

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность работы.*

Детальное изучение генетических особенностей, кристаллической структуры и химических свойств редких минералов с выраженными функциональными свойствами необходимо для целей материаловедения, поскольку позволяет совершенствовать способы получения синтетических аналогов этих минералов и определить возможность использования последних в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства [1; 2]. В настоящее время уровень воздействия человека на окружающую среду крайне велик, и проблема очистки промышленных отходов от радионуклидов и тяжелых цветных металлов с их последующей консервацией остра как никогда. Для её решения особенно перспективны ионообменники на основе мезо- и микропористых цирконо-, ниобо- и титаносиликатов, во многом схожих с цеолитами, но устойчивых в более широком диапазоне рН агрессивных сред [3]. Такие материалы широко используются в промышленности для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [4-9], разделения газов [10-12], очистки сточных вод от тяжелых и цветных металлов [13], в качестве катализаторов [14-20], нанопроволочных фильтров, минерально-органических нанокompозитов для доставки лекарств, создания биодатчиков, оптических фильтров, материалов для электроники, механики и др. целей [21-23].

В природе наибольшее разнообразие цирконо-, ниобо- и титаносиликатов характерно для щелочных комплексов (Хибинского, Ловозёрского, Ковдорского и Мурунского в России, Сент-Илер в Канаде, Илимауссак в Гренландии и др.), причём число впервые открытых минералов этого класса, равно как минералов – прототипов функциональных соединений, возрастает с увеличением размера комплекса по степенному закону [24]. Как следствие, крупнейшие в мире Хибинский и Ловозёрский массивы фойдолитов и нефелиновых сиенитов являются основными «поставщиками» новых минералов с функциональными свойствами [25-27]. Наиболее известными синтетическими аналогами минералов Кольского полуострова нашедшими применение являются: молекулярное сито ETS-4 (аналог зорита [12]), основа для противомикробных препаратов AM-4 (аналог линтисита [28]), селективный сорбент Cs из жидких радиоактивных отходов IONSIVE IE-911 (аналог ситинакита [4]), а также синтетический иванюкит (аналог иванюкита-Na [29]) – один из наиболее эффективных сорбентов Cs, Sr, Co, Tl, Ag, REE и др. из водных растворов, – которые всё более активно используются в развитых странах.

При подготовке данной работы основное внимание было уделено изучению минералов группы линтисита [9; 30-34] и их синтетического Na-аналога AM-4 [34], а также открытого при проведении работы слоистого Na-Ce карбонатсодержащего титаносиликата чильманита-(Ce) из

группы тундрита [35], гидротермальному синтезу их аналогов из продуктов переработки сырья Кольского полуострова и определению перспективных направлений использования полученных материалов.

**Публикации:** результаты проведённых исследований опубликованы в 1 статье в международном журнале, индексируемом WOS [35], 2 статьях в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских [36] и докторских диссертаций [29; 36], 2 патентах РФ [38; 39] и ещё 19 статьях в различных отечественных журналах, сборниках трудов и материалах совещаний [37; 40-58] Для удобства оценки авторского вклада в диссертацию все ссылки на работы с участием автора выделены жирным шрифтом.

**Основная цель работы:** изучение закономерностей трансформации линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл», создание перспективной технологии гидротермального синтеза АМ-4 из сырья Кольского полуострова, разработка на его основе технологии получения новых сорбентов цезия, серебра и иода посредством обратимой трансформации АМ-4 и определение перспективных областей использования полученных материалов. Для её достижения были определены следующие **последовательно решаемые задачи:**

- 1) изучить кристаллохимические особенности, температурную устойчивость и ионообменные свойства минералов групп линтисита и тундрита для оценки их функциональных свойств и определения условий гидротермального синтеза их аналогов;
- 2) исследовать процесс трансформации их кристаллической структуры по схеме «монокристалл в монокристалл» и перспективы его использования для получения новых материалов;
- 3) разработать схему гидротермального синтеза монофазного высококристаллического АМ-4 из продуктов переработки титанита и лопарита и получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством его трансформации;
- 4) изучить состав, кристаллическую структуру и свойства синтезированных соединений в процессах сорбции и десорбции различных ионов и их селективность;
- 5) оценить перспективные области применения новых материалов.

**Строение работы** соответствует последовательности решаемых задач и состоит из: *введения* в проблему синтеза и использования титаносиликатов; *Главы 1* - литературного обзора по этой проблеме, включающего краткую характеристику минералов групп линтисита и тундрита, их синтетических аналогов, а также данные по перспективному для синтеза титаносиликатов сырью региона; *Главы 2* - описания объектов и методов исследований; *Главы 3* - результатов изучения трансформации кристаллических структур кукисвумита, линтисита и

чильманита-(Ce) по схеме «монокристалл в монокристалл» и оценка перспектив получения новых титаносиликатных материалов на их основе; *Главы 4* - разработки технологии синтеза монофазного высококристаллического AM-4 и его трансформации в слоистый титаносиликат SL3; *Главы 5* - разработки технологии получения новых функциональных материалов на основе SL3, изучения свойств полученных материалов и определения перспектив их использования в промышленности; *заключения; списка использованных источников*. Материал изложен на 156 страницах машинописного текста, и включает список цитируемых источников из 192 наименований, 3 приложения. Работа содержит 42 таблицы и 70 рисунков.

Успешное решение всех поставленных задач определило научное и практическое значение работы. К числу ***наиболее важных научных достижений*** относятся:

- открытие нового Na-Ce карбонатсодержащего титаносиликата чильманита-(Ce) близкого по строению слоистого мотива структуры к минералам группы линтисита;
- определение закономерностей трансформации кристаллической структуры линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»;
- установление последовательности фазообразования при трёхстадийном гидротермальном синтезе AM-4 (натисит-паранатисит → ситинакит → AM-4);
- выявление связи между температурой гидротермального синтеза титаносиликатов и последовательностью образования их прототипов в природных условиях.

***Достижения практического плана*** включают:

- усовершенствование схемы переработки титанита и лопарита за счет включения в них стадий получения титаносиликатных материалов для сорбции и катализа (AM-4, SL3 и др.);
- разработку технологии получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством их обратимой трансформации по схеме «монокристалл в монокристалл»;
- использование нового титаносиликата SL3 в качестве регенерируемого селективного сорбента серебра из технологических растворов и селективного сорбента  $^{137}\text{Cs}$  из ЖПО;
- рекомендация к использованию соединения SL3:Ag в качестве регенерируемого сорбента иода из водных растворов и фотокатализатора.

***Основные защищаемые положения*** сформулированы с учётом наиболее важных научных и практических результатов, отражённых в научных журналах из списка ВАК, подтверждённых патентами РФ и свидетельством ММА об открытии нового минерального вида и обсуждавшихся на крупных отечественных и международных конференциях:

1. Кристаллическая структура титаносиликатов из групп линтисита и тундрита при протонировании обратимо трансформируется по схеме «монокристалл в монокристалл», что позволяет создавать новые титаносиликаты с изменяющимися свойствами посредством

внедрения одновалентных и двухвалентных катионов в структуру H-замещённых форм [35; 48];

2. Синтез монофазного высококристаллического AM-4,  $\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , осуществим на основе продуктов сернокислотной переработки титанита (соль АСОТ- $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и хлорной переработки лопарита ( $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) путём трёхступенчатого гидротермального синтеза при  $230^\circ\text{C}$ , прерываемого двумя стадиями охлаждения до  $150$  и  $100^\circ\text{C}$ . На первой ступени синтеза доминирует натисит (паранатисит),  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ , на второй – ситинакит,  $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который на заключительной стадии практически полностью переходит в AM-4 [38; 56];
3. В кислой среде AM-4 за 0.5–3 ч трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, кристаллическая структура которого составлена из электронейтральных наноблоков  $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ , удерживаемых водородными связями. Соединение SL3 селективно извлекает одновалентные катионы из водных растворов, что позволяет использовать его для извлечения серебра из электролитов медно-никелевого производства и  $^{137}\text{Cs}$  из ЖРО. Серебросодержащая форма SL3:Ag является перспективным регенерируемым сорбентом для иммобилизации радиоактивных форм иода и обладает фотокаталитическими свойствами [38; 56].

*Достоверность результатов* работы достигалась использованием взаимодополняющих экспериментальных данных, полученных современными методами исследования на поверенной аппаратуре, воспроизводимостью экспериментальных данных, их сопоставимостью с результатами других авторов и контролем независимых экспертов (меморандум Международной минералогической ассоциации, акт испытаний SL3 для переработки ЖРО).

*Личный вклад автора* состоит в подготовке аналитического обзора литературных данных; отборе и детальном изучении образцов природных минералов; специализированной подготовке образцов для монокристаллических и порошковых рентгеновских исследований, электроннозондового микроанализа, инфракрасной спектроскопии; проведении фотометрического метода анализа, а также в обработке полученных данных. При работе с синтетическими соединениями автор лично разрабатывал условия синтеза продуктов, планировал эксперимент и проводил синтезы. Получение, обработка и обобщение полученных данных, прогнозирование путей практического использования результатов исследования, написание статей, заявок на изобретения, материалов для участия в конференциях и международных выставках проводились при определяющем участии автора.

*Апробация работы.* Результаты проведенных исследований докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2011, 2012, 2014, 2015, 2016),

IX, X и XII Всероссийских Ферсмановских научных сессиях Кольского отделения РМО (Апатиты, 2012, 2013, 2015), 2-ой Российской конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (Санкт-Петербург, 2013), международном совещании «Minerals as Advanced Materials III» (Кировск, 2013), Всероссийской научной интернет-конференции «Нанотехнология в теории и практике» (Казань, 2013), IX Российском семинаре «Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений» (Магнитогорск, 2014), международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015), 7-ой Всероссийской цеолитной конференции имени К. И. Замаараева «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2015), 6-ом передвижном международном семинаре TS-2015 «Physics and Chemistry of Nanomaterials Rspano-2015» (Берлин, 2015), выставке «II Дни инноваций Мурманской области» (Мурманск, 2015), XV Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Современные исследования в геологии» (Санкт-Петербург, 2016), 8-ой интернациональной выставке-конференции «АтомЭко-2015» (Москва, 2015), Стартап туре «StartUp Tour» (Калининград, 2016).

***Связь работы с научными программами и государственными заданиями.***

Исследования выполнялись по государственному заданию 0226-2014-0004 «Титанаты, титаносиликаты и титанофосфаты: природные прототипы, синтез аналогов и использование в качестве функциональных материалов с заданными свойствами», утвержденному ФАНО России в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Кроме того они финансировались совместно Правительством Мурманской области и РФФИ (проект 12-05-98802 p\_север\_a), Президиумом РАН по проектам «Керамические радиоизотопные источники энергии из продуктов очистки ЖРО, накопленных в арктическом регионе РФ, при помощи титанатных и титаносиликатных сорбентов» (программа 45) и «Гидротермальный синтез минералоподобных каркасных наноропористых титаносиликатных материалов и их применение при очистке высокощелочных стоков, зараженных радионуклидами» (программа 17) и хоздоговорными НИР с АО «Апатит» «Разработка технологии микропористых материалов на основе титаносиликатного каркаса из сфенового концентрата, выделенного из пенного продукта обратной нефелиновой флотации».

Собственные исследования автора поддержаны именной стипендией К. И. Замаараева и грантом Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках программы «УМНИК-2014».

***Благодарности.***

Автор выражает глубокую признательность А.В. Базай, С.Н. Бритвину, Я.Ю. Ганичевой, Л.Г. Герасимовой, Г.Ю. Иванюку, Н.Г. Коноплёвой, С.В. Кривовичеву, М.В. Масловой, Ю.А.

Михайловой, Я.А. Пахомовскому, Е.Э. Савченко, Е.А. Селивановой, В.Н. Яковенчуку и Н.Ю. Яничевой (ЦНМ КНЦ РАН) за предоставление образцов природных минералов, помощь в исследованиях и обсуждение полученных результатов; С.В. Дрогобужской, И.Р. Елизаровой, О.А. Залкинду, Г.И. Кадыровой, А.Г. Касикову, А.И. Князевой, В.П. Ковалевскому, В.Н. Корвину, Н.В. Мудрук, А.И. Новикову, Е.А. Поздеевой, О.В. Рыбалкиной и Г.С. Скибе (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь в экспериментах, аналитических работах, подготовке патентов и публикаций; А.П. Чернятьевой, Е.С. Житовой, А.А. Золотареву, М.Г. Кржижановской, Т.Л. Паникоровскому и Д.В. Спиридоновой (СПбГУ) за помощь при рентгеноструктурном и термическом анализе образцов; Ю.П. Меньшикову, П.М. Горяинову и А.О. Калашникову (ГИ КНЦ РАН) за предоставление образцов природных минералов и консультации по вопросам геологии; В.В. Милютину за помощь при проведении испытаний сорбционных характеристик сорбентов по отношению к радионуклидам (ИФХЭ РАН); Т.А. Дякиной и Г.И. Берестовой (МГТУ) за консультации по общим проблемам неорганической химии, а также своей семье, поддержка которой во многом определила успех работы. В заключение автор выражает особую благодарность своему научному руководителю д.т.н., члену-корреспонденту РАН А. И. Николаеву за постоянную поддержку при выполнении работы, ценные замечания и советы.