

УДК 544.23:543.42

РАСТВОРИМОСТЬ ЦИРКОНИЯ И РУБИДИЯ В НАТРИЕВЫХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2023 г. В. Е. Еремяшев¹, *, **, Г. Г. Кориневская^{1, 2}, М. А. Рассомахин¹, Д. Е. Живулин²

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Челябинская обл., Миасс, 456317 Россия

²Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: vee-zlat@mail.ru

**e-mail: vee-zlat@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 30.08.2023 г.

В рамках поиска новых вариантов матричных материалов для остекловывания высокоактивных радиоактивных отходов различного состава и совершенствования способов их применения были синтезированы и изучены образцы матричных материалов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba}, \text{Ca})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$. Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии для образцов, полученных быстрым охлаждением из расплавов с содержанием рубидия 3.6–4.5 мол. %, зафиксировано формирование однородного стеклообразного вещества, установлены значения концентрации циркония, отражающие его растворимость в стекле, и присутствие равномерно распределенных кристаллов бадделеита, указывающих на избыточное содержание циркония в исходном расплаве. Для образцов с содержанием рубидия 6.7–8.5 мол. % установлено формирование вещества с менее однородной структурой и значительным присутствием цирконий- и рубидийсодержащих кристаллических фаз. На основе сравнения полученных результатов сделан вывод об оптимальном содержании циркония и рубидия в составе радиоактивных отходов при их иммобилизации методом остекловывания с использованием матричных материалов изученной системы.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, иммобилизация, алюмоборосиликатное стекло, рубидий, цирконий, структура

DOI: 10.31857/S0002337X2309004X, **EDN:** HXFQMM

ВВЕДЕНИЕ

Проблема переработки и хранения больших объемов радиоактивных отходов (РАО) [1–4] определяет постоянный интерес к поиску новых вариантов матричных материалов для их иммобилизации методом остекловывания и исследованию структуры и свойств этих материалов. Наиболее привлекательным вариантом повышения емкости данных матричных материалов по отношению к объему вносимых РАО является получение комплексных стеклообразных материалов с участием радиоактивных изотопов из состава РАО в формировании структурных единиц стекла в качестве катионов-модификаторов (Cs, Rb, Sr, Ba) и катионов-сеткообразователей (Zr, Mo).

Рубидий относится к распространенным компонентам РАО [5, 6]. В структуре алюмоборосиликатных стекол ионы Rb^+ участвуют в координации немостиковых атомов кислорода (O), связан-

ных с треугольниками BO_2O^- , BOO_2^{2-} и тетраэдрами $[\text{BO}_3\text{O}]^-$, $[\text{SiO}_2\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{SiO}_3\text{O}]^-$ (O – мостиковый атом кислорода). Также они могут выступать как компенсаторы заряда четырехкоординированного алюминия и бора в тетраэдрах $[\text{AlO}_4]^-$ и $[\text{BO}_4]^-$.

Цирконий, как и рубидий, также является распространенным и массовым компонентом реакторных РАО [5–8]. Присутствие ZrO_2 в составе РАО при остекловывании приводит к участию ионов Zr^{2+} в формировании сетки стекла в составе комплексов $[\text{ZrO}_6]^{2-}$ с участием ионов щелочных и щелочноземельных металлов в координации заряда этих комплексов [7–10]. Участие рубидия и циркония в формировании структурных единиц сетки стекла оказывает значительное влияние на степень полимеризации структуры стекол и их физико-химические свойства.

С целью поиска новых вариантов матричных материалов для остекловывания РАО с высоким содержанием рубидия и циркония и совершенствования способов их применения были синтезированы и изучены образцы материалов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba}, \text{Ca})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, составы которых представляют интерес при иммобилизации РАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом быстрого охлаждения расплава (закалки) были синтезированы восемь образцов стекло-содержащих материалов, имитирующих материалы, которые могут быть получены методом остекловывания при иммобилизации РАО с высоким содержанием рубидия и циркония. Выбранный состав этих материалов отражает разное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ и возможное присутствие Ca , Sr и Ba . Коэффициенты, характеризующие мольное соотношение оксидов-стеклообразователей в составе материалов, имели следующие значения: $K_1 = n(\text{SiO}_2)/n(\text{B}_2\text{O}_3) = 2.5$ и $K_2 = n(\text{SiO}_2)/(n(\text{B}_2\text{O}_3) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)) = 2$. Добавление ZrO_2 в общий состав образцов составило 10 мол. % от суммы всех компонентов, представленных в оксидах.

Для синтеза из реактивов SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 и Rb_2CO_3 квалификации “ос. ч.” и CaO , BaO , SrO и ZrO_2 квалификации “х. ч.” были подготовлены исходные смеси с рассчитанным сочетанием компонентов. Высокотемпературный синтез образцов был проведен плавлением и быстрым охлаждением (закалкой) полученного расплава по методике, описанной ранее [11–13]. Для этого все смеси после тщательного перемешивания были помещены в платиновые тигли и нагреты в электропечи до 1200–1250°C. После выдержки при максимальной температуре для гомогенизации полученные расплавы были вылиты на металлическую поверхность и охлаждены до комнатной температуры. Дополнительно была выполнена термообработка (отжиг) полученных образцов в электропечи при температуре 600°C в течение 4 ч.

Получение изображений поверхности образцов, изучение однородности, определение содержания и распределения химических элементов в объеме образцов было выполнено методом рентгеноспектрального анализа (РСА) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3, оснащенном энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford Instrument X-act. Измерения проводились с ускоряющим напряжением 15–20 кВ на четырех разных участках полированной поверхности каждого образца с размерами 4×4 мкм. Точность определения среднего значения содержания химических элементов составила ± 0.5 мас. %. Карты распределения характеристического излучения, отражающие распределение

химических элементов по поверхности образцов, были получены наложением пяти последовательных кадров с временем набора 262 с.

Фазовый состав образцов материалов после их синтеза был изучен методом рентгеновской дифракции. Дифрактограммы регистрировались на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов 2θ от 5° до 90°.

Исследование структурных особенностей стекла в полученных образцах было проведено методом инфракрасной спектроскопии с использованием методики прессования исследуемого вещества с KBr и регистрации спектров на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в диапазоне 400–2000 cm^{-1} . Для сравнения были использованы ИК-спектры образцов стекол аналогичного состава, ранее синтезированных нами без добавления циркония.

Измерение плотности синтезированных образцов было выполнено на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (АККУПИК 1340, Micromeritics, США) для навесок массой 0.9–1.2 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения химического состава образцов (табл. 1) указывают на его соответствие запланированному содержанию натрия, щелочноземельных элементов, алюминия, циркония и кремния. Несколько заниженное содержание рубидия и бора является следствием частичного испарения этих компонентов при синтезе и сложности количественного определения их содержания методом РСА. Карты распределения химических элементов на поверхности участков образцов без кристаллов подтверждают равномерное распределение всех химических элементов.

Концентрация ZrO_2 , отражающая растворимость циркония в стекле, во всех образцах лежит в диапазоне 8.03–9.48 мол. %, что соответствует 12.35–15.43 мас. % и ниже содержания ZrO_2 в исходной смеси (10 мол. %). Наибольшее содержание циркония в стекле установлено в образце NRZ-4, который отличается более высоким содержанием натрия.

Изображения полированной поверхности образцов, полученные в обратно-рассеянных электронах с помощью сканирующей электронной микроскопии, указывают на то, что образцы с более низким содержанием рубидия более однородные. Они состоят из стекла и кристаллов небольшого размера, неравномерно распределенных в объеме образцов в результате их гравитационного оседания в расплаве (рис. 1). По данным РСА, химический состав этих кристаллов соответствует бадделиту (ZrO_2).

В образцах с более высоким содержанием рубидия присутствуют зоны стекла, чередующиеся со значительно раскристаллизованными участками

Таблица 1. Химический состав синтезированных образцов

Образец	С, мол. %/мас. %						
	оксиды-модификаторы			оксиды-стеклообразователи			
	Na ₂ O	Rb ₂ O	MO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
NRZ-4	17.40/14.34	3.69/9.18	0	5.07/6.87	20.12/18.63	44.31/35.41	9.42/15.43
NRZ-8	14.43/11.33	6.75/15.97	0	5.27/6.80	24.65/21.74	40.32/30.69	8.58/13.39
			CaO				
NRCZ-4	14.75/12.13	4.49/11.14	5.67/4.22	4.92/6.65	16.99/15.69	44.20/35.23	8.97/14.66
NRCZ-8	10.01/7.74	8.45/19.71	5.62/3.94	5.60/7.13	16.88/14.67	45.40/34.04	8.03/12.35
			SrO				
NRSZ-4	14.31/11.51	4.03/9.77	4.36/5.86	5.19/6.87	18.93/17.10	44.33/34.56	8.85/14.15
NRSZ-8	11.12/8.48	7.35/16.91	4.59/5.84	5.71/7.15	20.16/17.26	42.83/31.65	8.24/12.49
			BaO				
NRBZ-4	14.00/10.89	3.68/8.62	5.23/10.06	5.32/6.81	16.14/14.10	46.48/35.03	9.15/14.14
NRBZ-8	10.37/7.58	7.37/16.25	5.57/10.07	5.05/6.07	16.08/13.20	46.09/32.66	9.48/13.78

(см. рис. 1). На этих участках установлено присутствие кристаллов оксида циркония, цирконосиликата рубидия и алюмосиликата рубидия.

Химический состав кристаллов первого вида хорошо соответствует бадделиту (100% ZrO₂), который представлен небольшими включениями разного размера (1–20 мкм), неравномерно распределенными в объеме образцов. Внешний вид данных

кристаллов указывает на то, что их образование связано с неполным растворением циркония в расплаве вследствие его избыточного содержания и вторичной кристаллизацией бадделита при охлаждении расплава.

Кристаллы второго вида, присутствующие в большом количестве в образцах с более высоким содержанием рубидия (рис. 2), образуют кайму око-

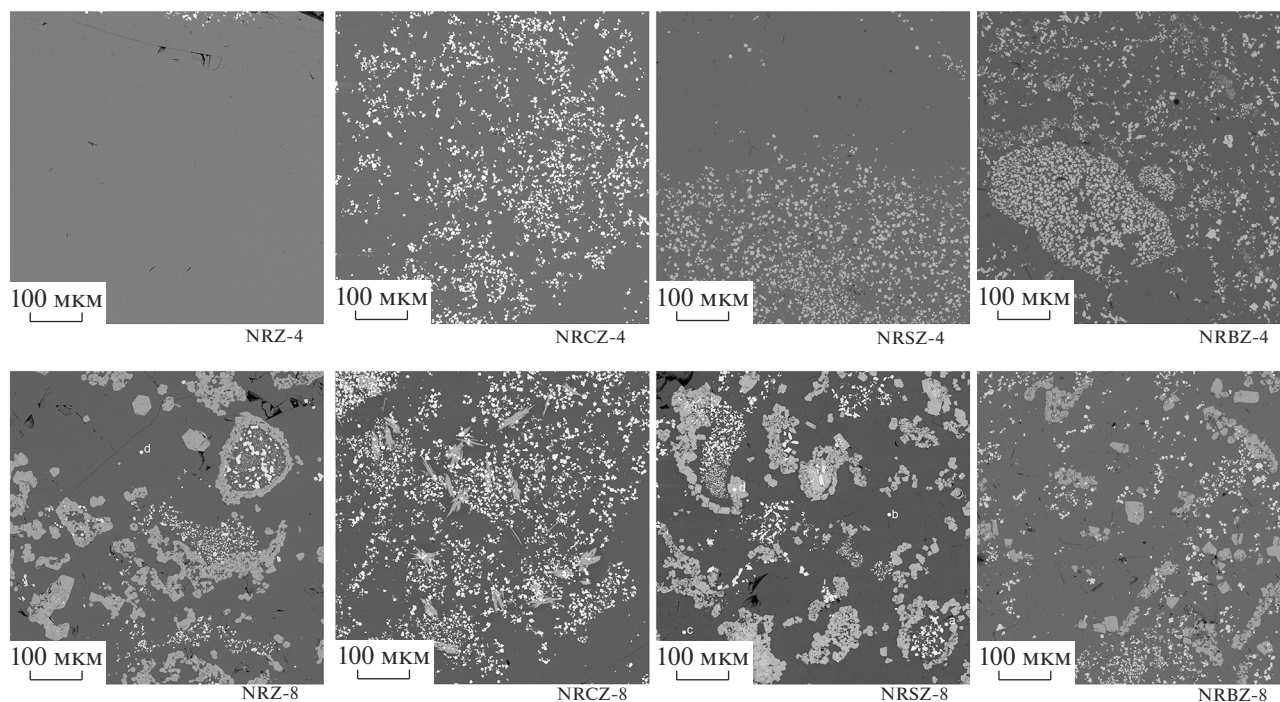


Рис. 1. Изображения наиболее неоднородных участков образцов синтезированного материала, полученные методом электронной микроскопии.

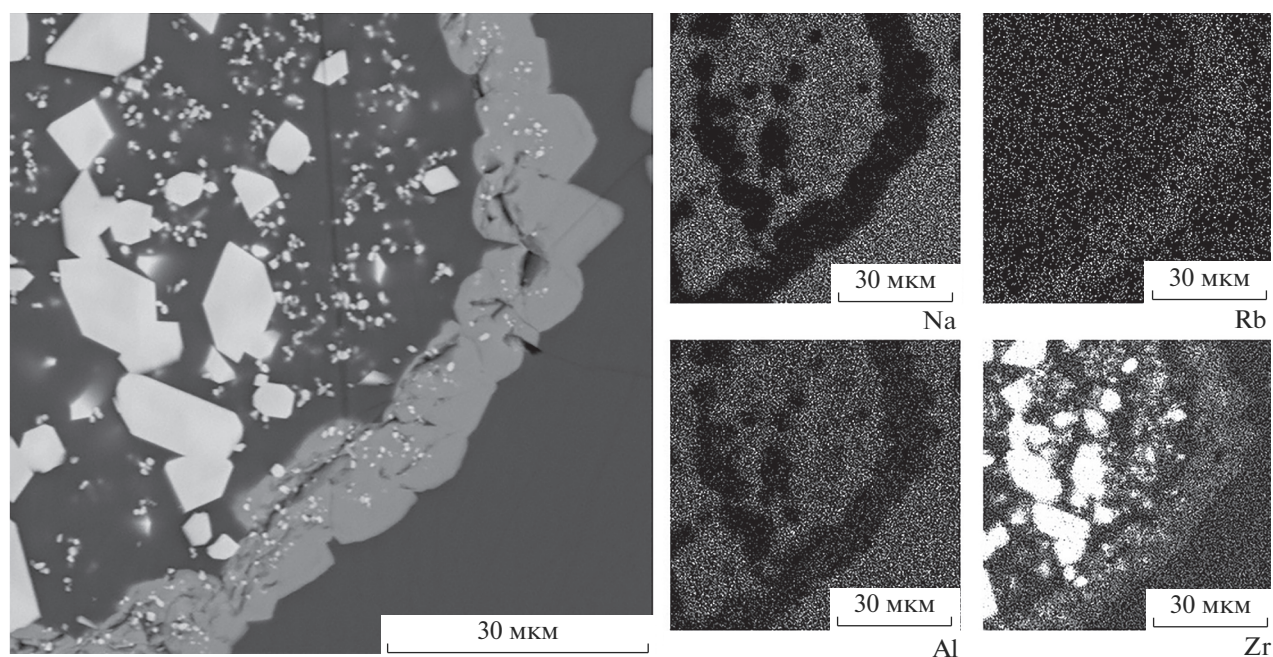


Рис. 2. Электронные изображения и карты распределения натрия, рубидия, алюминия и циркония, полученные для зоны кристаллизации бадделеита и цирконосиликата рубидия в образце NRZ-8.

ло кристаллов бадделеита (NRZ-8, NRSZ-8) и отдельные скопления (NRBZ-8). В образце NRCZ-8 данный вид кристаллов вытянутой игольчатой расщепленной формы удалось получить в заметном количестве только при условии более медленного охлаждения расплава в выключенной электропечи без закалки. Химический состав данных кристаллов соответствует цирконосиликату рубидия $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ (табл. 2), который является структурным аналогом калиевого цирконосиликата $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ [14]. Подобные кристаллы состава $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ранее были синтезированы только методом ионного обмена в водной среде [15].

По данным PCA, химический состав третьего вида кристаллов, редко встречающихся только в образцах NRSZ-8 и NRBZ-8 в ассоциации с цирконосиликатом (рис. 3), соответствует алюмоси-

ликату рубидия $\text{RbAlSi}_2\text{O}_{10}$ (рубидиевый микроклин, рубиклин).

На дифрактограммах всех образцов в области $2\theta = 23^\circ - 33^\circ$ присутствует невысокое широкое гало, характерное для стекол, полученных быстрым охлаждением расплава (рис. 4). Форма данного гало и положение его максимума на дифрактограммах одинаковы для всех образцов, что отражает их близкий химический состав и подобие структуры.

На всех дифрактограммах зафиксированы отражения, соответствующие ZrO_2 (бадделеит) [16], и интенсивность этих отражений выше на дифрактограммах образцов с более низким содержанием рубидия (3.6–4.5 мол. %). На дифрактограммах образцов с более высоким содержанием рубидия (6.7–8.5 мол. %) доминируют отражения, характерные для кристаллов с гексагональной элементарной ячейкой ($a = 7.0502(7)$, $c = 10.2093(18)$,

Таблица 2. Химический состав кристаллов в образцах

Образец	Зона	C, мол. %/мас. %				Кристалл
		Rb_2O	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	
NRZ-8	22529g	18.3/37.3	0	23.2/25.5	57.5/37.2	$\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$
NRCZ-8	23213g	18.4/36.0	0	19.0/24.6	62.6/39.4	$\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$
NRSZ-8	22530d	17.3/36.6	14.8/17.1	0	67.9/46.3	$\text{RbAlSi}_2\text{O}_{10}$
	22530h	19.2/38.2	0	19.9/25.3	58.9/36.5	$\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$
NRBZ-8	22857q	16.0/32.1	0	20.4/27.0	63.6/40.9	$\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$

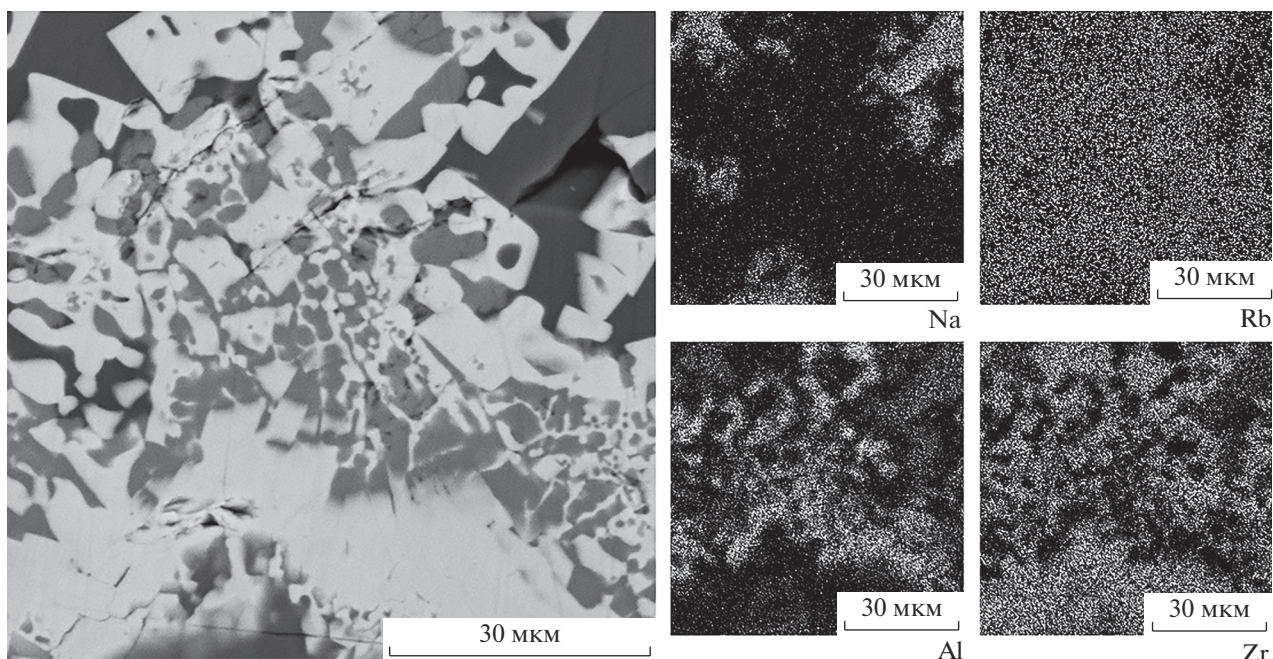


Рис. 3. Электронные изображения и карты распределения натрия, рубидия, алюминия и циркония, полученные для зоны кристаллизации цирконосиликата и алюмосиликата рубидия в образце NRZ-8.

$V = 439.47(8)$), изоструктурных по отношению к $K_2ZrSi_3O_9$ [15]. Данный набор отражений соответствует фазе $Rb_2ZrSi_3O_9$. Отсутствие на всех дифрактограммах отражений рубидиевого микроклина $RbAlSi_2O_{10}$ [17] указывает на незначительное присутствие данной кристаллической фазы в образцах.

Полосы поглощения в зарегистрированных ИК-спектрах синтезированных образцов (рис. 5) хорошо соответствуют спектрам боросиликатных стекол [18–20]. В области $400–800\text{ см}^{-1}$ всех спектров присутствует полоса поглощения с максимумом около 430 см^{-1} , обусловленная деформационными колебаниями мостиков $Si(Al,B)–O–Si$. Появление дополнительной полосы с максимумом около $500–510\text{ см}^{-1}$ можно отнести к присутствию бадделеита, в ИК-спектре которого наблюдается интенсивное поглощение в этой части спектра. Наблюдаемая асимметричная широкая полоса $700–800\text{ см}^{-1}$ связана с деформационными колебаниями планарных треугольников $[BO_3]$ (710 см^{-1}), валентными колебаниями связи $Al–O$ в тетраэдрах $[AlO_4]^-$ (730 см^{-1}) и валентными колебаниями мостиков $–Si–O–Si–$ (760 см^{-1}) [20].

В области $800–1200\text{ см}^{-1}$ всех приведенных ИК-спектров доминирует интенсивная полоса поглощения с максимумом около 1000 см^{-1} . Эта полоса имеет сложную форму и фактически является суперпозицией нескольких компонентов, которые соответствуют антисимметричным валентным колебаниям связи $B–O$ в тетраэдрах $[BO_4]^-$

($880–920\text{ см}^{-1}$), немостиковым связям $Si–O–$ ($950–980\text{ см}^{-1}$) и мостиковым связям $Si(Al,B)–O–Si$ (около 1050 см^{-1}). Наблюдаемое изменение фор-

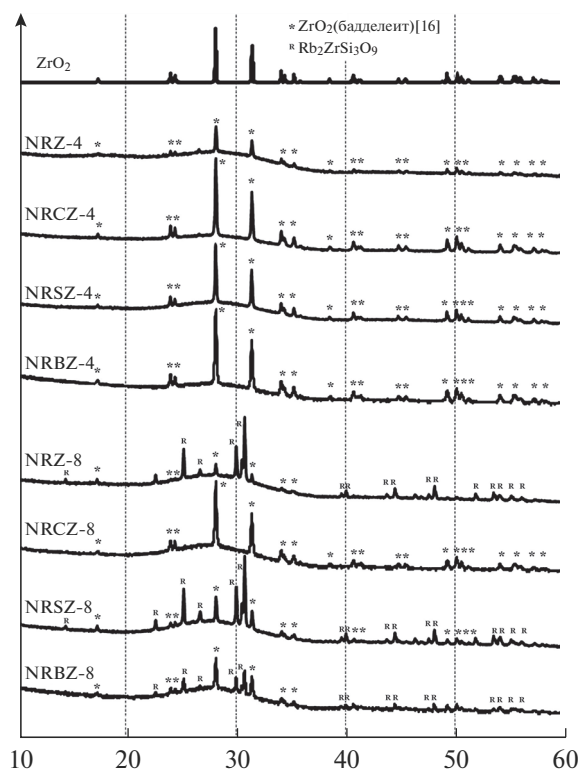


Рис. 4. Дифрактограммы синтезированных образцов.

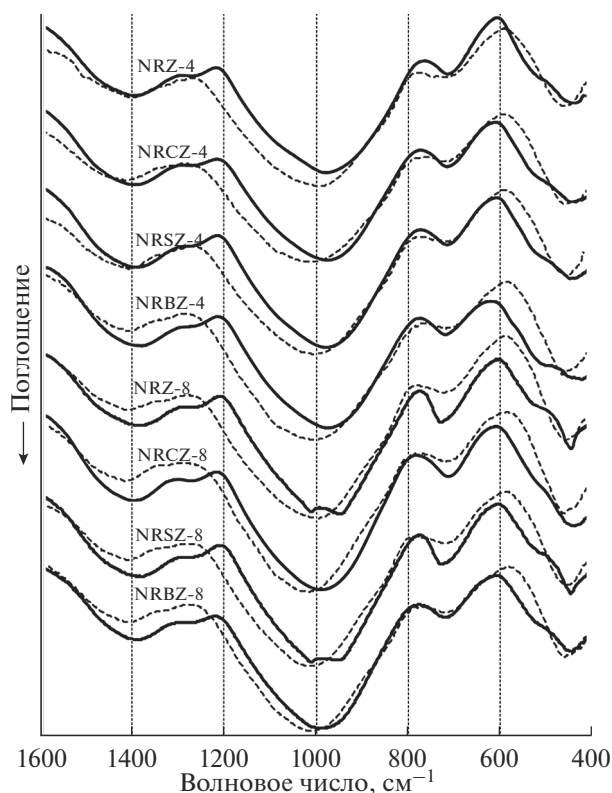


Рис. 5. ИК-спектры пропускания образцов, синтезированных с добавлением (сплошные линии) и без добавления циркония (штриховые линии).

мы этой полосы по сравнению со спектрами стекол, синтезированных без циркония, можно объяснить уменьшением содержания тетраэдров $[\text{BO}_4]^-$ и увеличением концентрации мостиковых связей $\text{Si}(\text{Al}, \text{B})-\text{O}-\text{Si}$.

В области $1200-1600 \text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения с максимумами около 1275 и 1400 см^{-1} , которые обусловлены колебаниями планарных треугольников $[\text{BO}_3]$. Увеличение их интегральной ин-

Таблица 3. Плотность образцов

Образец*	ρ , г/см ³	Образец**	ρ , г/см ³
NR-4	2.574	NRZ-4	2.792
NRC-4	2.612	NRCZ-4	2.880
NRS-4	2.662	NRSZ-4	2.899
NRB-4	2.785	NRBZ-4	3.094
NR-8	2.659	NRZ-8	2.869
NRC-8	2.696	NRCZ-8	2.933
NRS-8	2.732	NRSZ-8	2.951
NRB-8	2.863	NRBZ-8	3.112

* Образцы, синтезированные без добавления циркония

** Образцы, синтезированные с добавлением циркония.

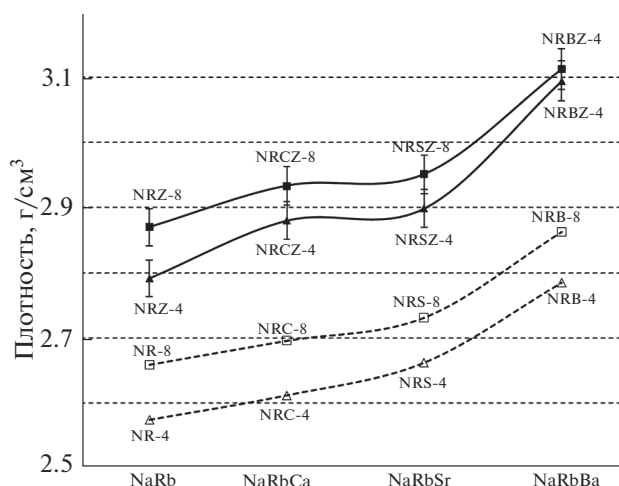


Рис. 6. Плотность образцов, синтезированных с добавлением (сплошные линии) и без добавления циркония (штриховые линии), в зависимости от набора щелочных и щелочноземельных катионов-модификаторов в их составе.

тенсивности в ИК-спектрах цирконийсодержащих образцов по сравнению со спектрами образцов, синтезированных без циркония (пунктирные линии) указывает на увеличение содержания треугольников $[\text{BO}_3]$ в структуре стекол с цирконием.

Средние значения плотности, рассчитанные на основе данных трех определений для каждого образца, приведены в табл. 3. Эти значения лежат в пределах от 2.79 до 3.11 г/см^3 , различие в плотности между образцами хорошо объясняются отличием в химическом составе. Наименьшей плотностью обладают образцы, не содержащие щелочноземельных катионов. Плотность образцов выше в серии с более высоким содержанием рубидия ($6.7-8.5 \text{ мол. \%}$) и последовательно возрастает при переходе от кальциевого стекла к стеклам, содержащим стронций и барий (рис. 6). Установленный диапазон значений плотности выше величин, полученных нами для аналогичных по составу образцов данной системы, ранее синтезированных без добавления циркония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В образцах стеклосодержащих матричных материалов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba}, \text{Ca})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, полученных охлаждением расплава с более низким содержанием рубидия ($3.6-4.5 \text{ мол. \%}$), наблюдается формирование вещества с однородной высокополимеризованной структурой алюмоборосиликатного стекла с относительно высокой концентрацией циркония и равномерным распределением всех компонентов. Присутствие в стеклянной матрице небольших кристаллов

бадделеита отражает количество избыточного циркония в расплаве.

Образцы, синтезированные из расплава с более высоким содержанием рубидия (6.7–8.5 мол. %), характеризуются менее однородной структурой и более высокой концентрацией кристаллических фаз. Цирконий наблюдается не только в структурных единицах стекла и кристаллах бадделеита, но и в составе кристаллов цирконосиликата рубидия. Формирование рубидиевого цирконосиликата сопровождается уменьшением доли кристаллов бадделеита. На отдельных участках также обнаружено присутствие кристаллов алюмосиликата рубидия (рубидиевого микроклина, рубиклина). Значительная неоднородность и раскристаллизация этих образцов является следствием избыточного содержания рубидия и циркония в расплаве.

Процесс растворения 10 мол. % ZrO_2 в исследуемых рубидийсодержащих боросиликатных стекло-керамических материалах связан с распределением большей его части (8–9.5 мол. %) в структуре стекла. Формирование кристаллических фаз с участием избыточного циркония (0.5–2 мол. %) обусловлено недостатком ионов натрия для компенсации заряда ионов Zr^{2+} при его встраивании в структуру стекла.

Таким образом, внесение 10 мол. % ZrO_2 является избыточным во всем диапазоне изученных составов матричных материалов. Более низкое содержание рубидия в составе матричных материалов для иммобилизации циркония является предпочтительным вследствие большей однородности получаемых материалов. Все это указывает на необходимость ограничения содержания оксида циркония до ~8 мол. % и оксида рубидия до ~4 мол. % в составе ПАО при их иммобилизации методом остекловывания с использованием матричных материалов изученной системы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Подготовка образцов, исследование выбранными методами и обработка результатов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20024, <https://rscf.ru/project/22-23-20024/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A.* Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. N. Y.: Nova Science, 2009. 445 p.
2. *Donald I.W.* Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. N. Y.: Wiley, 2010. 507 p. <https://doi.org/10.1002/9781444319354>
3. *Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N.* An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, 3rd ed. Amsterdam:

- Elsevier, 2019. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102702-8.00001-7>
4. *Singh B.K., Hafeez M.A., Kim H., Hong S., Kang J., Um W.* Inorganic Waste Forms for Efficient Immobilization of Radionuclides // ACS ES&T Eng. 2021. V. 1. № 8. P. 1149–1170. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00184>
5. *Quintas A., Caurant D., Majerus O., Loiseau P., Charpentier T., Dussossoy J.-L.* ZrO_2 Addition in Soda-Lime Aluminoborosilicate Glasses Containing Rare Earths: Impact on the Network Structure // J. Alloys Compd. 2017. V. 714. P. 47–62. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.182>
6. *Vienna J.D., Collins E.D., Crum J.V., Ebert W.L., Frank S.M., Garn T.G., Gombert D., Jones R., Jubin R.T., Maio V., Marra J.C., Maty J., Nenoff T.M., Riley B.J., Seigny G.J., Soelberg N., Strachan D., Thallapally P.K., Westsik J.H., Jr.* Closed Fuel Cycle Waste Treatment Strategy, FCRD-MRWFD-2015-000674. PNNL-24114. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2015. https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-24114.pdf
7. *Lu X. et al.* Effect of ZrO_2 on the Structure and Properties of Soda-Lime Silicate Glasses from Molecular Dynamics Simulations // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 491. P. 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.013>
8. *Chen H., Marcial J., Ahmadzadeh M., Patil D., McCloy J.S.* Partitioning of Rare Earths in Multiphase Nuclear Waste Glass-Ceramics // Int. J. Appl. Glass Sci. 2020. V. 11. P. 660–675. <https://doi.org/10.1111/ijag.15726>
9. *Keshavarzi A., Russel C.* The Effect of TiO_2 and ZrO_2 Addition on the Crystallization of Ce^{3+} Doped Yttrium Aluminium Garnet from Glasses in the System $Y_2O_3/Al_2O_3/SiO_2/AlF_3$ // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 132. № 2. P. 278–83. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.012>
10. *Guo Y., Liu C., Wang J., Ruan J., Li X., Han J., Xie J.* Effect of ZrO_2 Crystallization on Ion Exchange Properties in Aluminosilicate Glass // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 5. P. 2179–2184. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.001>
11. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I.* Thermal Study of Melting, Transition and Crystallization of Rubidium and Caesium Borosilicate Glasses // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 18368–18372. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.169>
12. *Еремяшев В.Е., Мазур А.С., Толстой П.М., Осипова Л.М.* Исследование особенностей структуры рубидиевых боросиликатных стекол методом ЯМР-спектроскопии // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 538–543. <https://doi.org/10.1134/S0020168519050054>
13. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I.* Cerium Influence on the Thermal Properties and Structure of High-Alkaline Borosilicate Glasses // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139. № 2. P. 991–997. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08472-6>
14. *Arima M., Edgar A.D.* Stability of Wadeite ($Zr_2K_4Si_6O_{18}$) under Upper Mantle Conditions: Petrological Implications // Contr. Mineral. Petrol. 1980. V. 72. № 2.

- P. 191–195.
<https://doi.org/10.1007/bf00399479>
15. *Fewox C.S., Kirumakki S.R., Clearfield A.* Structural and Mechanistic Investigation of Rubidium Ion Exchange in Potassium Zirconium Trisilicate // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 3. P. 384–392.
<https://doi.org/10.1021/cm061835x>
 16. *Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N.* The Power of Databases: the RRUFF Project // *Highlights in Mineralogical Crystallography* / Eds. Armbruster T., Danisi R.M. Berlin: Gruyter, 2015. P. 1–30.
<http://rruff.info>
 17. *Kyono A., Kimata M.* Refinement of the Crystal Structure of a Synthetic Non-Stoichiometric Rb-Feldspar // *Miner. Mag.* 2001. V. 65. № 4. P. 523–531.
<https://doi.org/10.1180/002646101750377542>
 18. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds // *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. N. Y.: Wiley, 1986. 484 p.
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
 19. *Еремяшев В.Е., Осипов А.А., Осипова Л.М.* Изучение влияния замещения катиона натрия катионами щелочноземельных металлов на структуру боросиликатных стекол // *Стекло и керамика*. 2011. № 7. С. 3–7.
<https://doi.org/10.1007/s10717-011-9353-5>
 20. *Wan J., Cheng J., Lu P.* The Coordination State of B and Al of Borosilicate Glass by IR Spectra // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater.* 2008. V. 23. P. 419–421.
<https://doi.org/10.1007/s11595-007-3419-9>