

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.226'63'36:542.61

РАСТВОРИМОСТЬ ДВОЙНОГО СУЛЬФАТА СКАНДИЯ-ЦЕЗИЯ $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Л. А. Пасечник^a, *, И. С. Медянкина^a, А. П. Тютюнник^a, В. Г. Бамбуров^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 05.08.2023 г.

Сульфоскандат цезия $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}$, $a = b = 5.0971(1)$, $c = 8.6924(5)$ Å, $V = 195.580(2)$ Å³, $Z = 1$) получен кристаллизацией из водных растворов в виде слоистых гексагональных призм размером до 50 мкм и толщиной до 2–5 мкм. Его растворимость в воде равна 0.0104 моль/л при $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Снижение растворимости скандия в виде $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ достигается повышением кислотности до 3.5–5.5 М H_2SO_4 и дополнительным введением Cs_2SO_4 . Экспериментальные данные подтверждены расчетами, основанными на учете изменения ионной силы раствора и влияния одновременного присутствия ионов Cs^+ и HSO_4^- . Результаты будут полезны при изучении поведения близких по свойствам соединений редких металлов и их разделения.

Ключевые слова: двойные сульфаты, скандий, цезий, растворимость, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X23601268, **EDN:** BVUSWO

ВВЕДЕНИЕ

Сернокислые среды — одни из наиболее перспективных в технологии переработки редкометалльного сырья [1]. По сернокислотной технологии в мире перерабатывается большая часть фосфоритовых и апатитовых концентратов, а для бастнезита и монацита реализуется спекание с концентрированной серной кислотой с последующим выщелачиванием редкоземельных элементов (РЗЭ) водой [2]. Далее концентрат РЗЭ (так же как и из экстракционной фосфорной кислоты) селективно выделяется при повышении концентрации H_2SO_4 в присутствии солей натрия [3], что обусловлено их меньшей растворимостью по сравнению с солями калия [4]. Одновременно в осадок в ощутимых количествах могут переходить благодаря изоморфной сокристаллизации даже хорошо растворимые в фосфорно-сернокислых растворах двойные соли не только РЗЭ [1], но и малорастворимые смешанные соли других металлов [5–7]. При переработке скандийсодержащего концентрата для минимизации затрат предложено осаждение сульфата скандия и натрия [8]. Ранее нами было разработано селективное извлечение скандия с высокими коэффициентами разделения от макропримесей алюминия, железа(III), титана, циркония и кальция кристаллизацией двойных сульфатов аммония и скандия при переработке красных шламов глиноземного производства [9].

Благодаря различию в растворимости двойной сульфат $\text{K}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ с выходом более 98% был предложен для селективного отделения скандия от близких по свойствам иттрия и иттербия [10].

Несмотря на то, что наиболее типичными для РЗЭ являются двойные соли состава $\text{MR}_3\text{Э}(\text{SO}_4)_2$, в том числе в виде кристаллогидратов [11], где М — катион аммония или щелочного металла, из растворов сульфатов NH_4^+ , K^+ , Rb^+ или Cs^+ со скандием кристаллизуются только безводные соединения. Из гидратированных соединений для натрия достоверно идентифицирован только пентагидрат $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, для Li^+ — дигидрат $\text{LiSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12].

Обнаружить и решить структуры полиморфных модификаций и определить условия существования аммонийных солей $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ впервые удалось нам в работах [13, 14]. Отсутствие достоверных данных о подобных соединениях является существенным препятствием для идентификации продуктов при переработке многокомпонентного сырья [15]. Скудные сведения о физико-химических свойствах сульфатов скандия, необходимые в препаративной химии и технологии, требуют дальнейших исследований. Кроме того, трудоемкость и продолжительность экспериментов, сложность отображения диаграмм растворимости многокомпонентных систем на

плоскости диктуют необходимость изучения граничных разрезов с фиксированным составом [16, 17]. Зачастую это даже более полезно для разработки конкретных режимов и оценки поведения элементов в технологических процессах [18].

В группе сульфатных комплексов скандия сульфоскандат цезия состава $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ характеризуется наименьшей величиной растворимости в воде [12], поэтому в настоящей работе прослежено влияние концентрации серной кислоты на его растворимость и предложены новые условия кристаллизации, в том числе с целью минимизации растворимости скандия в виде двойной соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реактивы: Cs_2SO_4 марки “х. ч.”, Sc_2O_3 99.999% (ООО “Ланхит”), концентрированную серную кислоту H_2SO_4 “ч. д. а.” (АО “ЭКОС-1”) и спирт этиловый ректификованный 95% (АО “РФК”). Кристаллы двойной соли $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ были получены из сульфатного раствора аналогично синтезу $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ [13]. Растворы сульфатов металлов смешивали в горячем виде, при этом в скандиевый раствор предварительно добавляли концентрированную серную кислоту до 3.5–5.5 моль/л H_2SO_4 , а количество сульфата цезия задавали конечной концентрацией в общем растворе 0.25 моль/л Cs_2SO_4 . После смешивания горячих (~70–75°C) растворов солей в течение первых 10–20 мин из прозрачного раствора выпадал осадок, который выдерживали в растворе для созревания в течение 1 сут. Осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом для удаления избытка сульфатов, сушили на воздухе при температуре 120–125°C и хранили в вакуумном эксикаторе над силикагелем.

Содержание скандия устанавливали трилонометрически с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора, содержание малых количеств скандия в твердых продуктах и растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Elan 9000, Perkin-Elmer), содержание цезия – методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрофотометр AAS 503, Perkin-Elmer). Концентрацию серной кислоты в растворах определяли кислотнo-основным титрованием, содержание серы в твердых веществах – гравиметрически осаждением BaSO_4 .

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре STADI-P (STOE), оснащенном линейным позиционно-чувствительным детектором, в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 5^\circ$ – 120° с шагом 0.02° . Морфологию и микроструктуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-6390LA JEOL), снабженного рентгеновским спектрометром (EDS Inca

Energy 250), термические свойства – методом термогравиметрии (SETSYS Evolution, Setaram).

Растворимость в системах исследовали методом изотермического насыщения путем выдержки избытка вещества в соответствующем растворителе в герметичном сосуде при постоянных температуре и перемешивании до тех пор, пока его концентрация не перестанет изменяться, т.е. до установления равновесного состояния [19]. Для этого смеси, содержащие по 0.1 г $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ (предварительно полученного и проанализированного) и 10 мл дистиллированной воды или растворов H_2SO_4 с концентрацией от 0 до 5.796 моль/л, выдерживали в термостате при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение ~120 ч при постоянном перемешивании. По окончании выдержки твердые и жидкие фазы разделяли и определяли их состав. Аналогичное исследование проводили в присутствии в сернокислом растворе 0.2 моль/л Cs_2SO_4 .

Выход скандия $\omega(\text{Sc})$ (%) рассчитывали по формуле:

$$\omega(\text{Sc}), \% = 100\% \times (1 - m(\text{Sc}_{\text{кон}})/m(\text{Sc}_{\text{исх}})), \quad (1)$$

где $m(\text{Sc}_{\text{исх}})$ и $m(\text{Sc}_{\text{кон}})$ – количество скандия (г) в исходном растворе и после осаждения двойной соли соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический анализ (табл. 1) полученной для экспериментов двойной соли показал соответствие определенного состава расчетному для $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$, а рентгенофазовый – отсутствие примесных фаз. Методом термогравиметрии подтверждено отсутствие кристаллизационной воды. По аналогии с $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ [13] рентгенограмма $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 1) индиферентна в тригональной сингонии (пр. гр. $P\bar{3}$) с параметрами $a = b = 5.0971(1)$, $c = 8.6924(5)$ Å, $V = 195.580(2)$ Å³ ($Z = 1$). Пиков примесных фаз не обнаружено. Благодаря большой разнице в ионных радиусах Sc и Cs в соединении реализуется слоистая структура.

На СЭМ-изображении (рис. 2а) показаны частицы $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$, представляющие собой практически правильные гексагональные слоистые призмы и их различные по размеру (5–50 мкм и толщиной до 2–5 мкм) осколки. Все вершины шестиугольной призмы неразрушенных кристаллитов близки к 120° . EDS-спектр (рис. 2б), отображающий наличие линий Sc, Cs, S и O, также подтверждает химический состав.

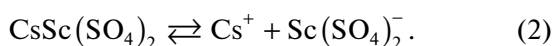
Поскольку ион скандия Sc^{3+} , обладающий малым поляризационным действием, прочнее связывается с сульфат-ионами, чем с молекулами воды, с образованием устойчивого комплексного сульфоскандат-иона [12], подобные двойные сульфаты скандия рассматриваются как комплексные соеди-

Таблица 1. Результаты анализа и растворимость CsSc(SO₄)₂ при 25 ± 1 °С

Найдено, мас. %			Рассчитано, мас. %			ω(Sc), %	S _{эксп} , моль/л	S _{лит} , моль/л*
Cs	Sc	S	Cs	Sc	S			
34.9	12.3	17.45	35.92	12.15	17.33	99.7	0.0104	0.0144

* При 20 °С [15].

нения. Более высокие значения молекулярной электропроводности растворов солей MSc(SO₄)₂ по сравнению с двухионным электролитом MX были объяснены авторами [20] распадом иона Sc(SO₄)₂⁻ на два других иона: ScSO₄⁺ и Sc(SO₄)₃³⁻. Однако существенно меньшие значения для CsSc(SO₄)₂, чем для четырехионного электролита типа MX₃, не позволяют говорить о полном протекании второго процесса. Термодинамические исследования зависимости растворимости РЗЭ от анионного фона растворов показали, что практически для всех металлов преобладающей растворимой формой является РЗЭ(SO₄)₂⁻ в широком диапазоне концентраций иона SO₄²⁻ [21]. Кроме того, экспериментальные данные по растворимости разных по содержанию воды кристаллогидратов и двойных солей с натрием для одного РЗЭ, среди которых практически отсутствуют сведения о соединениях скандия и тем более о двойной соли с цезием, сопоставимы между собой и согласуются с расчетными величинами, основанными на использовании термодинамических данных [22, 23]. Поэтому при расчете растворимости CsSc(SO₄)₂ можно исходить из допущения, что содержание иона Sc(SO₄)₂⁻ много больше концентрации других форм, а растворение происходит по уравнению:



Таким образом, экспериментальное значение растворимости CsSc(SO₄)₂ в воде (S_{эксп}, моль/л) можно оценить из уравнения:

$$S_{\text{эксп}} = \sqrt{K_{\text{sp}}} \quad (3)$$

где K_{sp} обозначает константу равновесия при постоянных значениях p и T и представляет собой произведение растворимости, которое практически является произведением активностей ионов a_{Cs⁺} и a_{Sc³⁺}:

$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Cs}^+} a_{\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-} = a_{\text{Cs}^+} a_{\text{Sc}^{3+}} \quad (4)$$

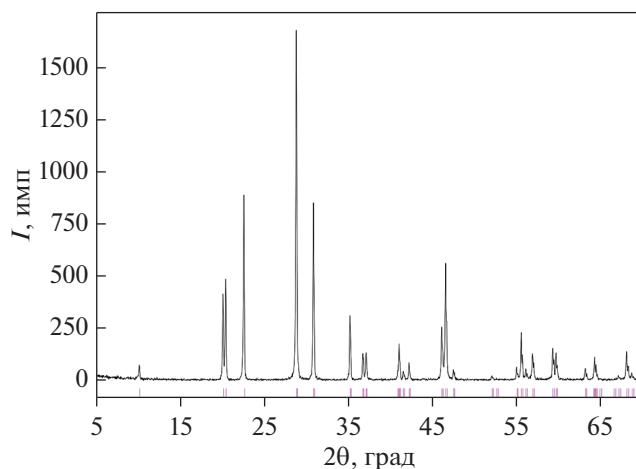
В условиях бесконечного разбавления с учетом равенства коэффициентов активности участвующих в растворении однозарядных ионов γ_{Cs⁺} = γ_{Sc(SO₄)₂⁻} ≈ 1 активности ионов в уравнении (4) равны между собой и экспериментально определя-

емой равновесной концентрации скандия [Sc³⁺]. Растворимость в этом случае определяется по уравнению:

$$S_{\text{эксп}} = \sqrt{[\text{Sc}^{3+}]^2} = [\text{Sc}^{3+}] \quad (5)$$

Полученное из экспериментальной аналитической концентрации скандия в водном растворе после выдержки до равновесного состояния значение растворимости S_{эксп} сопоставимо с литературным S_{лит} (табл. 1). Несколько меньшее значение S_{эксп} может быть связано с неравновесным состоянием в наших экспериментах либо с появлением некоторого количества кислоты или даже остатка сульфатных солей при определении растворимости авторами [24]. Раствор с концентрацией 0.004 моль/л CsSc(SO₄)₂ показывал слабокислую реакцию с величиной pH 3.90 [22].

При расчетной оценке растворимости CsSc(SO₄)₂ в растворах сильного электролита H₂SO₄ необходимо учитывать изменение ионной силы в зависимости от концентрации кислоты, влияние присутствия ионных форм кислоты (H₂SO₄, HSO₄⁻, SO₄²⁻), взаимодействие ионов малорастворимого вещества с этими и другими ионами, в том числе с образованием более насыщенного комплекса Sc(SO₄)₃³⁻ и др. Таким образом, растворимость должна быть оценена с использованием коэффи-

**Рис. 1.** Экспериментальная и штрих-рентгенограммы CsSc(SO₄)₂.

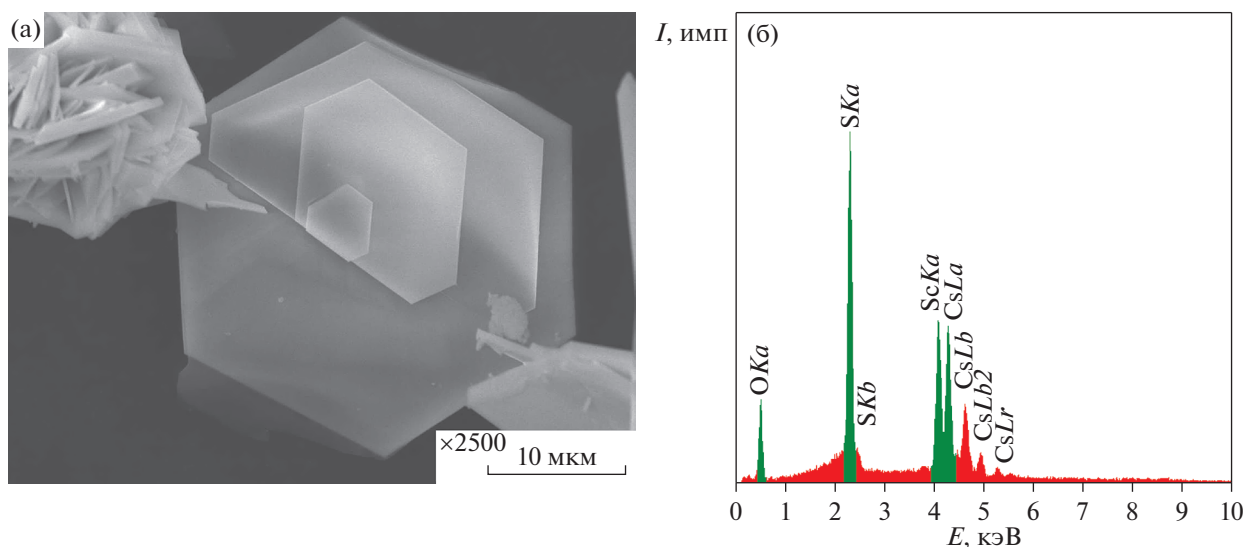


Рис. 2. СЭМ-изображение $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ (а) и EDS-спектр области изображения (б).

циентов активности γ_i , которые задаются эмпирическим выражением расширенного уравнения Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} + b_iI, \quad (6)$$

где A и B — коэффициенты, характеризующие природу растворителя, a_i и b_i — параметры, специфичные для конкретного иона, I — ионная сила раствора [23]. Ряд поправок в уравнение (6) вводят еще дополнительные эмпирические константы, которые учитывают поляризацию растворителя и изменение ионной атмосферы при увеличении концентрации ионов раствора [24]. Несмотря на то, что при высокой ионной силе данное уравнение не дает надежных результатов, все расчеты проводили единообразно, а сами расчеты (отдельные коэффициенты в уравнениях) уточняли и оптимизировали методами последовательных приближений под полученные экспериментальные данные [25, 26].

Таким образом, для оценки растворимости $S_{\text{расч}}$ с изменением состава растворов следует учитывать факторы, оказывающие наибольшее влияние на равновесное состояние ионов малорастворимой соли. В области малых концентраций кислоты растворимость S_1 определяется влиянием ионной силы растворов. С увеличением кислотности растворов превалирующим оказывается вклад S_2 , количественно отражающий содержание ионных форм H_2SO_4 . Соответствующие доли вкладов x_1 и x_2 показывают относительное изменение концентрации кислоты в зависимости от максимального экспериментального значения:

$$S_{\text{расч}} = x_1S_1 + x_2S_2. \quad (7)$$

Использование среднеионного коэффициента активности для 1-1 валентного электролита в соответствии с уравнением (2), а также существование в сильноокислых растворах преимущественно гидросульфат-иона HSO_4^- [23, 27], концентрация которого задается общей концентрацией серной кислоты $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, учитываются в уравнении (8) для вычисления $S_{\text{расч}}$:

$$S_{\text{расч}} = x_1 \sqrt{\frac{\text{ПР}}{\gamma_{\text{Cs}^+}^2}} + x_2 \frac{\text{ПР}}{\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}, \quad (8)$$

где γ_{Cs} — коэффициент активности однозарядных ионов, записанный на примере иона Cs^+ . Добавление соли Cs_2SO_4 к водным растворам, т.е. общего иона с малорастворимым веществом, отражается в первом слагаемом уравнения (9):

$$S_{\text{общ}} = x_1 \frac{\text{ПР}}{\gamma_{\text{Cs}^+}^2 \text{C}_{\text{Cs}^+}} + x_2 \frac{\text{ПР}}{\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}. \quad (9)$$

Экспериментальные данные для растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$, полученные на основе аналитически определенной концентрации скандия в растворах в зависимости от концентрации серной кислоты, а также с добавлением 0.2 М Cs_2SO_4 представлены на рис. 3. Полученные кривые фактически представляют собой изотермы растворимости систем $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2\text{—Cs}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при $25 \pm 1^\circ\text{C}$, в которых в донной фазе присутствует нерастворимый остаток двойной соли $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$.

Как видно из зависимостей, растворимость скандия повышается до концентрации 0.5 моль/л H_2SO_4 для первой системы и до 0.3 моль/л H_2SO_4 для системы с добавкой соли цезия в результате

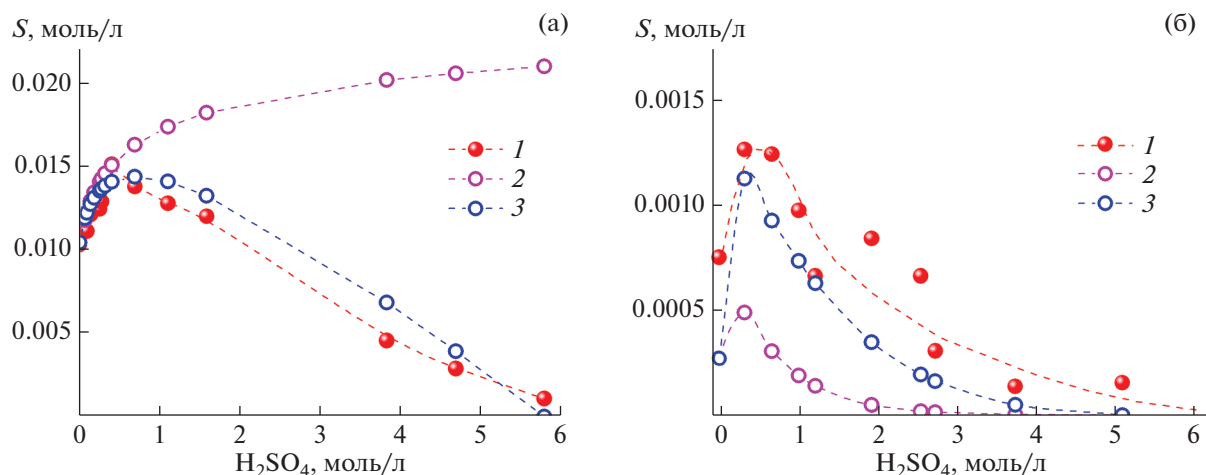


Рис. 3. Зависимость растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ от концентрации H_2SO_4 при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в отсутствие (а) и в присутствии $0.2 \text{ M Cs}_2\text{SO}_4$ (б): 1 — экспериментальные данные, 2 и 3 — результаты расчетов 1 и 2 для соответствующих систем.

роста ионной силы раствора и небольшого снижения коэффициентов активности однозарядных ионов, входящих в состав малорастворимого вещества $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$. Кроме того, повышение растворимости при низких концентрациях кислоты обусловлено, вероятно, образованием более насыщенных анионных комплексов, в частности $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3+}$. При дальнейшем повышении кислотности растворимость $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ снижается и достигает минимальных значений при концентрации $5.5\text{--}6.0 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$ в первом случае. Этот процесс обусловлен и описывается высаливающим действием одноименных ионов HSO_4^- , как и введение дополнительно Cs_2SO_4 во вторую исследуемую систему, где наиболее резкое снижение растворимости скандия достигается уже при $\sim 2.5 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$.

Расчетные данные, учитывающие определяющее влияние только первого слагаемого (расчет 1) и двух слагаемых одновременно (расчет 2) в уравнении (8) приведены на рис. 3а. Полученные расчетные значения и экспериментальные данные растворимости показали хорошую сходимость при низкой концентрации кислоты ($< 0.5 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$); значимое расхождение наблюдается при увеличении ионной силы раствора $I > 1$. Расхождение с повышением кислотности может быть связано с расхождением в расчетах коэффициентов активностей, а также с необходимостью учета комплексообразования и других взаимодействий, в том числе и взаимодействия ионов между собой. В то же время, по-видимому, последующее превалирующее влияние гидросульфат-иона HSO_4^- позволило получить достаточно хорошее согласие с экспериментом в области высоких концентраций H_2SO_4 .

Расчетные данные по зависимости растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ от кислотности в присутствии соли цезия по уравнению (9) (рис. 3б, расчет 1) оказываются несколько ниже экспериментальных, что может быть обусловлено завышенным учетом влияния ионной силы раствора. При эмпирическом двукратном снижении фоновой концентрации ионов цезия в растворах расчетные значения растворимости (рис. 3б, расчет 2) приближаются к экспериментальным. С другой стороны, добавление ионов цезия сдвигает равновесие реакции растворения $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ по уравнению (2) вправо.

В целом используемые условия кристаллизации $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ при одновременном увеличении кислотности и введении сульфата цезия укладываются в общую тенденцию снижения растворимости двойных солей РЗЭ [28]. Однако конкретные параметры полного осаждения или растворения соли конкретного РЗЭ достоверно определяются только экспериментально [29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены и обоснованы условия кристаллизации из сернокислых растворов сульфоскандата цезия $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ с выходом более 99%. Определена растворимость $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ в воде при $25 \pm 1^\circ\text{C}$, которая составила 0.0104 моль/л . Экспериментально показано изменение растворимости $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2$ с ростом концентрации серной кислоты, в том числе в присутствии дополнительного количества сульфата цезия. Экспериментальные результаты подтверждены расчетными данными, основанными на учете изменения ионной силы раствора в системе $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и влияния одновременно присутствия одноименных ионов Cs^+ и HSO_4^- в

системе $\text{CsSc}(\text{SO}_4)_2\text{--Cs}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Растворимость скандия проходит через максимум около 0.5 моль/л H_2SO_4 в первой системе и около 0.3 моль/л H_2SO_4 во второй, обеспечивая условия максимального выхода скандия в разработанных условиях кристаллизации выше 5.5 М H_2SO_4 и 0.2 моль/л Cs_2SO_4 . Полученный результат стимулирует проведение дальнейших работ по изучению кристаллизации двойных солей РЗЭ с целью поиска новых фундаментальных данных, а также условий оптимизации технологических параметров при разделении близких по свойствам металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенофазовый анализ выполнен в Центре коллективного пользования “Рентгеноструктурный анализ” ИХТТ УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локшин Э.П., Тареева О.А. // Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке Хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
2. Sadri F., Nazari A.M., Ghahreman A. // J. Rare Earths. 2017. V. 35. P. 739.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60971-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60971-2)
3. Локшин Э.П., Тареева О.А. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 6. С. 899.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 7. С. 1058.
5. Петьков В.И., Боков А.И., Асабина Е.А., Боровикова Е.Ю. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 11. С. 1803.
6. Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодный Ю.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 382.
7. Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Тюльбенджян Г.С. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 150.
8. Сусс А.Г., Козырев А.Б., Панов А.В. Пат. РФ 2647398. 2018.
9. Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Chufarov A.Yu. et al. // Hydrometallurgy. 2021. V. 202. P. 105597.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105597>
10. Волков В.П., Гуцин А.П., Соловьев Б.А. и др. Пат. РФ 2079431. 1997.
11. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шанский В.М. // Соединения редкоземельных элементов: сульфаты, селенаты, теллулаты и хроматы. М.: Наука, 1986. 366 с.
12. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.
13. Pasechnik L.A., Tyutyunnik A.P., Enyashin A.N. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 255. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.037>
14. Pasechnik L.A., Tyutyunnik A.P., Enyashin A.N. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 3772.
<https://doi.org/10.1039/C8CE00593A>
15. Porvali A., Wilson B.P., Lundström M. // Waste Manag. 2018. V. 71. P. 381.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.031>
16. Pasechnik L.A., Sabirzyanov N.A., Yatsenko S.P. // Omsk Scientific Bull. 2003. V. 25. P. 219.
[https://www.omgtu.ru/general_information/media_omgtu/journal_of_oms_k_research_journal/files/arhiv/20-03/4\(25\)%20pdf.pdf](https://www.omgtu.ru/general_information/media_omgtu/journal_of_oms_k_research_journal/files/arhiv/20-03/4(25)%20pdf.pdf)
17. Скиба Г.С., Пономаренко Г.В., Кузнецов В.Я., Рыськина М.П. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 991.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19090204>
18. Balinski A., Atanasova P., Wiche O. et al. // Hydrometallurgy. 2019. V. 186. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105345>
19. Воскобойников Н.Б., Скиба С.Г. Новые методы исследования растворимости в водно-солевых системах. Л.: Наука, 1986. 146 с.
20. Комиссарова Л.Н., Башков Б.И., Шацкий В.М., Комиссарова Л.Н. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 6. С. 1507.
21. Han K.N. // Mining. Metall. Explor. 2019. V. 36. P. 215.
<https://doi.org/10.1007/s42461-018-0029-3>
22. Иванов-Эмин Л.Г., Коротаева В.Г., Ремизов А.И., Ежов Б.Н. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 3. С. 511.
23. Робинсон Р.А., Стокс Р.Г. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. литер., 1963. 646 с.
24. Shvarov Yu.V. // Appl. Geochem. 2015. V. 55. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.021>
25. Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю., Шваров Ю.В. // Геохимия. 2016. № 7. С. 659.
<https://doi.org/10.7868/S0016752516070116>
26. Das G., Lencka M.M., Eslamimanesh A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 131. P. 499.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.020>
27. Han K.N., Kim R. // Minerals. 2021. V. 11. P. 670.
<https://doi.org/10.3390/min11070670>
28. Judge W.D., Ng K.L., Moldoveanu G.A. et al. // Hydrometallurgy. 2023. V. 218. Art. 106054.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106054>
29. Локшин Э.П., Тареева О.А. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 12. С. 1946.
30. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 52. № 12. С. 1946.