



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.161, 549.751.11

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10971>

## Растворимость фторидов кальция и стронция в расплаве нитрата натрия и выбор материала тигля для работы с их раствор-расплавами

И. И. Бучинская<sup>1✉</sup>, В. А. Ивченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН  
Ленинский проспект, 59, Москва 119333, Российская Федерация

<sup>2</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва 119991, ГСП-1, Российская Федерация

### Аннотация

Для получения наночастиц некоторых неорганических фторидов и для изучения низкотемпературных фазовых равновесий во фторидных системах перспективной средой является нитрат натрия. Настоящая работа посвящена исследованию возможностей проведения длительных (сотни часов) экспериментов с раствор-расплавами  $MF_2$ - $NaNO_3$  ( $M = Ca, Sr$ ).

Проведена экспериментальная оценка растворимости фторидов кальция  $CaF_2$  и стронция  $SrF_2$  в расплаве нитрата натрия  $NaNO_3$  в интервале температур 320–500 °С. Показано, что для обоих фторидов она низкая, однако растворимость  $SrF_2$  практически на порядок превышает растворимость  $CaF_2$  и составляет около 1 г/100 г  $NaNO_3$  при 500 °С. Отсутствие заметных окислительных процессов и незначительная растворимость фторидов  $CaF_2$  и  $SrF_2$  в нитрате натрия позволяют синтезировать в этой среде твердые растворы на их основе. Изучена возможность использования для работы с раствор-расплавами  $MF_2$ - $NaNO_3$  ( $M = Ca, Sr$ ) тиглей из глазурованной керамики, стеклоуглерода и алюминия. Показано, что стеклоуглерод и алюминий вступают в реакцию с раствор-расплавом  $NaNO_3$ - $SrF_2$  с образованием карбоната стронция и нескольких оксидных фаз соответственно.

В качестве материала тигля для проведения длительных раствор-расплавных процессов рекомендуется использовать глазурованную керамику. Алюминиевый тигель показал высокую устойчивость по отношению к расплаву  $NaNO_3$  без растворенных фторидов.

Ключевые слова: фторид кальция, фторид стронция, нитрат натрия, растворимость, раствор-расплав, порошковый рентгенофазовый анализ

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

**Благодарности:** авторы выражают благодарность Архаровой Наталье Андреевне за проведение сканирующей энергодисперсионной микроскопии.

**Для цитирования:** Бучинская И. И., Ивченко В. А. Растворимость фторидов кальция и стронция в расплаве нитрата натрия и выбор материала тигля для работы с их раствор-расплавами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 14–19. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10971>

**For citation:** Buchinskaya I. I., Ivchenko V. A. Solubility of calcium and strontium fluorides in a sodium nitrate melt and choosing a crucible material for working with their solution melts. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 14–19. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10971>

✉ Бучинская Ирина Игоревна, e-mail: [buchinskayaii@gmail.com](mailto:buchinskayaii@gmail.com)

© Бучинская И. И., Ивченко В. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Расплав нитрата натрия является перспективной средой для получения наночастиц некоторых неорганических фторидов методом синтеза в расплавленных солях (MSS – Molten Salt Synthesis) [1–4], а также для изучения низкотемпературных фазовых равновесий во фторидных системах [4, 5]. MSS-метод получения нанофторидов по сравнению с осаждением из водных растворов имеет множество преимуществ, включающих высокую скорость протекания реакции, возможность проведения синтеза на воздухе и использовать доступное оборудование. Нитраты щелочных металлов в качестве расплавных сред для получения неорганических фторидов применяли в ряде работ.

В работе [6] синтезирован  $\text{ScF}_3$  (самый тугоплавкий из простых неорганических фторидов) из прекурсоров  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в реакционной среде  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$  в течение 0.5 ч при 310 °С. Микро- и нанокристаллы  $\text{NaBiF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  были синтезированы из низкотемпературных расплавов солей в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [7],  $\text{CaF}_2$  – в смеси 53 вес. %  $\text{KNO}_3$ , 7 вес. %  $\text{NaNO}_3$ , 40 вес. %  $\text{NaNO}_2$  [8]. Синтез ап-конверсионных люминофоров  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{LiYF}_4$  с использованием эвтектических расплавов  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3\text{--LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3\text{--LiNO}_3$ , и  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--LiNO}_3$  осуществлен в течение 2 ч при 400 °С. Лучший результат был достигнут в расплаве эвтектики  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ . При использовании солевых сред, содержащих  $\text{LiNO}_3$ , тетрагональный  $\text{LiYF}_4$  был получен в смеси с ромбическим оксофторидом иттрия  $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$  [9]. Так же методом MSS были успешно синтезированы при низкой температуре частицы  $\text{CeF}_3$  и  $\text{CeF}_3\text{:Tb}^{3+}$  в расплавах  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  [10].

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что расплав нитрата натрия в качестве реакционной среды удобен не только тем, что растворим водой и не токсичен, а так же тем, что имеет высокую стабильность и не загрязняет кислородом синтезируемые фториды.

Трудность представляет выбор материала тигля для проведения таких экспериментов. Он должен быть устойчив одновременно к ионам  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{F}^-$ . Эта задача осталась мало освещена в известных литературных источниках. Авторы часто описывая эксперимент во всех подробностях, не указывают, с какими тиглями работали (например, [6, 7], хотя это очень важно. В исследованиях [4, 5] использовался глазурованный фарфор, в [8, 10] – тигли из глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Так же в литературе имеются данные, что монокристаллы  $\text{NaNO}_3$  успешно выращивали

из расплава в алюминиевых тиглях [11]. Для работы с расплавами неорганических фторидов лучшим материалом является графит (не взаимодействует и не смачивается расплавом). Но кристаллизация фторидов из расплава проводится в вакууме или в инертной и фторирующей атмосфере, то есть графитовый тигель не имеет контакта с кислородом. При низкой температуре (до 400 °С) графит практически не окисляется на воздухе. При более высокой температуре процесс его окисления зависит от многих факторов, например, состава атмосферы, пористости кристаллического качества. Процессы, происходящие в системе  $\text{C--NaNO}_3$  (при мольном соотношении от 5:1 до 1:4), изучены с помощью дериватографа в работе [12]. Показано, что компоненты взаимодействуют при температуре, значительно превышающей температуру плавления  $\text{NaNO}_3$ . В зависимости от соотношения компонентов на дериватограммах наблюдается начало заметной реакции при 380–420 °С. Для задач расплавносолевого синтеза фторидов приблизительный интервал температур – это интервал стабильности  $\text{NaNO}_3$  от температуры плавления до температуры разложения (~310–500 °С). При работе с углеродными тиглями можно ограничиться температурой ~380 °С. Ранее показана стабильность фторидов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  в расплаве  $\text{NaNO}_3$  в стеклоуглеродном тигле при 330 °С в течение 1 ч [13].

Целью настоящей работы стала проверка пригодности трех материалов – стеклоуглерода, алюминия и глазурованного фарфора – для длительных экспериментов с раствор-расплавами  $\text{MF}_2\text{--NaNO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). По всей вероятности, устойчивость материала тигля будет зависеть от количества растворенных фторидов (ионов  $\text{F}^-$  в расплаве). Поэтому целесообразно сначала оценить доступными способами растворимость  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  в расплаве  $\text{NaNO}_3$ .

## 2. Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были взяты  $\text{CaF}_2$  в виде осколков оптических кристаллов производства ГОИ,  $\text{SrF}_2$  – кристаллические булы, предварительно сплавленные из реактива 99.995 масс. % (Sigma-Aldrich) во фторирующей атмосфере  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  – «ч.д.а.».

Растворимость фторидов в расплаве нитрата натрия определяли двумя способами. 1) Монокристалл  $\text{MF}_2$  определенной массы помещали в тигель с определенным количеством расплава нитрата натрия и термостатировали до

насыщения раствора-расплава. На этом этапе использовали тигли из флазурованного фарфора и стеклоуглерода. Экспериментально найдено, что для достижения насыщения достаточно 2 часов. Затем кристалл извлекали из расплава, отмывали бидистиллированной водой от остатков нитрата на поверхности и взвешивали. Изменение массы кристалла соответствует количеству фторида, перешедшего в расплав при данной температуре, и позволяет рассчитать растворимость. 2) Кристаллы  $\text{MF}_2$  так же термостатировали в расплаве  $\text{NaNO}_3$ , затем отбирали пробу расплава черпаком из того же материала, что и тигель. После охлаждения до комнатной температуры отобранную пробу растворяли в бидистиллированной воде и трижды промывали до полного удаления нитрата натрия, осадок отфильтровывали, сушили и взвешивали.

Исходные реактивы и продукты реакций контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съёмку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  (40 кВ, 15 мА, Ni- $\text{K}_\beta$ -фильтр) в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 100 °с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2°/мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017).

Морфологию продуктов взаимодействия исследовали с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Л-213М и сканирующей энергодисперсионной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе Scios (FEI, США). Изображения регистрировали в режиме обратно рассеянных электронов с помощью внутрилинзового твердотельного детектора T1 (FEI, США).

Отсутствие взаимодействия с материалом тигля особенно важно при проведении длительных экспериментов в расплаве  $\text{NaNO}_3$  [5]. Для изучения устойчивости различных материалов к раствор-расплаву был выполнен следующий эксперимент. В тигли из стеклографита и глазурованного фарфора помещали навески с мольным отношением компонентов  $\text{MF}_2:\text{NaNO}_3 = 1:5$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ); в 2 тигля из алюминиевой фольги толщиной 0.22 мкм – навеску состава  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{NaNO}_3 = 1:5$  и чистый  $\text{NaNO}_3$  для сравнения. Предварительно навески перетирали в яшмовой ступке. Все тигли выдерживали в трубчатой муфельной печи на воздухе при температуре 410±5 °С в течение ~760 часов. После

отжига их содержимое отмывали бидистиллированной водой для удаления  $\text{NaNO}_3$ .

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Растворимость $\text{CaF}_2$ и $\text{SrF}_2$ в расплаве $\text{NaNO}_3$

Полученные величины растворимости фторидов в нитрате натрия очень малы. Обобщенные результаты экспериментов представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что растворимость  $\text{SrF}_2$  в рассмотренном температурном интервале практически на порядок выше, чем  $\text{CaF}_2$ . Для  $\text{CaF}_2$  растворимость определена только первым способом, по уменьшению массы кристалла. Отфильтровать выпавшую в осадок растворенную в нитрате часть  $\text{CaF}_2$  не удалось из-за его ничтожного количества. Поскольку исследования растворимости носили оценочный характер без привлечения специального оборудования, полученные данные имеют существенный разброс. Однако результаты, полученные двумя способами и с использованием как фарфоровых, так и стеклографитовых тиглей, вполне согласуются между собой.

**Таблица 1.** Результаты экспериментов по измерению растворимости  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  в расплаве  $\text{NaNO}_3$

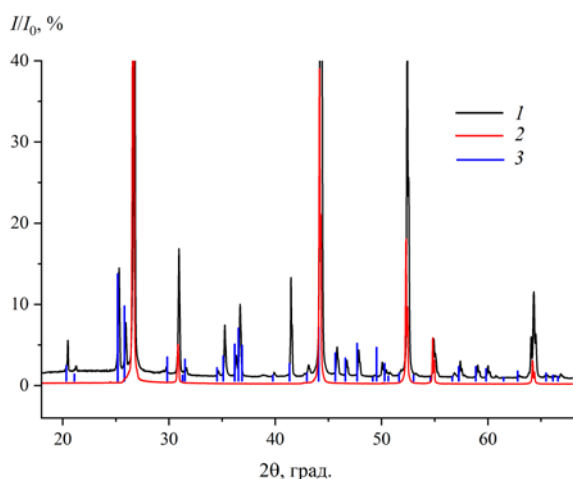
$\text{MF}_2$ $T, ^\circ\text{C}$	Растворимость, г/100 г $\text{NaNO}_3$	
	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$
350±10	–	0.35±0.14
450±20	~0.04	0.84±0.37
500±20	~0.14	1.03±0.19

\*Растворимость  $\text{CaF}_2$  ниже 450 °С достоверно зафиксировать не удалось

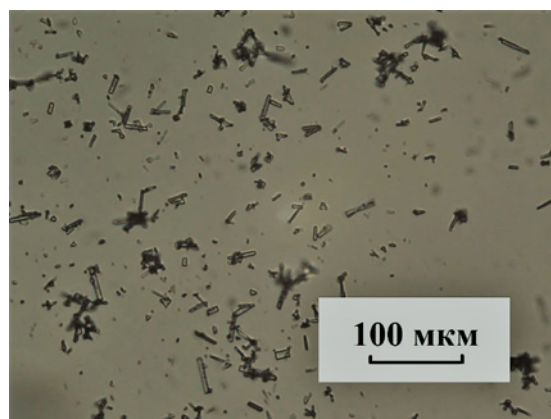
В случае работы со стеклоуглеродным тиглем уже на стадии термостатирования расплава с кристаллом  $\text{SrF}_2$  в течение 10 часов при температурах около 400 °С на дне тигля визуально определялся осадок. Исследование методами СЭМ и РФА позволило заключить, что кроме фторида стронция в нем присутствует значительное количество карбоната стронция, нарастающее с увеличением продолжительности выдержки расплава и с повышением температуры. Результаты представлены на рис. 1 а–в. На микрофотографиях 1б и 1в можно увидеть кристаллы разной морфологии: мелкие кубической формы (вероятно,  $\text{SrF}_2$ ) и более крупные игольчатые (вероятно,  $\text{SrCO}_3$ ).

#### 3.2. Оценка материалов тигля

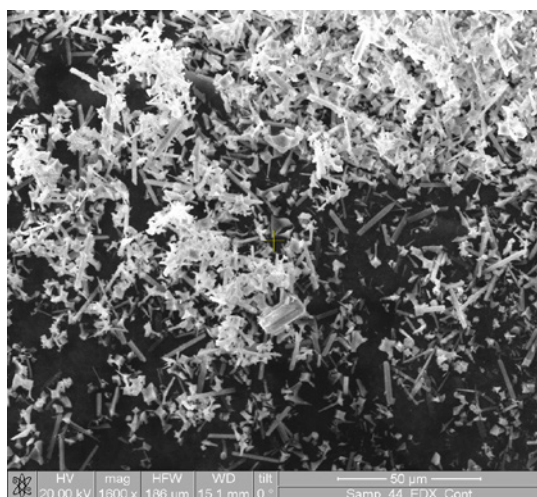
В результате выдерживания раствор-расплавов в муфельной печи на воздухе при тем-



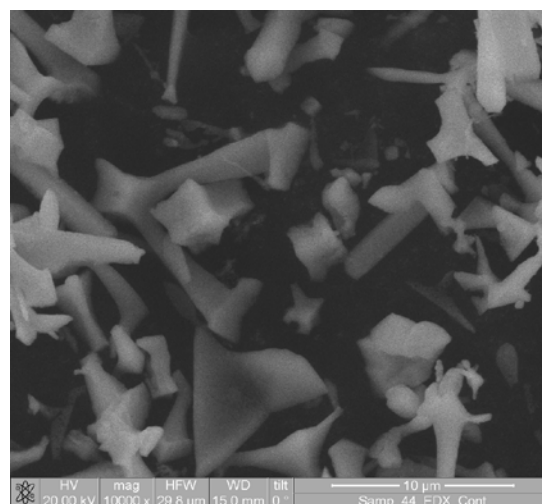
а



б



в



г

**Рис. 1.** Исследование осадка после экспериментов с составом  $\text{SrF}_2\text{-NaNO}_3$  в стеклографитовом тигле. Результат РФА: 1 – дифрактограмма образца, 2 – дифрактограмма исходного реактива  $\text{SrF}_2$ , 3 –  $\text{SrCO}_3$  (PDF № 00-005-0418) (а). Фотография осадка в оптическом (б) микроскопе и электронном (в, г) микроскопах при разном увеличении

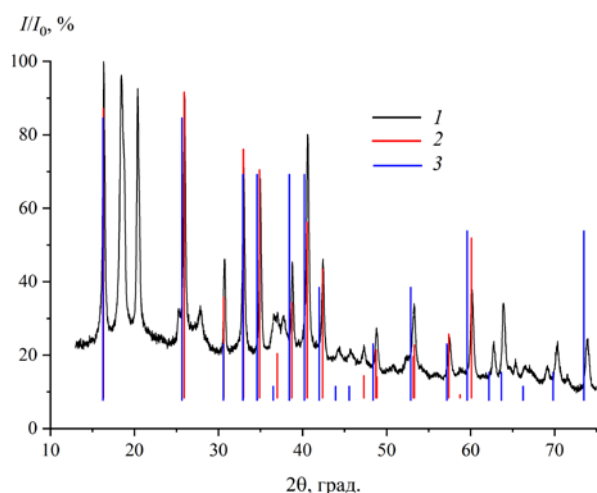
пературе  $410 \pm 5$  °C в течение ~760 часов в придонной части слитка из стеклографитового тигля с  $\text{SrF}_2\text{-NaNO}_3$  ожидаемо образовался осадок  $\text{SrCO}_3$ . При растворении слитка  $\text{CaF}_2\text{-NaNO}_3$  из стеклографитового тигля также было отмечено появление очень тонкого порошка, который не удалось центрифугировать и отфильтровать из-за его малого количества. Вполне возможно, что это был карбонат кальция.

В тиглях из глазурованного фарфора в системах  $\text{CaF}_2\text{-NaNO}_3$  и  $\text{SrF}_2\text{-NaNO}_3$  не зафиксировано образования никаких других фаз, кроме исходных компонентов.

Тигли из Al-фольги совсем не прошли испытания – они полностью превратились в хрупкую серую массу в верхней части и в розовую в нижней, где был прямой контакт с раствор-рас-

плавом. Дифрактограммы серой и розовой частей качественно не отличаются между собой. РФА показал отсутствие в продукте металлического Al и кубических фторидных фаз на основе  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , а также наличие большого количества  $\text{NaNO}_3$ , и, вероятно, оксидов  $\text{Na}_{0,67}\text{Al}_6\text{O}_{9,33}$  (карточка PDF № 01-070-7114) и одной из модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (карточка PDF № 00-012-0539). На рис. 2 представлена дифрактограмма образца после отмывания бидистиллированной водой, на нее наложены спектры  $\text{Na}_{0,67}\text{Al}_6\text{O}_{9,33}$  и  $\text{iota-Al}_2\text{O}_3$ , кроме них присутствуют неидентифицированные рефлексы.

Контрольный тигель из Al-фольги с чистым  $\text{NaNO}_3$  визуально не изменился – фольга осталась блестящей, без следов окисления, а слиток нитрата натрия – бесцветным и прозрачным.



**Рис. 2.** 1 – дифрактограмма продуктов реакции Al-фольги с раствор-расплавом  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{F}_2\text{-NaNO}_3$  на воздухе; 2 –  $\text{Na}_{0,67}\text{Al}_6\text{O}_{9,33}$  (PDF № 01-070-7114); 3 –  $\text{iota-Al}_2\text{O}_3$  (PDF № 00-012-0539)

#### 4. Выводы

Фторид кальция имеет незначительную растворимость в расплаве нитрата натрия, которая достигает 0.14 г/100 г  $\text{NaNO}_3$  при температуре ~500 °С. Растворимость фторида стронция на порядок выше – при этой температуре она достигает  $1.03 \pm 0.19$  г/100 г  $\text{NaNO}_3$ . Такое различное поведение этих двух фторидов вероятно является причиной сильно различающейся морфологии кристаллов как чистых фаз, так и твердых растворов на их основе, получаемых в солевых расплавах нитратов [14]. Отсутствие заметных окислительных процессов и незначительная растворимость фторидов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  в нитрате натрия делают последний очень привлекательной средой для синтеза неорганических фторидов MSS-методом.

Для работы с раствор-расплавами  $\text{MF}_2\text{-NaNO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) предпочтительно использовать тигли из глазурованного фарфора. В стеклографитовых тиглях появляется примесь карбонатов, а Al-тигли разрушаются в результате их окисления.

Алюминий демонстрирует высокую стойкость к воздействию расплава нитрата натрия и является хорошим материалом тигля для работы с ним.

#### Заявленный вклад авторов

Бучинская И. И. – постановка задачи, научное руководство, рентгенофазовый анализ, написание текста, обсуждение, выводы. Ивченко В. А. –

проведение эксперимента, анализ результатов, участие в написании текста, выводы.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

- Gupta S. K., Mao Y. Recent Developments on Molten Salt Synthesis of Inorganic Nanomaterials: A Review *Journal of Physical Chemistry C*. (2021);125(12): 6508–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10981>
- Ding M., Lu C., Cao L., et al. Molten salt synthesis of tetragonal  $\text{LiYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$ ) microcrystals with multicolor upconversion luminescence. *CrystEngComm*. (2013);15(30): 6015–6021. <https://doi.org/10.1039/C3CE40477C>
- Fedorov P. P., Alexandrov A. A. Synthesis of Inorganic Fluorides in Molten Salt Fluxes and Ionic Liquid Mediums. *Journal of Fluorine Chem.* (2019);227: 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
- Фёдоров П. П., Александров А. А., Брагина А. Г., Маякова М. Н., Воронов В. В., Цыганкова М. В., Дьяченко А. Н., Иванов В. К. Синтез твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  из нитратного расплава. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(6): 794–801. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060071>
- Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$  system *Journal of the American Ceramic Society*. (2021);104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
- Hu L., Chen J., Fan L., Deng J., Yu R., Xing X. Rapid Molten Salt Synthesis of Isotropic Negative Thermal Expansion  $\text{ScF}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*. (2014);97(4): 1009–1011. <https://doi.org/10.1111/jace.12855>
- Huang X., Jiang L., Xu Q., Li X., He A. Low-temperature molten-salt synthesis and upconversion of novel hexagonal  $\text{NaBiF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  micro-/nanocrystals. *RSC Advances*. (2017);7: 41190–41203. <https://doi.org/10.1039/c7ra05479c>
- Ha J.-W., Sohn E.-H., In J. P., Lee S.-B. Preparation of  $\text{CaF}_2$  microspheres by thermal decomposition of trifluoroacetate precursor in molten salt medium. *Materials Letters*. (2017);209: 357–359. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.029>
- Pornpatdetaudom T., Serivalsatit K. Effect of Molten Salts on Synthesis and Upconversion Luminescence of Ytterbium and Thulium-Doped Alkaline Yttrium Fluorides. *Key Engineering Materials*.

(2018);766: 34–39. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.766.34>

10. Li X., Zhang W., Dong L., Liu D., Qi Z. Low temperature molten salt synthesis of  $\text{CeF}_3$  and  $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$  phosphors with efficient luminescence properties. *Journal of Luminescence*. (2019);205: 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.067>

11. Avetissov I. Ch., Sadovskiy A. P., Sukhanova E. A., Orlova G. Yu., Belogorokhov I. A., Zharikov E. V. Perfection of  $\text{NaNO}_3$  single crystals grown by axial vibrational control technique in Czochralski configuration. *Journal of Crystal Growth*. (2012);360: 167–171, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.10.018>

12. Зарубицкий О. Г., Дмитрук Б. Ф., Захарченко Н. Ф. Взаимодействие графита с гидроксидно-солевыми расплавами. *Журнал прикладной химии*. (2006);79(4): 537–540.

13. Бучинская И. И. Поведение дифторидов металлов  $\text{MF}_2$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) в расплаве нитрата натрия. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(8): 1146–1150. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080049>

14. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E.,

Ivanov V. K. The melt of sodium nitrate as a medium for synthesis of fluorides. *Inorganics*. (2018);6(2): 38–55. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>

### Информация об авторах

Бучинская Ирина Игоревна, с. н. с. лаборатории ростовых технологий, синтеза и выращивания кристаллов, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4658-5695>  
buchinskayai@gmail.com

Ивченко Виктория Александровна, студентка 2-ого курса химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5821-2909>  
ranuncu1@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022; одобрена после рецензирования 23.09.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.