

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

**В.Е. Еремяшев¹, А.А. Осипов¹, Г.Г. Кориневская^{1,2},
Д.Е. Живулин³✉, И.В. Блинов¹**

¹ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии
УрО Российской академии наук, г. Миасс, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, г. Миасс, Россия

³ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

✉ zhivulinde@susu.ru

Аннотация. В рамках направления развития способов безопасной иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов выполнены синтез и исследование структуры Na-Cs и Na-Rb алюмоборосиликатных модельных стекол с добавками кальция, стронция и бария при фиксированном соотношении доли катионов-модификаторов и катионов-сеткообразователей. Методами колебательной спектроскопии установлено высокая степень полимеризации и значительное подобие анионной структуры всех синтезированных стекол. Показано, что при увеличении доли крупных щелочных катионов в общем содержании катионов-модификаторов происходит изменение распределения модифицирующих катионов между силикатными и боратными структурными единицами. Наблюдаемая высокая структурная однородность и подобие анионной структуры при различном сочетании и содержании щелочных и щелочноземельных катионов указывает на перспективность использования стекол данных составов в качестве стеклянной фритты при синтезе боросиликатных матричных материалов для захоронения высокоактивных радиоактивных отходов.

Ключевые слова: ВАО, иммобилизация, боросиликатные матричные материалы, колебательная спектроскопия, структура

Благодарности. Синтез, подготовка образцов и исследование выбранными методами и обработка результатов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20024.

Для цитирования: Спектроскопическое исследование модельных матричных боросиликатных стекол / В.Е. Еремяшев, А.А. Осипов, Г.Г. Кориневская и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 144–151. DOI: 10.14529/chem240309

Original article
DOI: 10.14529/chem240309

SPECTROSCOPIC STUDY OF MODEL MATRIX BOROSILICATE GLASSES

V.E. Eremyashev¹, A.A. Osipov¹, G.G. Korinevskaya^{1,2}, D.E. Zhivulin³✉, I.V. Blinov¹

¹ South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch
of the Russian Academy of Sciences, Russia

² South Ural State University, Miass Branch, Miass, Russia

³ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ zhivulinde@susu.ru

Abstract. Synthesis and further study of the structure and various properties of the model Na-Cs and Na-Rb aluminoborosilicate glasses with calcium, strontium, and barium addition have been carried out at fixed ratio of modifying and network-forming cations as part of research in the safe

immobilization of high-level radioactive waste. Vibrational spectroscopy techniques have been used to establish the high degree of polymerization and noticeable structural similarity of all synthesized glasses. It has been shown that increasing fraction of large cations in the total content of modifying cations leads to changes in distribution of modifying cations between silicate and borate structural units. The observed structural homogeneity, as well as the similarity of anionic structure, at different content and various combinations of alkali and alkaline-earth cations points at promising application of the glasses with such content as a basis for synthesis of borosilicate matrix materials for high-level radioactive waste disposal.

Keywords: high-level waste, immobilization, borosilicate matrix materials, vibrational spectroscopy, structure

Acknowledgments. Synthesis, preparation of samples, research using selected methods and processing of results were supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-23-20024.

For citation: Eremyashev V.E., Osipov A.A., Korinevskaya G.G., Zhivulin D.E., Blinov I.V. Spectroscopic study of model matrix borosilicate glasses. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):144–151. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240309

Введение

Высокоактивные радиоактивные отходы (ВАО) в зависимости от их источника и процесса подготовки к захоронению характеризуются существенным разнообразием основных химических компонентов, концентрация которых может варьироваться в достаточно широких диапазонах даже в рамках одной группы однотипных ВАО [1–4]. Вариации химического состава ВАО оказывают влияние на основные физико-химические свойства матричных материалов и их стабильность при длительном хранении. Данный эффект частично уменьшается за счет усреднения состава материалов при плавлении в установках большого объема и может быть обнаружен только при сравнении материалов, полученных с большим временным разрывом или из разных партий ВАО. Поэтому для уменьшения неоднородности получаемых стекломатериалов с ВАО необходимо определить влияние колебания химического состава ВАО на структуру и физико-химические свойства синтезированных матричных материалов.

При планировании массового перехода на новые типы боросиликатных матриц важным моментом является подбор и сравнение нескольких принципиально различных вариантов их состава и структуры. Это обеспечит объективный характер правильного выбора наиболее оптимального варианта и расширит представления о возможностях варьирования их состава под изменение состава и источника ВАО. По нашему мнению, наиболее привлекательным способом повышения эффективности применения боросиликатных матричных материалов для иммобилизации ВАО методом стеклования является получение сложных стеклосодержащих материалов с высоким содержанием радиоактивных изотопов (Cs, Sr, Ba) в качестве катионов, модифицирующих структуру стекла.

С этой целью и в продолжении ранее начатой нами серии экспериментов по изучению взаимосвязи состава и физико-химических свойств боросиликатных стекол с несколькими видами щелочных (M^+) и щелочноземельных (M^{2+}) катионов [5] было выполнено исследование структурных особенностей двух новых серий модельных матричных материалов (стекол) многокомпонентной системы $Na_2O-Cs_2O/Rb_2O-SrO/BaO/CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ с постоянным отношением суммарного содержания типичных оксидов-модификаторов к суммарному содержанию стеклообразующих оксидов ($\{M_2O + MO\}/\{Al_2O_3 + B_2O_3 + SiO_2\} = 0,333$) и варьруемой концентрацией отдельных щелочных и щелочноземельных оксидов. Эта система была выбрана и исследована нами как перспективный кандидат в базовые системы с высокими иммобилизующими свойствами, аналогично исследованиям хорошо зарекомендовавших себя International Simple Glass (ISG и ISG-2, [6, 7]).

Методика эксперимента

В данном исследовании в рамках выбранной многокомпонентной алюмоборосиликатной системы, предлагаемой для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов, был подготовлен набор образцов модельных матричных материалов. Планируемый и полученный состав синтезированных стекол (в мол. %) и их условные обозначения указаны в таблице. Синтез образ-

цов был выполнен по ранее использованной в предыдущих наших работах [8–11] методике быстрого охлаждения расплава. Исходные смеси с заданным соотношением оксидных компонентов готовились из реактивов SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂CO₃, Cs₂CO₃ и Rb₂CO₃ квалификации «ос. ч.» и CaO, BaO и SrO квалификации «х. ч.». После измельчения и тщательного перемешивания смеси помещались в платиновые тигли с платиновыми крышками и сплавлялись при температурах 1000–1200 °С. После выдержки в течение 60 минут при максимальной температуре 1250 °С гомогенный расплав отливался на массивную металлическую плиту и охлаждался до комнатной температуры. Синтезированные образцы боросиликатных материалов были представлены прозрачными и макроскопически однородными отливками неправильной формы.

Условные обозначения и составы (синтез/анализ) синтезированных стекол

Образец	Состав планируемый/полученный, мол. %					
	NC-серия					
	Na ₂ O	Cs ₂ O	MO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
N20C5	20/20,34	5/2,07	–	5/5,91	20/18,57	50/53,11
N15C10	15/15,28	10/6,95	–	5/5,75	20/18,90	50/53,12
N15C5C5	15/14,52	5/2,55	5/5,78(CaO)	5/5,88	20/17,85	50/53,42
N10C10C5	10/10,81	10/4,60	5/5,89(CaO)	5/6,08	20/15,42	50/57,20
N15C5S5	15/15,67	5/1,90	5/4,77(SrO)	5/5,75	20/18,11	50/53,80
N10C10S5	10/10,76	10/5,66	5/4,87(SrO)	5/5,34	20/20,74	50/52,63
N15C5B5	15/13,30	5/2,07	5/6,05(BaO)	5/6,11	20/19,26	50/53,21
N10C10B5	10/10,05	10/3,68	5/6,49(BaO)	5/6,36	20/16,11	50/57,31
	NR-серия					
	Na ₂ O	Rb ₂ O	MO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
N20R5	20/20,35	5/3,70	–	5/5,93	20/15,82	50/54,20
N15R10	15/15,70	10/6,99	–	5/6,29	20/14,98	50/56,67
N15R5C5	15/15,15	5/5,79	5/5,06(CaO)	5/5,68	20/17,76	50/50,56
N10R10C5	10/10,43	10/8,93	5/4,56(CaO)	5/6,04	20/17,93	50/52,11
N15R5S5	15/14,55	5/3,56	5/5,51(SrO)	5/5,91	20/17,80	50/52,67
N10R10S5	10/11,61	10/7,00	5/4,91(SrO)	5/6,09	20/15,80	50/54,59
N15R5B5	15/15,36	5/4,28	5/5,64(BaO)	5/5,64	20/18,72	50/50,36
N10R10B5	10/10,57	10/8,07	5/5,80(BaO)	5/6,39	20/16,64	50/52,53

Для установления состояния и текстурных особенностей синтезированных образцов было выполнено исследование поверхности их отполированных срезов методами электронной микроскопии на сканирующих электронных микроскопах Tescan Vega3 sbu и JEOL JSM7001F. Были получены электронные изображения данных поверхностей во вторичных и отраженных электронах с увеличением от 50х до 5000х.

Определение химического состава синтезированных образцов и подтверждение их химической однородности было выполнено методами микрозондового рентгеноспектрального микроанализа с помощью приставки ЭДС Oxford Instruments X-act (ускоряющее напряжение 20 кВ, время набора спектра 120 с). Методом наложения трех растровых кадров были получены карты распределения характеристического излучения. Это позволило составить карты распределения химических элементов по поверхности образцов, дающие представление о равномерности распределения химических элементов в стекле.

Исследование состояния (аморфное, кристаллическое или частично кристаллизованное) и структуры синтезированных образцов выполнялось с использованием методов рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Дифрактограммы были получены с применением порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV с CuKα излучением в диапазоне углов 2θ от 5 до 90°. ИК-спектры пропускания регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в диапазоне 400–2000 см⁻¹ с использованием методики прессования исследуемого вещества с KBr. Спектры КР измерялись с отдельных прозрачных

ных кусочков с помощью двойного монохроматора ДФС-24, оснащенного стробируемой системой регистрации, синхронизированной с лазерным излучением, в диапазоне волновых чисел 300–1700 см^{-1} в 180° геометрии. Для возбуждения спектров использовалась линия 532 нм импульсного DPSS лазера Onda 532nm Plus (частота следования импульсов – 9 кГц, энергия в импульсе ~ 500 мкДж, длительность импульса около 2,7 нс). В качестве детектора рассеянного излучения использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79.

Обсуждение результатов

Определение химического состава синтезированных стекол методом микрозондового рентгенофлуоресцентного микрорентгеновского анализа показало, что в результате синтеза были получены образцы с близкими к планируемыми содержаниями оксидных компонентов (см. таблицу). Наблюдаемые во всех образцах систематически заниженные значения измеренных концентраций щелочных оксидов (на 2–3 мол. %) связаны с их высокой летучестью при высоких температурах [12]. И как следствие, содержания менее летучих оксидов в образцах оказалось несколько более высоким по сравнению с планируемыми по синтезу.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы всех синтезированных образцов. На всех дифрактограммах наблюдается широкое «галло», характерное для материалов с неупорядоченной структурой. Наличие на дифрактограммах образцов N15C10, N10C10B5, N15R5C5, N10R10C5, N10R10S5, N15R5B5 и N10R10B5 узких рефлексов указывает на их частичную кристаллизацию.

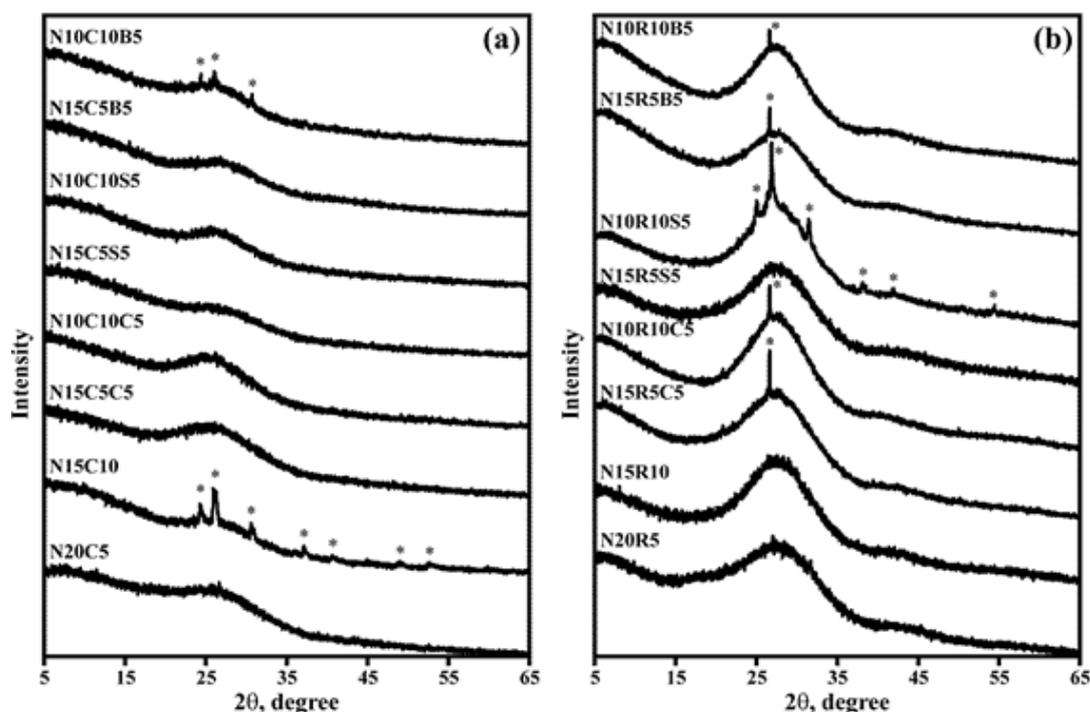


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов: а – образцы NC-серии, б – образцы NR-серии

Изучение отполированных срезов частично кристаллизованных образцов методом электронной микроскопии показало наличие на их поверхности кристаллических включений неправильной формы с размерами до ~ 30 мкм в образцах NC-серии и несколько меньшими размерами, до ~ 25 мкм, в образцах NR-серии (рис. 2). Из результатов картирования распределения химических элементов (см. рис. 2) ясно видно, что эти включения не содержат Na, но имеют повышенные (по отношению к матрице) концентрации Cs (NC-серия), Rb (Rb-серия) и Al (в обеих сериях). По данным микрозондового рентгеноспектрального микроанализа содержание оксидных компонент в обнаруженных микрокристаллах составило около 67,5; 16,3 и 16,2 мол. % для SiO_2 , Cs_2O и Al_2O_3 соответственно в образцах NC-серии и приблизительно 68,9 (SiO_2), 17,3 (Rb_2O) и 14,0 мол. % (Al_2O_3) – в образцах NR-серии. Таким образом, наблюдалась кристаллизация алюмосили-

катов цезия (NC-серия) и рубидия (NR-серия). Идентификация кристаллических фаз, образующихся при охлаждении расплавов, по данным рентгеновской дифракции показала, что в образцах NC-серии имеет место кристаллизация поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ [13, 14], а в образцах NR-серии – рубидиевый лейцит $\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$.

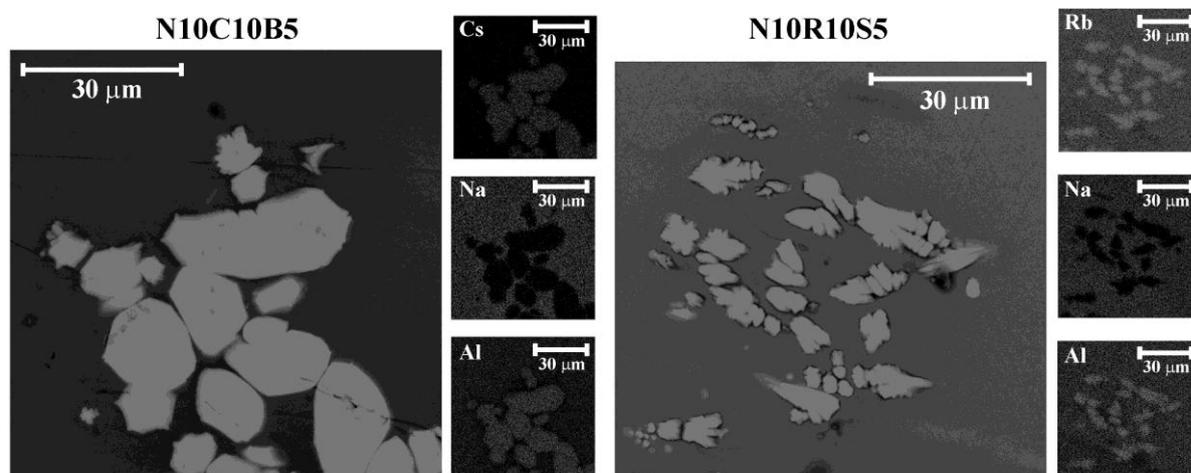


Рис. 2. Микрофотографии полированной поверхности частично кристаллизованных образцов N10C10B5 и N10R10S5, и карты распределения Cs, Rb, Na и Al в кристаллических включениях

Картирование распределения химических элементов в пределах отдельных участков полированной поверхности образцов, не содержащих кристаллических включений, показало высокую химическую однородность матрицы стекла.

ИК-спектры пропускания всех синтезированных стекол показаны на рис. 3а (NC-серия) и рис. 3б (NR-серия). Как видно из этого рисунка, никаких существенных изменений, связанных с изменением соотношения модифицирующих оксидов в составе стекла, в спектрах не наблюдается. Во всех спектрах можно выделить четыре широкие полосы поглощения, расположенные в области 450–570, 650–750, 800–1250 и 1350–1550 cm^{-1} . Такой набор полос является типичным для ИК-спектров боросиликатных стекол [15–20].

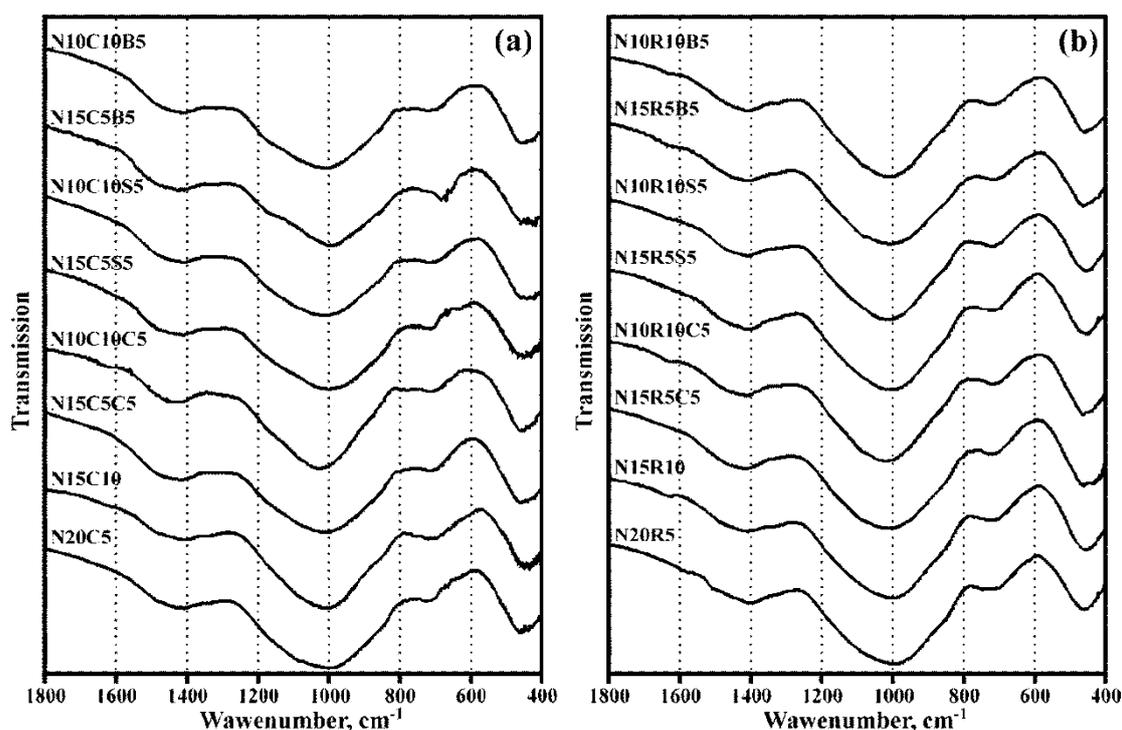


Рис. 3. ИК-спектры пропускания стекол NC (а) и NR (б) серий

Спектры КР также оказались качественно подобны (рис. 4а – NC-серия и рис. 4б – NR-серия). Все измеренные спектры характеризуются наличием сложного спектрального контура в области 300–850 cm^{-1} , образованного группой слабых и плохоразрешенных полос с максимумами вблизи 510, 580, 635 и 770 cm^{-1} . В области частот 850–1250 cm^{-1} наблюдается наиболее интенсивная линия, максимум которой расположен около 1070 cm^{-1} . И, наконец, в области 1250–1650 cm^{-1} наблюдается менее интенсивная асимметричная и достаточно широкая линия с максимумом около 1465 cm^{-1} . Все указанные полосы характерны для спектров КР многокомпонентных боросиликатных стекол с высокополимеризованной структурой [15, 21–25]. Изменения состава стекла не приводят к каким-либо значимым систематическим изменениям в положении и интенсивности перечисленных полос. Исключение составляет линия 1465 cm^{-1} , интенсивность которой несколько выше в спектрах стекол обеих серий, содержащих щелочноземельные катионы. Кроме того, в спектрах стекол NC-серии (см. рис. 4а) интенсивность этой линии несколько увеличивается при замещении оксида натрия оксидом цезия как в чисто щелочных образцах, так и в образцах, содержащих катионы щелочноземельных металлов. В спектрах стекол NR-серии алогичного поведения линии 1465 cm^{-1} визуально не обнаруживается.

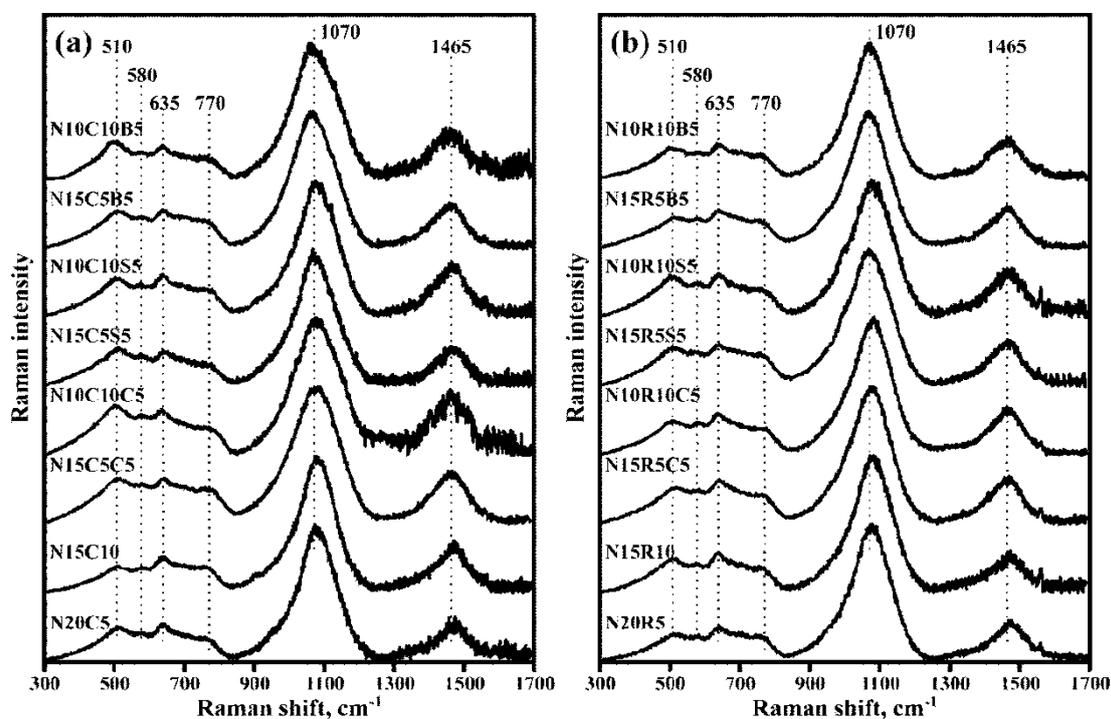


Рис. 4. КР-спектры стекол NC (а) и NR (б) серий

Выводы

Все синтезированные модельные матричные материалы многокомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}/\text{BaO}/\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ демонстрируют в значительной степени стеклообразное состояние. Частичная кристаллизация некоторых образцов связана с формированием в них поллцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (образцы NC-серии) и рубидиевого лейцита $\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$ (образцы NR-серии). Неупорядоченная сетка стеклообразной части образцов характеризуется высокой химической однородностью и состоит из симметричных (BO_3) , асимметричных $(\text{B}\text{O}_2\text{O}-)$ и тетраэдрических $([\text{B}\text{O}_4]-)$ боратных единиц, силикатных тетраэдров Q^4 и Q^3 и алюминатных тетраэдров $[\text{Al}\text{O}_4]-$ [15–25]. Определенная часть силикатных и боратных структурных единиц объединена в боратные надструктурные группировки с одним тетраэдром $[\text{B}\text{O}_4]-$ и смешанные боросиликатные ридмерджеритовые $([\text{B}\text{O}_4]- + 3\text{Q}^4)$ и дамбуритовые кольца $(2[\text{B}\text{O}_4]- + 2\text{Q}^4)$ [21]. Замена оксида натрия на оксиды щелочных или щелочноземельных металлов, при условии постоянства суммарного содержания модифицирующих оксидов в составе стекла, предполагает определенное перераспределение модифицирующих катионов между силикатными и боратными структурными

единицами, но не приводит к каким-либо значимым изменениям в строении неупорядоченной сетки стекла.

Высокая однородность и подобие анионной структуры стекол с различным сочетанием и содержанием щелочных и щелочноземельных катионов указывает на перспективность использования данных составов в качестве основы для синтеза боросиликатных матричных материалов большой емкости для иммобилизации ВАО. Сравнение массовой доли добавленных щелочноземельных катионов указывает на рост емкости данных материалов по отношению к ВАО в ряду Ca–Sr–Ba.

Список источников

1. Donald I.W. // John Wiley & Sons, Ltd. 2010. P. 507. DOI: 10.1002/9781444319354
2. Crum J.V., Turo L., Riley B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95, № 4, P. 1297. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05089.x.
3. Stefanovsky S.V., Skvortsov M.V., Stefanovsky O.I. et al. // MRS Adv. 2017. V. 2, No. 11, P. 583. DOI: 10.1557/adv.2016.622.
4. Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N. An Introduction to Nuclear Waste Immobilization, 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2019; P. 497. DOI: 10.1016/B978-0-08-102702-8.00001-7
5. Еремяшев В.Е., Осипов А.А., Осипова Л.М. // Стекло и керамика, 2011. № 7. С. 3. EDN: NXNCWB
6. Kaspar T.C., Ryan J.V., Pantano C. et al. // npj Mater Degrad. 2019. V. 3. P. 1. DOI: 10.1038/s41529-019-0069-2.
7. Reiser J. T., Lu X., Parruzot B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 104(1). P. 167. DOI: 10.1111/jace.17449.
8. Eremyashev V.E., Mironov A.B. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. No. 2, P. 177. DOI: 10.1134/S0020168515020065.
9. Eremyashev V.E., Korinevskaja G.G., Bukalov S.S. // Glass Ceram. 2016. V. 72, No. 11, P. 405. DOI: 10.1007/s10717-016-9798-7.
10. Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 18368. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.169.
11. Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139, No. 2. P. 991. DOI:10.1007/s10973-019-08472-6.
12. Asano M., Kou T., Yasue Y. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1987. V. 92. P. 245. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80042-X
13. Rodriguez M.A., Garino T.J., Rademacher D.X. // American Ceramic Society. 2013. V. 96. P. 2966. DOI: 10.1111/jace.12396
14. Sánchez-Muñoz L., Santos J.-I., Simmons W.B. et al. // Minerals. 2022. V. 12 (10). P. 1181. DOI: 10.3390/min12101181.
15. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In: Handbook of Vibrational Spectroscopy. Wiley, New York, 1986. DOI: 10.1002/0470027320.s4104
16. El-Egili K. // Glasses. Physica B. 2003. V. 325. P. 340. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01547-8
17. Wan J., Cheng J., Lu P. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. 2008. V. 23. P. 419. DOI: 10.1007/s11595-007-3419-9.
18. Eremyashev V.E., Shabunina L.A. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2011. V 6 (33). P. 68. EDN: OJSEMR
19. Saad E.A., ElBatal F.H., Fayad A.M. et al. // Silicon. 2011. V. 3(2). P. 85. DOI: 10.1007/s12633-011-9081-z.
20. Wang Z., Cheng L. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 5456. DOI: 10.1039/C5RA20487A
21. Manara D., Grandjean A., Neuville D.R. // American Mineralogist. 2009. V. 94, No. 5-6. P. 777. DOI: 10.2138/am.2009.3027.
22. Moncke D., Tricot G., Ehrt D., Kamitsos E.I. // J. Chem. Tech. Metallurgy. 2015. V. 50, No. 4. P. 381.
23. Svenson M.N., Guerette M., Huang L. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 443. P. 130. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.023.

24. *Parcinson B.G., Holland D., Smith M.E., C et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 1936. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.105.

25. *Cochain B., Neuville D.R., Henderson G.S., et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95, No. 3. P. 962. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.05020.x

Еремяшев Вячеслав Евгеньевич – доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Миасс, Россия. E-mail: vee-zlat@mail.ru

Осипов Арменак Аркадьевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Миасс, Россия. E-mail: armik@mineralogy.ru

Кориневская Галина Геннадьевна – младший научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Миасс, Россия; старший преподаватель, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, Миасс, Россия. E-mail: galkor@yandex.ru

Живулин Дмитрий Евгеньевич – младший научный сотрудник, лаборатория роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zhivulinde@susu.ru

Блинов Иван Владимирович – кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Миасс, Россия. E-mail: blinov@mineralogy.ru

*Статья поступила в редакцию 13 декабря 2023 г.
The article was submitted 13 December 2023.*