUPRA-50-VP.

<sup>1</sup> Эксперименты проводили в аккредитованной лаборатории ООО «Метрологический центр РОСНАНО».

Для определения элементного состава исследуемые порошки компактировали. В результате проведенных исследований был определен элементный состав цементов (табл. 1).

Анализ данных показывает, что основное отличие модифицированных цементов состоит в увеличенном содержании углерода, который входит в состав твердых и жидких компонентов добавки.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1), основной фазой во всех трех образцах цемента является сложный оксид-силикат кальция-магния-алюминия с моноклинной структурой ( $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ). Помимо этого, в состав образцов входят гипс ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), а также гуанидин сульфат гексагидрат алюминия ( $(\text{CN}_3\text{H}_6)(\text{AlSO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). В образцах различается лишь соотношение между количеством указанных фаз. В образцах цемента № 2 и № 3 дополнительно обнаружено присутствие гидроксофосфата алюминия ( $\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ ).

Состав образцов цемента по данным рентгеноспектрального рентгеновского микроанализа

Элемент	Содержание элементов (атомные проценты)		
	Цемент № 1	Цемент № 2	Цемент № 3
C	4,20 ± 0,50	10,90 ± 0,50	11,00 ± 0,40
O	61,50 ± 0,30	58,10 ± 0,30	55,80 ± 0,30
Mg	0,46 ± 0,05	0,32 ± 0,05	0,26 ± 0,05
Al	1,52 ± 0,03	1,04 ± 0,03	1,31 ± 0,03
Si	7,40 ± 0,10	6,70 ± 0,10	6,00 ± 0,10
S	0,85 ± 0,03	0,50 ± 0,03	0,92 ± 0,03
K	0,51 ± 0,02		0,14 ± 0,02
Ca	22,70 ± 0,10	21,30 ± 0,10	23,10 ± 0,10
Fe	0,90 ± 0,10	1,00 ± 0,10	1,40 ± 0,10
Na		0,22 ± 0,02	

Таблица 1

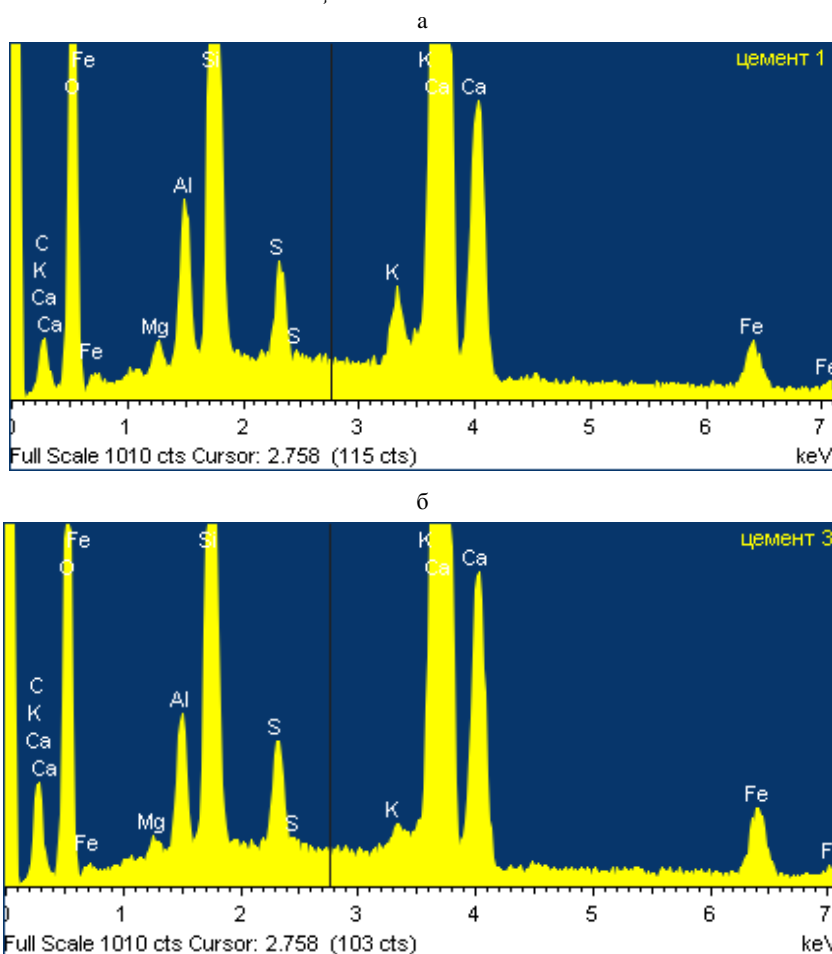


Рис. 1. Спектры характеристического рентгеновского излучения образцов цемента № 1 (а) и № 3 (б)

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе JEOL JEM-100СХП. Образцы готовили путем нанесения частиц порошка на аморфную углеродную пленку, выполняющую роль подложки, а также проводящего материала для стока электрического заряда с поверхности образца. Значения межплоскостных расстояний, определенных по картине электронной дифракции для исследованных образцов, приведены в табл. 2.

При детальном анализе контрольного цемента хорошо заметно, что размер частиц вяжущего основной фракции варьируется в диапазоне от одного до нескольких микрон. В соответствии с данными электронной дифракции установлено, что во всех образцах также присутствует мелкая фракция частиц цемента с размером в несколько сотен нанометров (рис. 2, 3). При этом в моди-

фицированных образцах (рис. 3) дополнительно обнаружено наличие островков с отличной от основного материала морфологией, имеющих размеры от 50 до 300 нм.

По всей видимости, данные островки представляют собой скопления частиц мелкой фракции органической добавки. При внесении добавки в минеральное вяжущее первичная стадия модифицирования образцов происходит посредством связывания таких островков с микронными частицами цемента. вполне вероятно, что данный механизм позволяет изолировать дисперсный материал от воздействия капельно-жидкой влаги. Однако принятая гипотеза не объясняет защиту его от парообразной влаги, так как размер незащищенной поверхности частиц на два порядка больше размера молекул воды [8, 9].

Таблица 2

Межплоскостные расстояния в контрольном и модифицированных образцах цементов

№ образца	Межплоскостные расстояния $d$ [Å]														
Цемент № 1	3,07	2,60	1,90	1,77	1,67	1,54	1,46	1,30	1,13	1,05	1,01	0,95	0,89	0,84	0,80
Цемент № 2	2,60	2,25	1,89	1,59	1,35	1,29	1,13	1,00	0,91						
Цемент № 3	2,58	2,23	2,01	1,80	1,58	1,34	1,28	1,12	0,99	0,91					

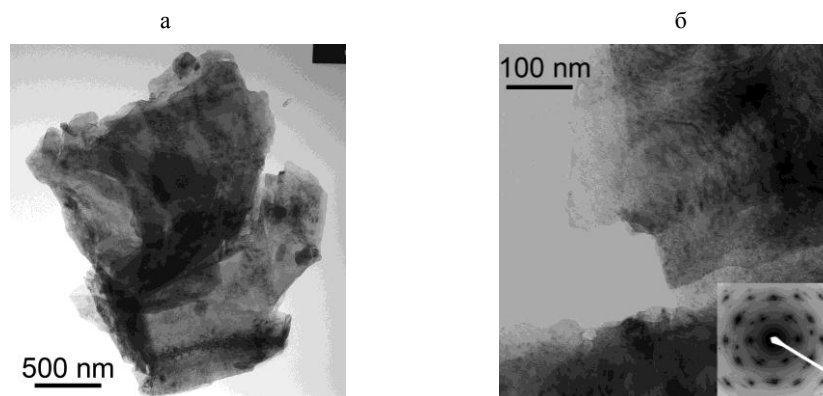


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частицы контрольного цемента при разном увеличении

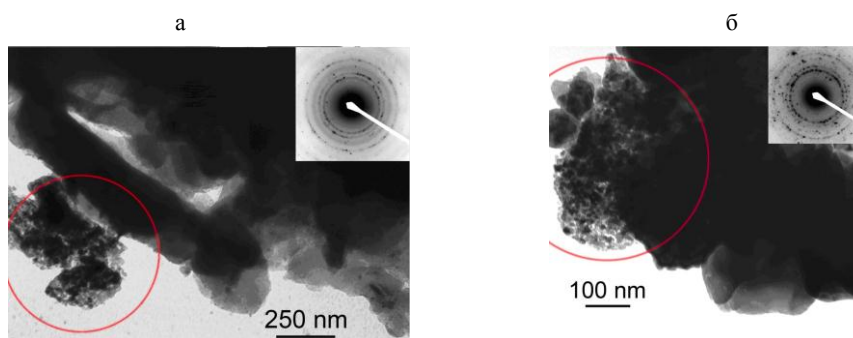


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения частиц цементов, обработанных: а – органоминеральной, б – органической модифицирующими добавками

Определение функциональных свойств контрольного и модифицированных образцов цемента сразу после помола, а также после аспирации воздухом с относительной влажностью 95–98 % в течение 7 сут. позволило оценить эффективность их изоляции по разработанному методу с учетом реальных технологических процессов, используемых в производстве (табл. 3). Для определения свойств вяжущих использовали действующие в настоящее время нормативные документы (ГОСТ 10178, ГОСТ 31108 и др.).

При анализе экспериментальных данных (табл. 3) установлено, что внесение гидрофобно-модифицирующих компонентов приводит к существенным изменениям функциональных свойств. Прежде всего, наблюдается увеличение прочности экспериментальных цементов в возрасте 7 и 28 сут. Это заметно при определении прочности на сжатие до аспирации влажным воздухом – 12–27 % (7 сут.) и 9–14 % (28 сут.). Но особенно ярко это выражается после моделирования длительного срока хранения цементов в условиях высокой относительной влажности воздуха (аспирации влажным воздухом). При этом увеличение прочностных свойств проявляется и при малых (2 сут.) сроках твердения. Прочность увеличивается при

испытаниях на изгиб: на 38–75 % (2 сут.); 25–71 % (7 сут.); 11–23 % (28 сут.) и на сжатие: 18–53 % (2 сут.); 21–68 % (7 сут.); 23–38 % (28 сут.). Но, что особенно важно, такая обработка позволяет достаточно надежно изолировать вяжущее от воздействия парообразной влаги и сохранить его начальные свойства (табл. 3). Увеличение прочности цементов до аспирации можно объяснить положительным влиянием модифицирующих добавок на интенсификацию процесса помола цементного клинкера, что следует из экспериментальных данных (табл. 3). Остаток частиц на сите с ячейкой 90 мкм в модифицированных цементах снижается на 29–41 % до аспирации и на 34–36 % – после аспирации.

Гидрофобные компоненты, находящиеся в цементной смеси, даже при механическом перемешивании раствора препятствуют проникновению воды к частицам минерального вяжущего и тем самым затрудняют протекание процессов гидратации. Это сказывается на увеличении сроков начала и конца схватывания. Однако в большинстве случаев они соответствуют требованиям ГОСТ 31108 (начало схватывания), хотя могут их превышать (конец схватывания, цемент № 3).

Таблица 3

Результаты определения функциональных свойств цементов

№ п/п	Измеряемый показатель	Номер пробы цемента					
		до аспирации			после аспирации		
		1	2	3	1	2	3
1	Остаток на сите № 009, %	14,9	10,7	8,8	14,8	9,8	9,5
2	Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	3010,0	2950,0	2940,0	2950,0	2880,0	2920,0
3	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	336,0	336,0	334,0	331,0	332,0	320,0
4	Нормальная густота, %	24,0	30,0	33,0	28,0	31,0	33,0
5	Начало схватывания, ч	2,5	2,5	2,5	3,5	4,0	8,0
6	Конец схватывания, ч	4,5	8,5	13,5	5,5	8,5	13,5
7	Прочность при изгибе, 2 сут.	3,4	3,4	3,3	0,8	1,1	1,4
8	Прочность при изгибе, 7 сут.	5,8	6,5	6,1	2,4	3,0	4,1
9	Прочность при изгибе, 28 сут.	7,6	7,5	7,4	5,7	6,3	7,0
10	Прочность на сжатие, 2 сут.	13,3	13,7	13,5	3,4	4,0	5,2
11	Прочность на сжатие, 7 сут.	26,4	29,6	33,6	10,6	12,8	17,8

12	Прочность на сжатие, 28 сут.	37,3	42,7	40,6	26,0	32,0	36,0
----	------------------------------	------	------	------	------	------	------

Таким образом, разработанный метод гидрофобизации защищает материал не только от воздействия капельно-жидкой влаги, но и частично от водяного пара. При этом наиболее вероятным механизмом защиты частиц гидрофобно-модифицированного цемента является процесс образования дискретных пленочных покрытий при обработке цемента жидкими компонентами гидрофобно-модифицирующей добавки. При таком механизме парообразная влага попадает на поверхность слоя гидрофобно-модифицированного цемента и частично проникает к зернам минерального вяжущего материала (рис. 4). Затем на поверхности слоя происходят ее конденсация и образование пленки капельно-жидкой влаги толщиной около 1–2 мм (рис. 5). Тонкий слой сконденсированной жидкой влаги не проникает в глубь слоя цемента за счет поверхностного гидрофобного эффекта и является своеобразным защитным экраном от парообразной влаги, находящейся в атмосфере.

Эта гипотеза косвенно подтверждается кинетикой механизма набора прочности модифицированных цементов (табл. 3, строки 7–12). На ранних сроках твердения наблюдается замедленный набор прочности цементов после принудительной обработки их паром. Это свидетельствует о том, что небольшая часть цемента гидратировала при хранении и потеряла свою активность. Но эта потеря прочности компенсируется при твердении хорошо сохранившейся бóльшей части вяжущего.

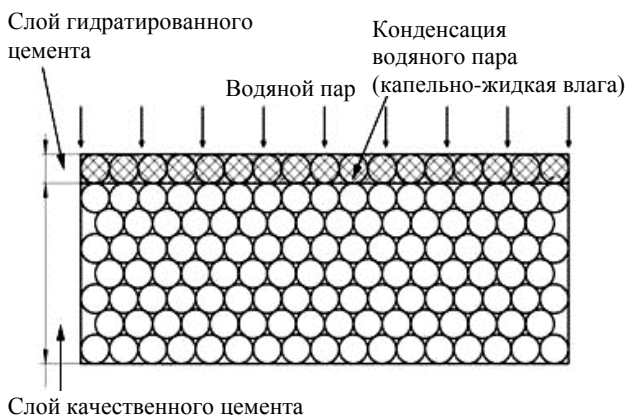


Рис. 4. Схема механизма защиты слоя гидрофобного цемента от водяного пара

Анализ снимков контрольных частиц модельного портландцемента, сделанных при помощи растрового электронного микроскопа JSM-7001F с катодом Шоттки (термополевая эмиссия) до и после модификации добавкой, полученной на основе верхового торфа, также позволяет обнаружить качественные изменения их поверхности после обработки [10], связанные, прежде всего, с увеличением содержания углерода.

Для оценки природы взаимодействий пленочных покрытий с минеральной составляющей была проведена серия экспериментов с использованием инфракрасной спектроскопии. Исследования проводили при комнатной температуре в диапазоне от 400 до 5000  $\text{см}^{-1}$  с использованием ИК Фурье-спектрометра Bruker IFS 113v со спектральным разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ . В экспериментах измеряли спектры пропускания и диффузного отражения ИК-излучения. Для измерения спектров пропускания тонкий слой цемента наносили на подложку KBr, а для измерения спектров диффузного отражения массивный объем порошка цемента насыпали в специальную чашку, которая помещалась в приставку диффузного отражения. Измеряли свет, рассеянный порошком в широком диапазоне углов распространения световых пучков. В обоих методиках измерения выполняли в вакуумированном спектрометре для устранения влияния паров воды и углекислого газа окружающей атмосферы.



Рис. 5. Конденсация водяного пара при хранении гидрофобно-модифицированного цемента в условиях 100%-й влажности воздуха

Во всех спектрах отчетливо наблюдаются линии поглощения в области ниже  $1800\text{ см}^{-1}$  (рис. 6). Несмотря на то что количество модификатора в образце № 2 составляет 10 %, в спектре практически все его линии поглощения имеют такое же спектральное положение и форму, как и в спектре контрольного образца. Идентичные линии наблюдаются и в модифицированном образце для большинства линий не наблюдается изменения структуры спектров в результате модифицирования.

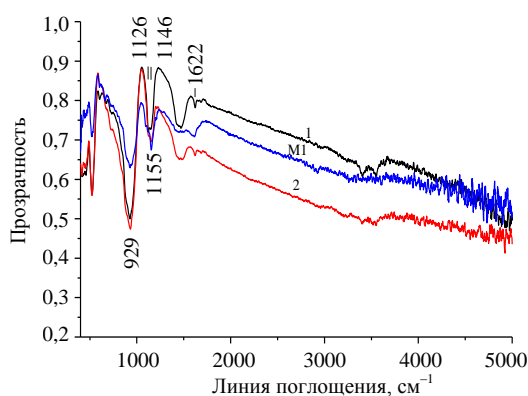


Рис. 6. ИК-спектры пропускания образцов на подложке КВг: 1 – контрольный образец цемента № 1, без модификатора; 2 – образец цемента № 2, с модификатором типа 1; M1 – органоминеральная модифицирующая добавка, тип 1

Основные отличия наблюдаются в области линий поглощения  $1622$  и  $1130\text{ см}^{-1}$ . В модификаторе линия поглощения вблизи  $1622\text{ см}^{-1}$  – очень широкая в отличие от узких линий  $1622\text{ см}^{-1}$  в контрольном и модифицированном образцах. Возможно, это связано с тем, что поглощение модификатора в этой области невелико. Заметные изменения наблюдаются в области колебаний связей Si–O. В контрольном образце соответствующая им линия поглощения состоит из двух слабо разрешенных линий  $1126$  и  $1146\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о двух разных локальных конфигурациях связей Si–O<sub>x</sub>. Наблюдаются интенсивная линия поглощения  $1155\text{ см}^{-1}$  и два плеча при  $1119$  и  $1097\text{ см}^{-1}$ . В спектре модифицированного образца доминирует линия  $1151\text{ см}^{-1}$  и присутствует плечо при  $1126\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в спектрах контрольного образца, модификатора и модифицированного образца наблю-

даются пары колебательных мод при  $1126$  и  $1146\text{ см}^{-1}$ ,  $1119$  и  $1155\text{ см}^{-1}$ ,  $1126$  и  $1151\text{ см}^{-1}$  соответственно. Однако обнаружить это удается только при анализе спектров диффузного отражения в увеличенном масштабе по оси абсцисс (в статье не приведено). Такое различие в спектральных положениях объясняется суммированием спектра исходного образца со спектром модификатора.

Спектры тех же образцов, что и на рис. 6, но измеренные методом диффузного отражения, представлены на рис. 7. По своей сути, спектр диффузного отражения является спектром пропускания, но более чувствительным по сравнению с примененным выше методом пропускания в области волновых чисел  $\nu > 1300\text{ см}^{-1}$ . В спектре контрольного образца отчетливо наблюдаются интенсивные линии O–H-колебаний  $3407$  и  $3554\text{ см}^{-1}$ .

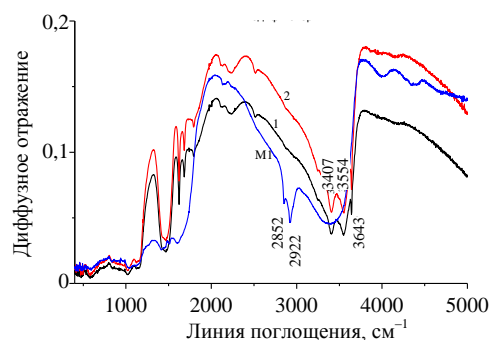


Рис. 7. ИК-спектры диффузного отражения образцов: 1 – контрольный образец цемента № 1, без модификатора; 2 – образец цемента № 2, с модификатором типа 1; M1 – органоминеральная модифицирующая добавка, тип 1

В спектре органоминерального модификатора имеется широкая линия поглощения  $3400\text{ см}^{-1}$ , характерная для O–H-колебаний воды, и линии поглощения C–H-колебаний  $2852$  и  $2922\text{ см}^{-1}$ . На спектре модифицированного образца (рис. 7, спектр 2) хорошо заметно, что линии C–H- и O–H-колебаний модификатора не проявляются, а именно: отсутствуют C–H-колебания и соотношение интенсивностей линий  $3407$  и  $3554\text{ см}^{-1}$  остается таким же, как в контрольном образце. При наличии заметного количества OH-групп модификатора интенсивность линии  $3407\text{ см}^{-1}$  в модифицированном образце должна быть больше значения  $3554\text{ см}^{-1}$ .

Спектры пропускания образцов на подложке KBr представлены на рис. 8. В цементе № 3 заметные изменения по сравнению с контрольным образцом наблюдаются только в области колебаний связей Si–O. В спектре органического модификатора подобные линии не наблюдаются, а имеются лишь слабые линии 1157 и 1267  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивная линия поглощения модификатора 1034  $\text{см}^{-1}$  не наблюдается в спектре модифицированного образца.

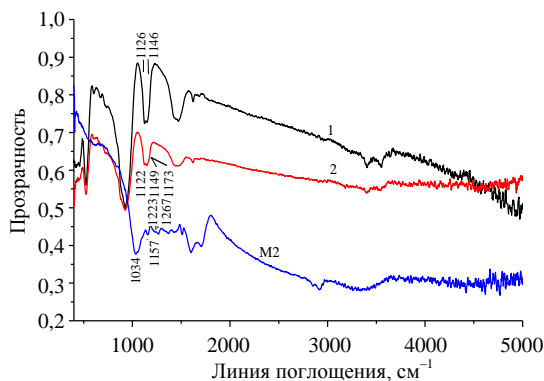


Рис. 8. ИК-спектры пропускания образцов на подложке KBr: 1 – контрольный образец цемента № 1, без модификатора; 2 – образец цемента № 3, с модификатором типа 2; M2 – органоминеральная модифицирующая добавка, тип 2

Спектры образцов, соответствующих рис. 8, но измеренные методом диффузного отражения, представлены на рис. 9. В отличие от предшествующих данных (рис. 7) в спектре модифицированного образца отчетливо видны линии C–H-колебаний 2854 и 2924  $\text{см}^{-1}$ . Кроме этого, соотношение интенсивности линий поглощения 3407 и 3554  $\text{см}^{-1}$  в модифицированном образце меняется на противоположное по сравнению с контрольным, что можно объяснить вкладом широкой линии поглощения O–H-колебаний (3400  $\text{см}^{-1}$ ) органического модификатора в спектр модифицированного образца. Отмечается также присутствие C–H-колебаний в модифицированном образце.

Обобщая результаты экспериментов, необходимо отметить, что в процессе обработки цемента гидрофобно-модифицирующими добавками наблюдаются изменения спектров в области C–H- (около 2900  $\text{см}^{-1}$ ) и O–H-колебаний (около 3500  $\text{см}^{-1}$ ). В случае органоминеральной добавки присутствующие в модификаторе линии 2852 и 2922  $\text{см}^{-1}$  не проявляются в спектре

модифицированного ею образца (цемент № 2), в отличие от спектра цемента с добавкой органического модификатора (цемент № 3). Вероятнее всего, это связано с меньшим количеством органического вещества в концентрате (в пересчете на конечную массу модифицируемого цемента – 2 %) или с проявлением более интересного, не наблюдаемого ранее эффекта, а именно – разрушения C–H-связей в результате механохимического воздействия при совместном помолу органоминерального модификатора с цементным клинкером и гипсом. Частично эту гипотезу подтверждает отсутствие в органоминеральном модификаторе линии 1034  $\text{см}^{-1}$ , которая приписывается колебаниям C–OH и отчетливо проявляется в органическом модификаторе (сравнить рис. 6 с рис. 8). Важным результатом является то, что структура линий O–H-колебаний цемента (около 3500  $\text{см}^{-1}$ ) радикально отличается от таковой в воде и в модификаторах. По-видимому, в этом случае OH-комплексы встроены в кристаллическую решетку как контрольного образца, так и модифицированных образцов цемента.

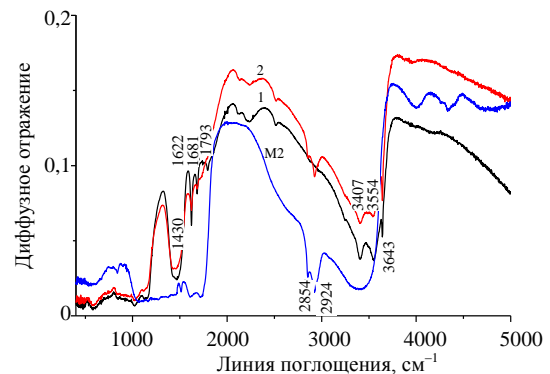


Рис. 9. ИК-спектры диффузного отражения образцов: 1 – контрольный образец цемента № 1, без модификатора; 2 – образец цемента № 3, с модификатором типа 2; M2 – органоминеральная модифицирующая добавка, тип 2

## ВЫВОДЫ

1. Подтверждена применимость метода гидрофобной модификации цемента при его промышленном производстве. При хранении во влажных условиях образец гидрофобно-модифицированного цемента практически полностью сохранил свои свойства, в то время как в контрольном цементе прочность в возрасте

28 сут. снизилась на 30 %. Изоляция гидрофильных частиц гидрофобно-модифицированных цементов от капельно-жидкой влаги происходит посредством связывания твердых частиц модификатора размером от нескольких десятков до сотен нанометров с микронными частицами цемента. Наиболее вероятным механизмом защиты частиц гидрофобно-модифицированного цемента от действия парообразной влаги являются процессы, происходящие на наноуровне при обработке контрольного цемента жидкими компонентами гидрофобно-модифицирующей добавки.

2. Взаимодействие между дисперсной фазой цемента и молекулами органической добавки осуществляется путем образования водородных связей поверхностных силанольных групп (Si–OH) частиц цемента с кислородсодержащими группами добавки (C–OH, C = O), например SiOH ... O(H)C, COH ... O(H)Si, SiOH ... O = C. Дисперсионное неспецифическое (Ван-дер-Ваальсовое) взаимодействие, по-видимому, также вносит определенный (но незначительный) вклад в энергию адгезии системы «цемент – добавка».

3. Ковалентных связей при адсорбции молекул добавки на поверхности дисперсной фазы цемента не образуется (такими связями, например, могли бы быть Si–O–C-связи или координационные связи с атомами алюминия Al←O(H)C). Это подтверждает отсутствие каких-либо новых линий в ИК- и КР-спектрах модифицированных цементов по сравнению со спектрами входящих в их состав компонентов. Этот факт свидетельствует о том, что при использовании модифицированных цементов по прямому назначению (приготовление вяжущих строительных растворов) при механическом воздействии на них (перемешивание) частицы и дискретные пленочные покрытия добавки достаточно легко удаляются с поверхности частиц минеральных вяжущих компонентов,

обеспечивая тем самым их нормальную гидратацию и твердение раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мисников, О. С. Физико-химические основы гидрофобизации минеральных вяжущих материалов добавками из торфяного сырья / О. С. Мисников // Теоретические основы химической технологии. – 2006. – Т. 40, № 4. – С. 455–464.
2. Гидрофобизация сухих строительных смесей добавками из органических биогенных материалов / О. С. Мисников [и др.] // Строительные материалы. – 2004. – № 10. – С. 2–4.
3. Физико-химические основы технологии торфяного производства / И. И. Лиштван [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 232 с.
4. Мисников, О. С. Перспективные направления научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в Восточно-Европейском институте торфяного дела / О. С. Мисников // Сборник материалов Всерос. торфяного форума. – Тверь: Тверской ИнноЦентр, 2011. – С. 246–255.
5. Хигерович, М. И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1979. – 125 с.
6. Гидрофобизация / А. А. Пашенко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1973. – 240 с.
7. Мисников, О. С. Применение современных высокотехнологичных методов исследования при изучении свойств модифицированных цементов / О. С. Мисников, Е. Ю. Черткова // Вестник ТвГТУ. Сер.: Химия. – 2011. – № 29. – С. 131–138.
8. Шукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Высш. шк., 1992. – 414 с.
9. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
10. Мисников, О. С. Гидрофобизация минеральных дисперсных материалов добавками на основе торфа / О. С. Мисников, А. Е. Тимофеев, Е. Ю. Черткова // Труды Инсторфа: научный журнал. – Тверь: ТвГТУ. – 2011. – № 2 (55). – С. 15–33.

Поступила 26.02.2013