

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Татосьяна Генриха Кареновича**

«Физико-химическое исследование систем

$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ ,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности:

1.4.1 - «Неорганическая химия»

**Актуальность работы.** Редкоземельные элементы, их соединения и интерметаллиды очень востребованы во многих областях промышленности за счет своих уникальных свойств. Специфическая химия, уникальное строение комплексных соединений и солей обуславливает повышенный интерес в областях фундаментальной и промышленной химии, что делает актуальными фундаментальные поисковые исследования в химии лантаноидов.

Содержание редкоземельных элементов и стронция в фосфогипсовых отходах производства экстракционной фосфорной кислоты достигает 1–2 масс. % для каждого элемента. Эти отходы возникают в процессе сернокислотного разложения хибинских апатитов. Поиск современных методов извлечения РЗЭ из подобных отходов — одно из приоритетных направлений в области переработки фосфогипса.

Вследствие изоструктурного строения соединений  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  можно предполагать, что использование  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в качестве кристаллической матрицы для кристаллизации и соосаждения соединений РЗЭ может быть целесообразным, так как растворимость  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  почти в 80 раз ниже, чем  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Полугидратная модификация сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  взаимодействует с двойными сульфатами РЗЭ и натрия и образует широкую область твердых растворов. В литературе практически отсутствуют сведения о взаимодействии полугидрата сульфата стронция с двойными сульфатами щелочных металлов и РЗЭ, что, предположительно, объясняется неустойчивостью  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , существование которого, обычно, не превышает 2 часов.

Работа посвящена изучению взаимодействия сульфатов стронция и двойных сульфатов калия и РЗЭ в широком температурном интервале.

**Целью настоящей работы** является установление особенностей фазообразования и существования областей твердых растворов в системах  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$  в широком температурном и концентрационном интервалах. Установление связи реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции при образовании твердых растворов.

### **Научная новизна работы.**

1. Показано, что в результате совместной кристаллизации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  происходит образование широкой области твердого раствора на основе тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в концентрационном интервале 100–20 мол.% системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , где гетеровалентное замещение ионов по схеме  $2\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Nd}^{3+}$  стабилизирует структуру полугидратных твердых растворов на основе исходных изоструктурных тригональных модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .
2. Установлены условия синтеза и получения двух моноклинных полиморфных модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{c}$ ) и тригональной модификации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $\text{P3}_121$ ).

3. Показано, что при термической обработке образцов твёрдых растворов системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  происходит частичная дегидратация образцов, а при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  наблюдается полная дегидратация и разложение твердых растворов с образованием индивидуальных фаз  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{SrSO}_4$ .
4. Впервые установлена высокая реакционная способность кристаллических матриц тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и ее обезвоженной моноклинной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$  к изоморфному гетеровалентному включению ионов  $\text{Nd}^{3+}$  при сокристаллизации с сульфатом неодима и образованием неустойчивых твердых растворов без участия ионов калия.
5. Установлено существование частично обезвоженной модификации состава  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ , которая образует твердые растворы с кристаллической матрицей  $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ).
6. В интервале температур  $25 - 900^\circ\text{C}$  установлена схема фазовых превращений в процессе нагревания  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в изучении сокристаллизации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , структурная близость которых, способствует образованию широкой области твердых растворов на основе тригональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  по схеме гетеровалентного замещения. Разложение образцов при нагревании бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  приводит к образованию безводных отдельных компонентов  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{SrSO}_4$ , что может быть использовано при разработке процессов получения концентратов РЗЭ.

Изучение сокристаллизации в отсутствие ионов  $\text{K}^+$  приводит к образованию широкой области твердых растворов в системе  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , которое сопровождается образованием большого количества вакансий в катионной подрешетке, что приводит к термодинамической неустойчивости твердых растворов и их последующему распаду на исходные компоненты. Это позволяет предложить альтернативный экстракционным процессам метод для получения чистого  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  без участия ионов  $\text{K}^+$ .

**Достоверность результатов.** Результаты, представленные в работе, получены и обработаны при помощи современных методов и оборудования. Полученные данные опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на XIV, XV, XVI и XVII Международных научно-практических конференциях «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва 2022, 2023, 2024, 2025) и Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии» (г. Москва, 2022 и 2023 гг)

**Публикации.** Основные положения диссертации получили полное отражение в 3 статьях в журнале «Russian Journal of Inorganic Chemistry» и 1 статье в журнале «Journal of Analytical Chemistry», индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, включающего 125 наименований. Работа изложена на 127 страницах печатного текста и содержит 39 рисунков и 33 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении**, обоснована актуальность темы, изложена основная цель, поставлены задачи и представлена структура диссертации, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрены следующие вопросы: а) распространение и применение и аналитическое определение РЗЭ б) некоторые физико-химические свойства  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  в) физико-химические свойства двойных сульфатов типа  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  г) Взаимодействие гидратных и безводных форм  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  с образованием областей твердых растворов и параметров их тригональных ячеек в результате гетеровалентных замещений атомов, где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$  и результаты построения фазовых диаграмм безводных сульфатных систем  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$ , с указанием областей твердых растворов на основе ромбической модификации  $\text{CaSO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ .

**Во второй главе** описаны методики синтеза соединений и результаты исследования процессов сокристаллизации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре. Произведен аналитический расчет содержащихся фаз в системе в системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Изучено поведение системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  при повышенных температурах. Изложены особенности и условия синтеза модификаций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**В третьей главе** идет обобщение полученных сведений о совместной кристаллизации  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  с образованием твердых растворов и их дегидратации с последующим разложением твердых растворов до безводных сульфатов.

При обсуждении результатов работы указано, что введение реактивов калия, неодима и стронция при процессе сокристаллизации необходимо в ионном состоянии, т.е., в виде растворимых солей нитратов или хлоридов с последующим внесением серной кислоты в стехиометрическом соотношении.

Определены температурные и концентрационные интервалы существования твердых растворов.

Предложена схема фазовых превращений в процессе нагревания  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и его безводных модификаций вплоть до температуры его инконгруэнтного плавления.

**В четвертой главе** приводятся основные результаты работы с выводами, имеющими практическую и научную значимость.

Следует отметить, что выполненная работа является логически и последовательно построенным исследованием, содержит большой экспериментальный материал, полученные данные хорошо изложены и грамотно обобщены. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

По содержанию работы сделаны следующие **замечания**:

1. Как и в любой большой работе в тексте обнаруживаются досадные опечатки и неточности формулировок. Особенно бросаются в глаза различные форматы рисунков, отсутствие осей некоторых графиков и другие недоработки автора.
2. Актуальность и практическая значимость работы, изложенные во введении не очевидны. Предполагается применение описанного метода сокристаллизации для концентрирования лантаноидов, но нет сравнения с другими современными решениями этого вопроса, в частности с экстракционными.
3. В работе указано, что растворимость у  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ниже, чем у  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Рассматривалась ли возможность использования матрицы сульфата бария вместо

сульфата стронция, так как растворимость у  $BaSO_4$  еще ниже, чем у  $SrSO_4$ , что может обуславливаться более высоким выходом соосаждения твёрдых растворов?

4. В работе нет четкого обоснования выбора неодима как представителя семейства лантаноидов. Как правило структурные работы на этих металлах ведут с выборкой в минимум три элемента: лантан, гадолиний и лютеций.
5. В работе отсутствует сопоставление дифрактограмм с ранее описанными соединениями лантана.

Несмотря на сделанные замечания, работа **Татосяна Г.К.** является законченной и соответствует большинству пунктов паспорта специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

**Общее заключение по диссертационной работе.** Диссертационная работа **Татосяна Генриха Кареновича** на тему: «Физико-химическое исследование систем  $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$  и  $KNd(SO_4)_2 - SrSO_4$ , представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.1 Неорганическая химия отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД. Автор диссертации, **Татосян Генрих Каренович**, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник (Лаборатория и технеция (Научное направление «Химия и технология радиоактивных элементов, радиация)).

Кандидат химических наук,

Волков Михаил Александрович,

«10» 03 2026г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии А.Н. Фрумкина»,

119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп 4.

m

Подпись к.х.н. Волкова М.А. заверяю:

Секретарь Ученого совета РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
к.х.н. Варшавская И.Г.

