

УДК 661.882:546.74:542.943.6

DOI: 10.17223/24135542/8/1

А.И. Николаев^{1,2}, С.В. Кривовичев^{2,3}

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Россия)*

² *Кольский научный центр РАН (г. Апатиты, Россия)*

³ *Санкт-Петербургский государственный университет (г. Санкт-Петербург, Россия)*

**Природные минералы и их синтетические аналоги
как прототипы функциональных материалов:
опыт работы Центра наноматериаловедения
Кольского научного центра РАН**

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Программы ПРАН Арктика за 2016–2017 гг. (проект № 88)

Выйдя в XVIII–XIX вв. из минералогии, неорганической химия и материаловедение нечасто обращаются к своим геологическим истокам. Также и минералогия, проделав значительный путь в понимании природных процессов образования и трансформации химических соединений, не всегда внимательно относится к своим удивительным находкам. На основании собственных исследований и литературного материала установлены современные аспекты взаимодействия материаловедения и минералогии. На материалах Кольского научного центра РАН показано, как советская и российская наука «упустила» ряд минералогических открытий, которые были внедрены за рубежом, а также что сделано и что нужно сделать для того, чтобы это не повторялось. В работе также освещена история создания Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН и его современные разработки, выполненные на основе минералогической информации.

Ключевые слова: минерал; титаносиликат; титанат; гидротермальный синтез; сорбент; радиоактивные отходы; минералоподобная керамика.

Введение

Геология, обеспечивая запросы общества в сырьевых ресурсах и материалах, сыграла большую роль в развитии химической технологии и материаловедения. Понимание закономерностей образования отдельных минеральных видов способствует созданию современных технологий высокотехнологичных (функциональных) материалов. Достижения в области химической технологии и материаловедения помогают геологам и минералогам расширять пути образования минералов, получать дополнительную информацию о свойствах и потенциальных областях их применения.

Минералогия относится к отраслям геологических наук, которые отвечают уровню точных наук. В последние годы ей уделяется возрастающее

внимание со стороны негеологических дисциплин: химии, физики и др., в первую очередь определяющих направления научно-технического прогресса. Минералогические исследования оказывают заметное влияние на современное материаловедение, которое активно использует уникальные физические и физико-химические свойства минералов для синтеза аналогичных соединений в промышленном объеме. Основным фактором, контролирующим проявление полезных свойств вещества, является его кристаллическая структура. Например, минералы, в кристаллической структуре которых присутствуют широкие каналы (или системы каналов), проявляют свойства молекулярных сит, соединения с крупными «фонарями», занятыми щелочными металлами, – свойства ионообменников, и т.д. Наряду с традиционным использованием для этих целей природных цеолитов, их синтетических аналогов все более широкое изучение и применение находят сложные природные и синтетические титано-, цирконо- и ниобосиликаты [1–18].

Наиболее хорошо изучены традиционные виды сырья, широко используемые в химической технологии. По мере истощения месторождений такого сырья в эксплуатацию вовлекаются доступные нетрадиционные виды сырья. Часто это более бедное по ценным компонентам сырье, имеющее сложный состав, например лопарит как источник РЗЭ, ниобия, тантала, титана, стронция. Каждый год минералоги открывают все новые минералы.

Кольский полуостров – один из регионов мира с чрезвычайно богатым разнообразием минералов – просто минералогический Клондайк. Здесь достоверно установлено более 900 минеральных видов, в том числе более 300 новых. В пределах Кольского полуострова безусловными лидерами по минералогическому разнообразию являются щелочные и щелочно-ультраосновные массивы, где обнаружено более 700 минеральных видов, 200 из которых – впервые в мире. В последние годы исследованиями Кольского научного центра (КНЦ) РАН установлено существование необычных минералов, прежде всего микропористых титаносиликатов, минералов, построенных из отдельных нанокластеров (нанонитей, нанотрубок и др.), РЗМ-силикатов, фосфатов и фторидов, а также слоистых двойных гидроксидов. Содержание перечисленных минералов в породе крайне невелико [19–21]. Самоорганизация минерального вещества в природе привела к созданию таких уникальных и совершенных структурных форм, которые невозможно предусмотреть искусственно, но с учетом «подсказок» природы можно синтезировать [9–11, 13, 16–24].

Нанопористые титаносиликаты с гетерокаркасными структурами привлекают повышенное внимание исследователей в связи с перспективами их применения в качестве высокотехнологичных материалов для различных областей. По сравнению с цеолитами как традиционными нанопористыми материалами с тетраэдрическими каркасами, гетерокаркасные структуры обладают большей устойчивостью к радиации и изменению кислотно-основных свойств водных растворов. Кроме того, наличие катиона с нететраэдрической координацией и, как правило, больших размеров, чем тетраэдрически координированные Al^{3+} и Si^{4+} , обуславливает большее

разнообразие топологических типов и, как следствие, большую вариацию пористости и связанных с ней свойств.

Современные технологии позволяют не только изучить состав и кристаллическую структуру таких веществ, но и определить пути создания их синтетических аналогов. Не удивительно поэтому, что открываемые нами минералы достаточно быстро синтезируются за рубежом, патентуются и в виде новых функциональных материалов производятся и находят применение, но, к сожалению, не у нас в стране. Наиболее активные работы по синтезу открытых на Кольском полуострове минералов проводятся в США, Испании, Великобритании и Португалии. За последние годы в этих странах синтезированы искусственные аналоги сейдозерита, ненадкевичита, гетценита, умбита, зорита и ряда других минералов, впервые открытых и изученных в щелочных массивах Кольского полуострова. Так, эффективно используемые ныне в зарубежной (главным образом, американской) промышленности нанопористые титаносиликаты, например ETS-4, IONSIV IE-911, являются синтетическими аналогами природных минералов (зорит, ситинакит), впервые описанных отечественными учеными в месторождениях щелочных комплексов Кольского полуострова (Хибины, Ловозеро) [19, 20].

В 1989 г. зорит был синтезирован Стивеном Кузницки и запатентован корпорацией Engelhard как молекулярное сито ETS-4 [1]. По оценкам Лос-Аламосской национальной лаборатории, использование IONSIV IE-911 как селективного сорбента изотопов цезия только в хранилищах Хэнфорда (Hanford) дало экономию в 340 млн долл. [12].

Основные области применения титаносодержащих функциональных материалов:

- иммобилизация радиоактивных изотопов из водных растворов;
- очистка вод от тяжелых металлов (Ni, Co, Cu, Pb, Cr и др.);
- высокоэкологичные сорбенты для целей медицины, включая вывод радионуклидов и сорбцию крупных органических молекул;
- разделение газовых смесей N_2/O_2 , CO/H_2 , N_2/CH_4 и др.;
- очистка нефти от газов;
- селективная сорбция благородных металлов;
- разработка новых нелинейно-оптических материалов;
- создание новых наноматериалов, включая нанокompозиты;
- производство титановых катализаторов, пигментов.

В данной работе использованы минералогические данные для синтеза аналогов редких титаносиликатных минералов как прототипов высокотехнологичных функциональных материалов. Показана эффективность гидротермального метода, моделирующего природные процессы получения аналогичных минералов, определены условия синтеза и применения продуктов.

Экспериментальная часть

Именно для того, чтобы повысить эффективность отечественных междисциплинарных исследований в цепи «минералогия (кристаллография) новых минералов – исследование их состава, свойств – синтез аналогов – области применения – создание опытного производства новых материалов» в КНЦ РАН в 2010 г. был создан Отдел исследований природных и синтетических нано- и микропористых веществ (Центр наноматериаловедения – ЦНМ) [23]. Он объединил представителей различных научных школ – геологов и минералогов Геологического института, кристаллографов Санкт-Петербургского государственного университета и материаловедов и технологов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) КНЦ РАН. Главной фундаментальной задачей ЦНМ является получение и исследование новых и малоизученных природных и синтетических нанопористых соединений с гетерокаркасными структурами, обладающих высокой устойчивостью и являющихся высокоэффективными функциональными материалами для различных областей применения. Несмотря на малочисленность ЦНМ (количество полных ставок составляет на начало 2017 г. 6,5 единиц), результативность его работы высокая. Это объясняется квалификацией сотрудников, имеющегося у них научного задела и наличием современной приборной базы. В штате ЦНМ 2 члена-корреспондента (С.В. Кривовичев, А.И. Николаев), 4 доктора наук (С.Н. Бритвин, Л.Г. Герасимова, Г.Ю. Иванюк, М.В. Маслова), 8 кандидатов наук (А.В. Базай, Г.О. Калашникова, Н.Г. Коноплева, Ю.А. Михайлова, Я.А. Пахомовский, Е.А. Селиванова, Е.С. Щукина, В.Н. Яковенчук) и 3 инженера (Е.Э. Савченко; Н.Ю. Яничева и Я.Ю. Ганичева – аспиранты).

Исследование природных титаносиликатов и их аналогов (редкоземельно-, цирконо- и ниобосодержащих фаз) из щелочных комплексов Кольского полуострова включало следующие этапы:

- а) локализация и идентификация образцов природных титаносиликатов;
- б) изучение химического состава образцов методом электронного микроскопического анализа;
- в) изучение фазового состава образцов методом порошковой дифрактометрии;
- г) рентгеноструктурный анализ монокристаллов природных соединений с использованием монокристалльных дифрактометров STOE IPDS II (детектор Image Plate) и Excalibur (детектор CCD).

Ионообменные эксперименты проводили из растворов различного состава по отношению к соединениям элементов: Sr, Rb, Cs, Tl, Ag, Pt, Co, Ni и др. Для ионообменных форм исследовали химические составы и кристаллические структуры.

Важное значение для практического применения природных и синтетических материалов имеет изучение влияния температуры на структуру и свойства. При этом использованы следующие подходы:

а) исследование изменения структуры титаносиликатов и их аналогов в зависимости от температуры с использованием монокристаллов на монокристалльном дифрактометре Excalibur при помощи температурной приставки Cobra (Oxford Cryosystems) в интервале температур 80–400 К (насколько нам известно, исследования такого рода на нанопористых титаносиликатах ранее не проводились);

б) высокотемпературная дифрактометрия синтетических порошковых образцов с использованием метода Ритвельда на порошковом дифрактометре STOE STADI P, оснащенный высокотемпературной камерой Buehler HDK S1-1200000, позволяющей проводить исследования до температуры 1 473 К (для нанопористых титаносиликатов, ввиду наличия в порах молекул воды, достаточно проводить эксперименты до температуры 773 К);

в) термогравиметрия с использованием термоанализатора Netzsch в сочетании с ИК-спектрометром BRUKER VERTEX 80 (выделяющиеся при разложении вещества газы поступают непосредственно в ИК-анализатор) позволит откартировать изменения в степени гидратации материалов и определить состав газовой фазы, образующейся при дегидратации каркаса.

Сочетание трех вышеуказанных методов позволяет полно охарактеризовать поведение нанопористых титаносиликатов при изменении температуры, выяснить обратимость этих изменений и определить возможность фазовых переходов с изменением геометрии структуры.

Для получения синтетических продуктов в качестве исходных компонентов использовали продукты реактивной чистоты TiO_2 , TiCl_3 , TiCl_4 и H_2TiF_6 , а также технические продукты на основе титанитового концентрата. Из сернокислых растворов разложения титанита выделяли сульфатные соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ как прекурсоры для синтеза сорбентов [25]. В качестве кремнийсодержащего компонента использовали раствор реактивного силиката натрия – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Щелочные катионы играют роль структурирующих агентов, определяют скорость кристаллизации и морфологию частиц. Ион K^+ инициирует процесс превращения титанокремниевого геля в кристаллические фазы титаносиликатов ETS-10, SIV и др. С целью поддержания сильнощелочной среды (pH 10–11,5) в процессе синтеза в раствор вводили натриевую щелочь NaOH, модификатором структурирования служил фторид калия KF. Выбор условий проведения экспериментов был направлен на получение конкретного титаносиликата. Поэтому соотношение компонентов, участвующих в формировании твердых фаз, рассчитывали с учетом данных, приведенных в литературе и полученных нами. Для стабилизации растворов и зольей при синтезе титаносиликатов использовали растворы H_2O_2 или Ti(III) .

С участием сотрудников ЦНМ в последние годы было открыто более 20 новых минералов, в том числе 10 – из группы микропористых титаносиликатов, их аналогов и двойных слоистых гидроксидов [23]. В Хибинском и Ловозёрском массивах одновременно открыт кальциевый аналог зорита – чивруайт (2006 г.); в Хибинском массиве были открыты сразу 4 минерала, составивших группу иванюкита: $\text{Na}_2\text{K}[\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3(\text{SiO}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Na-T;

$\text{NaK}[\text{Ti}_4(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – -Na-C; $\text{K}[\text{Ti}_4(\text{OH})_3\text{O}(\text{SiO}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – -K; $\text{Cu}[\text{Ti}_4(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{SiO}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – -Cu. Структура одного из них приведена на рис. 1. Два новых титаносиликата лития – пункаруайвит и елисеевит – и один слоистый силикат кальция – эллингсенит – открыты в 2009–2010 гг.

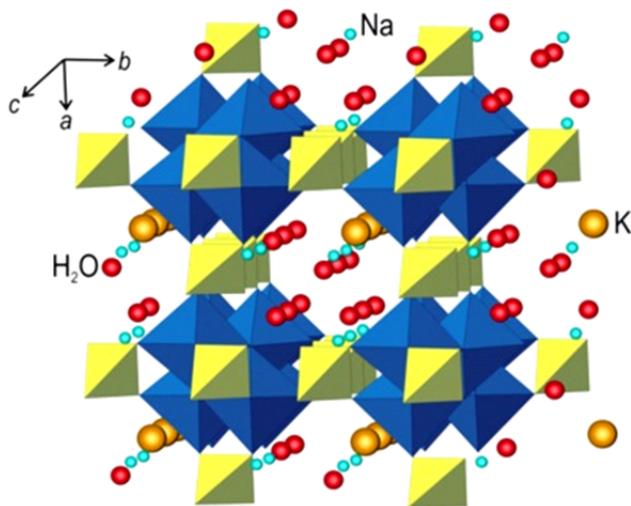


Рис. 1. Кристаллическая структура иванюкита -Na-T (светлые тетраэдры – SiO_4 , темные октаэдры – TiO_6)

В качестве основного метода синтеза аналогов природных гетерокаркасных титаносиликатов использовали гидротермальный [16, 26], позволивший получить целый ряд титаносиликатов – ETS-4 (аналог зорита), ETS-10, ION-SIV IE-911 (аналог ситинакита), аналоги минералов нарсарсукиита и группы иванюкита. Кроме того, нами проводятся исследования допированных форм для выяснения влияния допирования (Nb, Ln) на ионообменные характеристики материалов. При термической обработке синтезированных продуктов пустоты Ti–Si–O каркаса титаносиликатов меняют свой размер, который в некоторых соединениях восстанавливается после охлаждения, а в некоторых нет или не полностью. Это позволяет посредством регулирования температуры обработки регулировать размер пор, а следовательно, получать соединения с заданными технологическими свойствами.

В России отсутствуют эксплуатируемые месторождения титанового сырья. Вместе с тем высокое содержание в отходах обогащения апатит-нефелиновых руд хибинских месторождений минерала титанита (сфена) и значительный их объём (более 150 тыс. т/год) обуславливают высокую перспективность использования титанита в производстве титаносодержащих наноматериалов: титаносиликатов, титанофосфатов, слоистых титанатов, а также других соединений титана. Нами разработана технология переработки титанита с получением сульфатных солей титана или их растворов как прекурсоров для синтеза новых функциональных материалов.

Схема представлена на рис. 2. Различные варианты схемы защищены 5 патентами [27]. Использование техногенного сырья позволит заметно снизить стоимость продуктов на их основе. Помимо титанита для производства прекурсоров использовали другое доступное Кольское титаносодержащее сырье – перовскит, лопарит, ильменит.

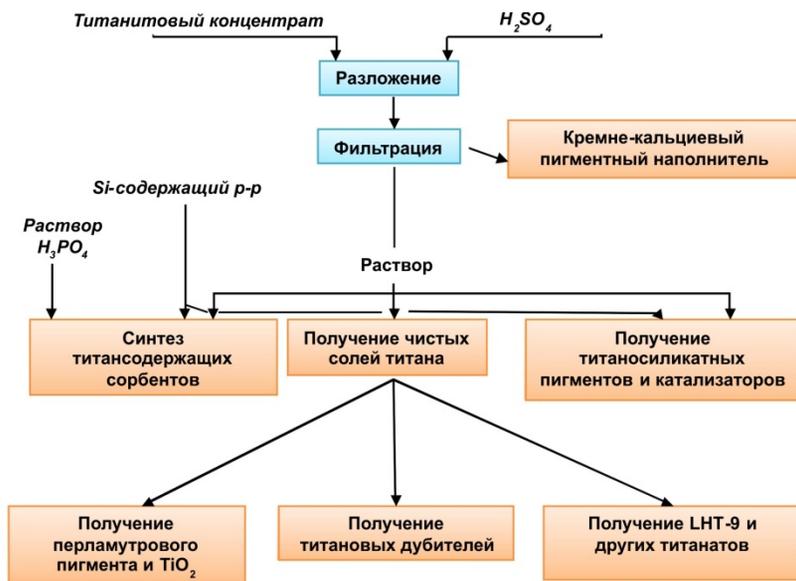


Рис. 2. Схема переработки титанитового концентрата с получением функциональных материалов

Материалы, устойчивые в агрессивных средах и обладающие способностью переходить из одной фазы в другую без разрушения исходной структуры вещества, представляют особый интерес для решения задач материаловедения. Работами ЦНМ было показано, что к такому роду материалов можно отнести минерал кукисвумит – представитель семейства минералов группы линтисита–кукисвумита. При обработке минерала соляной кислотой было получено кристаллическое соединение КЗ с более компактной структурой по сравнению с кукисвумитом $(\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,01})_{\Sigma 0,02}[(\text{Ti}_{1,94}\text{Nb}_{0,01}\text{Fe}^{3+}_{0,02})_{\Sigma 1,97}\text{Si}_4\text{O}_{9,88}(\text{OH})_{4,12}]$ [24].

В структуре КЗ отсутствуют молекулярная вода, ионы натрия, а также сшивающие блоки – ионы цинка. В результате такой обработки исходные кристаллы не потеряли своей кристалличности и внешне совершенно не изменились. Взаимодействие КЗ с водными растворами солей металлов показало, что КЗ устойчив и способен сорбировать катионы Na, K, Ca, Ag, Cs и, возможно, Li в диапазоне pH от 7 до 12. При этом кристаллы КЗ не претерпевают видимых изменений [28].

При помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 и электронно-зондового микроанализатора MS-46 Сатеса показано одно-

родное распределение большинства внедрённых катионов в объеме кристаллов (за исключением Ag, концентрирующегося в краевой зоне). K3, модифицированный серебром (K3:Ag), был использован в качестве сорбента для локализации ионов иода. Установлено, что ионы I сорбируются на их поверхности в форме устойчивого соединения AgI.

Исходная матрица K3 является устойчивой в кислой среде, и при обработке продукта K3:Ag+AgI концентрированной азотной кислотой она регенерируется с сохранением морфологии K3. Это свидетельствует о возможности многократного использования K3 для извлечения серебра и иода.

Монокристалльное рентгеноструктурное изучение полученных образцов K3:NaCa, K3:NaLi, K3:NaCs на дифрактометрах Bruker APEX II CCD и STOE IPDS II подтвердило, что во всех трёх случаях поглощение катионов приводит к образованию новых кристаллических соединений с существенно большим, чем у K3, объемом элементарной ячейки. В Li-содержащем растворе фаза K3 трансформировалась в пунккаруайвитоподобное соединение, что подтверждает гипотезу о возможности образования минералов семейства линтисита–кукисвумита посредством самосборки титаносиликатных наноблоков [24].

Полученные результаты экспериментов уже используются для проведения подобных исследований на основе синтетического аналога кукисвумита, AM-4, с целью определения механизма сорбции как K3:Ag, так и K3:NaCs не только по отношению к иону I, но и к другим ионным и молекулярным формам радиоактивного иода. Это позволит значительно расширить предполагаемые области применения соединения K3:Ag не только в качестве носителя ионов серебра для целей электрохимии, но и в виде модифицированного устойчивого сорбента для локализации радиоизотопов иода.

С использованием синтетического нанокристаллического титаната гидразина, получившего название ЛНТ-9 (Layered Hydrazinium Titanate), проведены эксперименты по сорбции на ЛНТ-9 различных радионуклидов из ЖРО (эксперименты проводились на площадках Радиевого института им. В.Г. Хлопина в Санкт-Петербурге) [29]. В настоящее время работы по обеззараживанию радиоактивных отходов на хранилище ГК «Росатом» с использованием ЛНТ-9 и различных титаносиликатов продолжаются. Образовавшиеся при использовании обоих сорбентов радиоактивные осадки могут быть переведены в более устойчивую титанатную керамику, близкую по составу к керамикам типа Synroc [30], посредством отжига при температуре 800–1200°C в течение 2 ч.

Технологически более простое производство титанофосфатных сорбентов реализовано в полупромышленном объеме на ОАО «Апатит» (г. Кировск). Сорбент используется ОАО «Атомфлот» и другими предприятиями. Производственные испытания сорбционных возможностей титанофосфатных сорбентов выявили их исключительную эффективность при очистке промышленных стоков от двухвалентных металлов, включая радиоактивные изотопы Sr, Ni и Co (98–100%-ное извлечение за одноактный прогон через сорбционную колонну).

Технологии синтеза и использования новых сорбентов получили серебряную и золотую медали на 38-м и 39-м Международных салонах инноваций (Женева, 2010, 2011 гг.), диплом I степени и специальный приз на Санкт-Петербургской технической ярмарке (2010 г.), золотую медаль выставки инновационных технологий «Биоиндустрия» (Санкт-Петербург, 2011 г.) и дипломы международных выставок-конференций «Rusnanotech Expo'11» и «АтомЭко–2015» (Москва, 2011, 2015 гг.). Для продвижения работ по использованию новых материалов на базе ИХТРЭМС КНЦ РАН 15 марта 2016 г. зарегистрировано малое предприятие ООО «Центр синтеза новых функциональных материалов» по ФЗ № 217. Данное предприятие является ячейкой создаваемого Кольского химико-технологического кластера (КХТК) как инновационного предприятия по производству стратегических и конструкционных материалов из сырья Мурманской области – региона, где сосредоточена значительная часть природных запасов стратегического сырья России.

Заключение

В настоящее время имеются все предпосылки для организации в Мурманской области полного цикла прорывных нанотехнологических разработок: открытие природных прототипов и изучение их свойств – синтез технических продуктов, аналогичных природным прототипам, оценка их функциональных параметров – опытное производство и тестирование новых промышленных наноматериалов с заданными свойствами – патентование – полномасштабное промышленное производство «прорывных» материалов, в том числе и стратегического предназначения. Для осуществления полного цикла в регионе имеются специалисты мирового уровня в области горного дела, минералогии и химической технологии, потребители продукции в лице предприятий атомной энергетики и ОПК и уникальные месторождения сырья.

Широкое использование доступного титаноредкометаллического сырья Мурманской области заложено в проект КХТК. В рамках реализации проекта предусматривается создание всей цепочки: от сырья (лопаритовый, эвдиалитовый, перовскитовый, титанитовый и другие концентраты) до готовой высокотехнологичной продукции широкой номенклатуры (металлы и соединения титана, тантала, ниобия, циркония, РЗЭ), в том числе стратегических, конструкционных материалов, производство которых в России отсутствует.

Литература

1. Kuznicki S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. U.S. Patent No. 4853202. 1989.
2. Chaptman D.M., Roe A.L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials // Zeolites. 1990. Vol. 10. P. 730–737.

3. Merlino S., Pasero M., Khomyakov A.P. The crystal structure of lintsite, $\text{Na}_3\text{LiTi}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new titanosilicate from Lovozero (USSR) // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1990. Vol. 193. P. 137–148.
4. Harrison W.T.A., Gier T.E., Stucky G.D. Single-crystal structure of $\text{Cs}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a titanosilicate pharmacosiderite analog // *Zeolites*. 1995. Vol. 15. P. 408–412.
5. Philippou A., Anderson M. Structural investigation of ETS-4 // *Zeolites*. 1996. Vol. 16, is. 2–3. P. 98–107.
6. Behrens E.A., Poojary D.M., Clearfield A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. P. 1236–1244.
7. Dadachov M.S., Rocha O., Ferreira A., Lin Z., Anderson M.W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na},\text{H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Chem. Commun.* 1997. P. 2371–2372.
8. Dadachov M.S., Harrison W.T.A. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue // *Journal of Solid State Chemistry*. 1997. Vol. 134. P. 409–415.
9. Jale S.R., Ojo A., Fitch F.R. Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra // *Chem. Commun.* 1999. P. 411–412.
10. Subbotin V.V., Merlino S., Pushcharovsky D.Yu. et al. Tumchaite $\text{Na}_2(\text{Zr},\text{Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$ – a new mineral from carbonatites of the Vuoriyarvi alkali-ultrabasic massif, Murmansk Region, Russia // *Amer. Mineral.* 2000. Vol. 85. P. 1516–1520.
11. Merlino S., Pasero M., Ferro O. The crystal structure of kukisvumite, $\text{Na}_6\text{ZnTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Kristallogr.* 2000. Vol. 215. P. 352–356.
12. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{H}, \text{Na}$) // *Reactive & Functional Polymers*. 2000. Vol. 43. P. 85–95.
13. Ferreira P., Ferreira A., Rocha J., Soares M.R. Synthesis and structural characterization of zirconium silicates // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13 (2). P. 355–363.
14. Tripathi A., Medvedev D.G., Delgado J., Clearfield A. Optimizing Cs-exchange in titanosilicate with the mineral pharmacosiderite topology: framework substitution of Nb and Ge // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 2903–2915.
15. Xu H., Navrotsky A., Nyman M., Nenoff T.M. Crystal chemistry and energetics of pharmacosiderite-related microporous phases in the $(\text{K}_2\text{O})-(\text{Cs}_2\text{O})-(\text{SiO}_2)-(\text{TiO}_2)-(\text{H}_2\text{O})$ system // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2004. Vol. 72. P. 209–218.
16. Kostov-Kyutin V., Ferdov S., Kalyachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 105. P. 232–238.
17. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // *American Mineralogist*. 2009. Vol. 94. P. 1450–1458.
18. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky et al. Punkaruavite, $\text{LiTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia // *Can. Mineral.* 2010. Vol. 48. P. 41–50.
19. Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. Апатиты : Минералы Лапландии, 2002. 326 с.
20. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (Ed. F. Wall) Khibiny. Laplandia Minerals, Apatity, 2005. 468 p.
21. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Where are new minerals hiding? The main features of rare mineral localization within alkaline massifs // *Minerals as advanced materials II* (Ed. S.V. Krivovichev). Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 2012. P. 13–24.

22. Иванюк Г.Ю., Горяинов П.М., Пахомовский Я.А., Коноплева Н.Г., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Калашников А.О. Самоорганизация рудных комплексов. М. : ГЕОКАРТ-ГЕОС, 2009. 392 с.
23. Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. и др. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза // Вестник КНЦ РАН. 2010. № 3. С. 51–62.
24. Калашникова Г.О., Селиванова Е.А., Пахомовский Я.А. и др. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ // Перспективные материалы. 2015. № 10. С. 64–72.
25. Gerasimova L., Maslova M., Nikolaev A., Shchukina E. Alkali titanosilicates from titanite. Production and properties // J. ProScience. 2016. Vol. 2. P. 38–43.
26. Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О. Синтетический иванюкит – перспективный ионообменный материал // Вестник МГТУ. 2014. Т. 17, № 1. С. 106–111.
27. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. Способ переработки титаносодержащего концентрата. Патент RU 2467953. Бюл. № 33, 2012.
28. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О., Ганичева Я.Ю. Сорбция радионуклидов цезия на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 59–62.
29. Britvin S.N., Korneyko Y.I., Burakov B.E., Lotnyk A., Kienle L., Depmeier W., Krivovichev S.V. Sorption of nuclear waste components by layered hydrazinium titanate: a straightforward route to durable ceramic forms // Materials Research Society Symposium Proceedings. Oxford University Press, 2012. Vol. 1475. P. 191–196.
30. Бритвин С.Н., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю. и др. Применение титаносодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей локализацией радионуклидов в титанатных керамиках типа Synrok // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 4. С. 229–238.

Авторский коллектив:

Николаев Анатолий Иванович, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, профессор, зам. директора по научной работе Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, руководитель отдела исследований природных и синтетических нано- и микропористых веществ Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Россия). E-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Кривовичев Сергей Владимирович, чл.-кор. РАН, д-р геол.-минер. наук, профессор, зав. кафедрой кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт-Петербург, Россия), главный научный сотрудник Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Россия). E-mail: skrivovi@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 7-20. DOI: 10.17223/24135542/8/1

A.I. Nikolaev^{1,2}, S.V. Krivovichev^{2,3}

¹ *Tananaev Institute of Rare Element and Mineral Chemistry and Technology,
Kola Research Centre (Apatity, Russian Federation)*

² *Kola Research Centre (Apatity, Russian Federation)*

³ *St. Petersburg State University (St. Petersburg, Russian Federation)*

**Natural Materials and Their Synthetic Analogs: The Experience
of the Kola Nanomaterials Research Centre**

Although they were generated by 18th and 19th century mineralogy, today inorganic chemistry and materials science rarely examine their geological origins. A similar disinterest in its own amazing discoveries is observed on the part of miner-

alogy, which has come a long way in understanding the natural processes of formation and transformation of chemical compounds. Based on our own research and the literature, we have outlined the current interaction between materials science and mineralogy. With the materials of the Kola Science Centre RAS, it has been established how both Soviet and Russian science neglected the opportunity to develop a number of mineralogical discoveries that were later implemented overseas, and also what has been done and what needs to be done to prevent this from happening again. A retrospective journey into the history of the creation of the Kola Nanomaterials Research Centre (KNRC) in 2010 and its modern developments based on mineralogical data is presented. In recent years, the KNRC (Kola Science Centre, RAS) has discovered over 20 new minerals, including 10 belonging to the group of microporous titanosilicates. Although nano- and microporous titanosilicates rarely occur in nature, they often serve as prototypes for various functional materials, both already developed and emerging. They are utilized in gas separation; isolation and concentration of radionuclides; heavy non-ferrous and noble metals; creation of crystalline matrixes for lithium batteries; optoelectronic elements; and in catalyst production, among other areas. Synthetic analogs of the rare framework minerals lintsite (SL3, K3), ivanyukite (SIV), zorite (AM-4, AM-10), and sitinakite (IONSIV IE-911) and other types of titanosilicates have been prepared from chemical reagents and raw materials available on the Kola Peninsula. We have developed a process for titanite, perovskite, and loparite that yields titanium sulfate salts or their solutions as precursors for the synthesis of new functional materials. The efficiency of the hydrothermal method, which simulates the natural processes of titanosilicate formation, has been demonstrated, and the conditions for the synthesis and application of the products have been determined. New titanosilicates possess a high sorption capacity toward cations of different valences and, due to their high chemical stability in acidic and alkaline media, provide purification of liquid radioactive waste of any composition. Calcining of a spent sorbent at 800–1200°C results in the formation of a mineral-like Synroc-type titanate ceramics applicable for long-term immobilization of absorbed radionuclides and affording a significant decrease (by 100–500 times) in the volume of radioactive waste immobilized. The scientific basis developed for synthesis of new titanosilicates from locally available materials is a major step toward producing advanced functional materials in Russia. This production can be launched at the Kola chemical-technological cluster.

Keywords: mineral; titanosilicates; titanate; hydrothermal synthesis; sorbent; radioactive wastes; ceramic materials; Kola cluster.

References

1. Kuznicki S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. U.S. Patent No. 4853202. 1989.
2. Chapman D.M., Roe A.L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials. *Zeolites*. 1990, 10, 730–737.
3. Merlino S., Pasero M., Khomyakov A.P. The crystal structure of lintsite, $\text{Na}_3\text{LiTi}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new titanosilicate from Lovozero (USSR). *Zeitschrift fur Kristallographie*. 1990, 193, 137–148.
4. Harrison W.T.A., Gier T.E., Stucky G.D. Single-crystal structure of $\text{Cs}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a titanosilicate pharmacosiderite analog. *Zeolites*. 1995, 15, 408–412.
5. Philippou A., Anderson M. Structural investigation of ETS-4. *Zeolites*. 1996, 16(2-3), 98–107.
6. Behrens E.A., Poojary D. M., Clearfield A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1236–1244.

7. Dadachov M.S., Rocha O., Ferreira A., Lin Z., Anderson M. W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chem. Commun. 1997, 2371–2372.
8. Dadachov M.S., Harrison W.T.A. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue. Journal of Solid State Chemistry. 1997, 134, 409–415.
9. Jale S.R., Ojo A., Fitch F. R. Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra. Chem. Commun. 1999, 411–412.
10. Subbotin V.V., Merlino S., Pushcharovsky D.Yu. et al. Tumchaite $\text{Na}_2(\text{Zr,Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – a new mineral from carbonatites of the Vuoriyarvi alkali-ultrabasic massif, Murmansk Region, Russia. Amer. Mineral. 2000, 85, 1516–1520.
11. Merlino S., Pasero M., Ferro O. The crystal structure of kukisvumite, $\text{Na}_6\text{ZnTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Z. Kristallogr. 2000, 215, 352–356.
12. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M=H, Na). Reactive & Functional Polymers. 2000, 43, 85–95.
13. Ferreira P., Ferreira A., Rocha J., Soares M.R. Synthesis and structural characterization of zirconium silicates. Chem. Mater. 2001, 13(2), 355–363.
14. Tripathi A., Medvedev D. G., Delgado J., Clearfield A. Optimizing Cs-exchange in titanosilicate with the mineral pharmacosiderite topology: framework substitution of Nb and Ge. J. Solid State Chem. 2004, 177, 2903–2915.
15. Xu H., Navrotsky A., Nyman M., Nenoff T.M. Crystal chemistry and energetics of pharmacosiderite-related microporous phases in the $(\text{K}_2\text{O})-(\text{Cs}_2\text{O})-(\text{SiO}_2)-(\text{TiO}_2)-(\text{H}_2\text{O})$ system. Micropor. Mesopor. Mat. 2004, 72, 209–218.
16. Kostov-Kyтин V., Ferdov S., Kalyachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates. Microporous and Mesoporous Materials. 2007, 105, 232–238.
17. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T. American Mineralogist. 2009, 94, 1450–1458.
18. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky et al. Punkaruavite, $\text{Li-Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia. Can. Mineral. 2010, 48, 41–50.
19. Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Kovdor. Laplandia Minerals, Apatity. 2002, 326 p.
20. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (Ed. F. Wall) Khibiny. Laplandia Minerals, Apatity. 2005, 468 p.
21. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Where are new minerals hiding? The main features of rare mineral localization within alkaline massifs. Minerals as advanced materials II (Ed. S.V. Krivovichev). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 2012, 13–24.
22. Ivanyuk G.Yu., Goryainov P.M., Pakhomovskiy Ya.A., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Bazay A.V., Kalashnikov A.O. Samoorganizatsiya rudnykh kompleksov [Self-organization of ore complexes]. 2009. M., GEOKART-GEOS, 392 p. In Russian
23. Nikolaev A.I., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V. et al. Nanoporistyie titanosilikaty: kristallohimiya, usloviya lokalizatsii v shchelochnykh massivah i perspektivnyi sinteza [Nanoporous titanosilicates: Crystallochemistry, conditions of localization within alkaline massifs and prospects for synthesis]. Vestnik KNTs RAN. 2010, 3, 51–62. In Russian
24. Kalashnikova G.O., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A. et al. Synthesis of new functional materials by the self-assembly of titanosilicate nanolayers $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$. Perspektivnyie materialy. 2015, 10, 64–72. In Russian

25. Yanicheva N.Yu., Kalashnikova G.O. Synthetic ivanyukite – perspective ion-exchange material. Vestnik MSTU. 2014, 17(1), 106–111. In Russian
26. Gerasimova L., Maslova M., Nikolaev A., Shchukina E. Alkali titanosilicates from titanite. Production and properties. J. ProScience. 2016, 2, 38–43.
27. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V. Sposob pererabotki titansoderzhashego kontsentrata [Method a titanium-containing concentrate processing]. Patent RU 2467953. Byul. No 33, 2012. In Russian
28. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Yanicheva N.Yu., Kalashnikova G.O., Ganicheva Ya.Yu. Sorption of Cesium and Strontium Radionuclides onto Crystalline Alkali Metal Titanosilicates. Radiochemistry. 2017, 59(1), 65–69.
29. Britvin S.N., Korneyko Y.I., Burakov B.E., Lotnyk A., Kienle L., Depmeier W., Krivovichev S.V. Sorption of nuclear waste components by layered hydrazinium titanate: a straightforward route to durable ceramic forms. Materials Research Society Symposium Proceedings. Oxford University Press: 2012, 1475, 191–196.
30. Britvin S.N., Gerasimova L.G., Ivanyuk G.Yu. et al. Application of Titanium-Containing Sorbents for Treating Liquid Radioactive Waste with the Subsequent Conservation of Radionuclides in Synroc Titanate Ceramics. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016, 50(4), 599–607.

Information about authors:

Nikolaev Anatoly I., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences; Doctor of Technical Science; Professor, Deputy Director for Research, Tananaev Institute of Rare Element and Mineral Chemistry and Technology, Kola Research Centre, Russian Academy of Sciences; Head of Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Apatity, Russian Federation). E-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Krivovichev Sergey V., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences; Doctor of Geology-Mineralogy Science; Professor, Chairman Department of Crystallography, Faculty of Geology, St. Petersburg State University (St. Petersburg, Russian Federation); Leading Scientist, Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Apatity, Russian Federation). E-mail: skrivovi@mail.ru