

**Санкт-Петербургский государственный университет**

На правах рукописи

**Бритвин Сергей Николаевич**

**СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ И СИЛИКАТЫ ТИТАНА, НИОБИЯ И  
ТАНТАЛА В ЩЕЛОЧНЫХ СИСТЕМАХ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ,  
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, СВОЙСТВА И НОВЫЕ ОБЛАСТИ  
ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени доктора геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург

2013

Работа выполнена на кафедре кристаллографии  
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный консультант:

доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**Сергей Владимирович Кривовичев**  
(СПбГУ, г. Санкт-Петербург)

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук  
**Сергей Владимирович Юдинцев** (ИГЕМ РАН, г. Москва),

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор  
**Анатолий Иванович Николаев** (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты),

доктор геолого-минералогических наук, профессор  
**Лариса Петровна Никитина** (ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург).

Ведущая организация:

**Кафедра минералогии Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова**, г. Москва

Защита состоится «13» июня 2013 г. в 15-00 часов на заседании совета  
Д 212.232.25 по защите докторских и кандидатских диссертаций при  
Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034,  
Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, геологический факультет,  
ауд. 52.

E-mail: elena\_badanina@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного  
университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат геол.-мин. наук

Е.В. Баданина

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Кристаллохимия соединений титана, ниобия и тантала изобилует примерами того, как фундаментальные исследования кристаллической структуры и свойств минералов нашли широкое применение при прогнозировании и создании новых синтетических веществ. Архетипом здесь может служить перовскит  $\text{CaTiO}_3$  (Rose 1839), изучение структуры которого (Barth 1925; Levi and Natta 1925) впоследствии дало толчок целому направлению в химии, кристаллохимии и материаловедении сложных оксидов. Другой классический пример - открытие в Ловозёрском щелочном массиве экзотического минерала зорита  $\text{Na}_6(\text{Ti,Nb})_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2(\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Мерьков и др. 1973) и исследование его кристаллической структуры (Сандомирский и Белов 1979; Белоконева 2005), что легло в основу понимания механизмов синтеза, ионного обмена и молекулярной фильтрации газов в новом семействе синтетических цеолитоподобных титаносиликатов (Kuznicki 1990; Mintova et al. 1997, Dyer and Pillinger 1999; Nail et al. 2001; Miraglia et al. 2004a,b; Зубкова и др. 2005, 2006; Спиридонова и др. 2008).

С точки зрения разнообразия химических условий среды образования, природные минеральные системы не могут конкурировать с искусственно создаваемыми комбинациями веществ-реагентов. Это отражается и в сравнительно небольшом количестве минералов титана (~550), ниобия (~230) и тантала (~130), известных в природе (данные ММА) в сравнении с числом синтезированных соединений этих элементов: ~10700 (Ti), ~6300 (Nb) и ~3500 (Ta) (данные ICDD). В то же время в распоряжении природы имеются два фактора, зачастую недостижимые в лабораторных условиях. В первую очередь, это длительность времени протекания процессов минералогенеза, а кроме того, широчайшие вариации *P-T* условий. В результате минералы имеют возможность кристаллизоваться в виде достаточно совершенных и крупных кристаллов, пригодных для детального исследования их кристаллической структуры и свойств, и являются прекрасными кристаллохимическими моделями, успешно экстраполируемыми на соответствующие синтетические микро- и нанокристаллические аналоги. Многообразие минеральных видов Ti, Nb и Ta (Волошин и Пахомовский 1988; Кривовичев 2008) и богатство их структурных типов (Волошин 1993; Ferraris et al. 2004; Chukanov and Pekov 2005; Krivovichev 2005, 2009) открывают широкие перспективы для прогнозирования, получения и модифицирования искусственных минералоподобных фаз.

Наибольшее разнообразие минералов и синтетических соединений рассматриваемых элементов демонстрируют щелочные

системы, как природные, так и искусственные. В природе весьма показательны в этом отношении щелочные массивы – Ловозёрский (Власов и др. 1959; Семёнов 1972; Хомяков 1990; Реков 2000), Хибинский (Костылева-Лабунцова и др. 1978; Хомяков 1990; Яковенчук и др. 1999; Чуканов и др. 2003; Пеков и др. 2004), Илимаусак (Семёнов 1968), Сент-Илер (Hogváth and Gault 1990) и другие, обогатившие кристаллохимию десятками новых структурных типов силикатов и сложных оксидов титана и ниобия. Что касается тантала, геохимически тяготеющего преимущественно к гранитным массивам и их пегматитам (Ферсман 1960; Гинзбург 1956; Parker and Fleischer 1968; Александров и Трусикова 1970; Александров 1973; Горжевская и др. 1974; Салье и Глебовицкий 1976; Александров и Ларичева 1977; Гинзбург и др. 1979; Сырицо и Коробейникова 1981; Кабанова и др. 1982; Пятенко и Курова 1989; Волошин 1993; Гордиенко 1996), то и здесь, как показывают экспериментальные исследования, образование большинства тантало-ниобатов связано с поздними щелочными системами.

Разложение минералов ниобия и тантала сплавлением со щелочами и последующим растворением плавленых было использовано ещё Хатчеттом (Hatchett 1802) и Экебергом (Ekeberg 1802) при открытии новых элементов – ниобия и тантала, и с тех пор широко применяется в аналитической химии для «вскрытия» титано-тантало-ниобатов (Гибало 1952). В настоящее время исследования синтетических щелочных систем Nb, Ta и Ti развиваются преимущественно в двух направлениях. Достаточное число работ посвящено моделированию поведения этих элементов в природных минеральных ассоциациях, при высоких температурах и давлениях (Граменицкий и Щекина 2001; Рыженко и др. 2004, 2006; Коржинская и Зарайский 2009; Котова и Зарайский 2009; Чевычелов и др. 2010; Коржинская и Котова 2011). Однако значительно большее внимание уделяется химии Nb, Ta и в особенности Ti в щелочных растворах при низких температурах (преимущественно до 200°C). Это связано с доступностью экспериментов и с огромным разнообразием соединений, получаемых в мягких условиях, что иллюстрируется рядом обзоров (Bavykin et al. 2006; Nyman 2011), а общее число публикаций достигает 4000 (по данным Chemical Abstracts). Многие из синтезированных в низкотемпературных щелочных системах веществ являются эффективными адсорбентами (Britvin et al. 2011), ионообменниками (Kuznicki 1990), молекулярными ситами (Bonnevot et al. 1998), катализаторами (Baker and Murrell 1990; Siling and Laricheva 1996) и фотокатализаторами (Corma et al. 1998; Chen and Mao 2007).

Таким образом, изучение кристаллохимии, свойств и процессов образования минералов и синтетических соединений титана, ниобия и тантала, формирующихся в природных и искусственных щелочных

системах, представляет собой динамично развивающуюся область науки, весьма актуальную как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

**Целью** работы явилось получение новых знаний о кристаллических структурах, физико-химических свойствах и условиях образования большой группы минералов и синтетических соединений титана, ниобия и тантала и обобщение оригинальных и ранее накопленных данных, направленное на их применение при создании новых материалов на основе изученных веществ.

**Задачи**, решавшиеся в рамках поставленной цели, включали:

1. Определение кристаллических структур и химического состава новых минералов и новых синтетических соединений Ti, Nb и Ta.
2. Разработку и осуществление новых мягких методов синтеза минералоподобных соединений Ti, Nb и Ta в водных щелочных системах.
3. Экспериментальное исследование сорбционных, ионообменных и окислительно-восстановительных свойств природных и синтезированных силикатов и оксидов Ti, Nb и Ta.
4. Установление закономерных связей кристаллохимии изученных минералов и искусственных соединений с их физико-химическими свойствами.
5. Применение полученных соединений Ti, Nb и Ta в качестве новых функциональных наноматериалов.

**Объектами** настоящего исследования являлись:

1. Новые минералы – силикаты и сложные оксиды титана и ниобия, относящиеся к различным структурным типам;
2. Цеолитоподобные минералы и синтетические соединения со структурой типа зорита, фармакосидерита и продукты их ионного обмена;
3. Синтетические оксиды Ti, Nb и Ta, относящиеся к структурным типам пирохлора, SOMS (Sandia Octahedral Molecular Sieves), джеппеита, лепидокрокита; полиоксометаллаты Nb и Ta со структурами, основанными на кластерах Линдквиста;
4. Новый наноматериал – слоистый нанокомпозит на основе диоксида титана и селена.

Образцы изучавшихся минералов частью были собраны автором в ходе полевых работ, а частью - предоставлены коллегами при проведении совместных исследований. Синтетические соединения, исследованные в работе, получены автором по новым оригинальным методикам, описанным в статьях, патентах и патентных заявках по теме диссертации.

**Методы исследования.** Для характеристики минералов и синтетических веществ, изученных в настоящей работе, использовался комплекс различных физико-химических методов (исследования, проведённые непосредственно автором, помечены ниже звёздочкой \*).

1. Электроннозондовый микроанализ производился на сканирующих электронных микроскопах CamScan 4 и Hitachi TM3000\*, оснащенных энергодисперсионными спектрометрами; волноводисперсионных микроанализаторах Cameca SX-100, Camebax, Cameca MS-46.
2. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM)\*. Исследования выполнялись на 300 кВ электронном микроскопе с катодом полевой эмиссии (FEG) FEI Tecnai F30 G<sup>2</sup>, совмещённым с EELS-спектрометром Gatan GIF/Tridem 863 и включали следующие методы:
  - наблюдения в режиме светлого поля\*;
  - электронная дифракция\*;
  - энергодисперсионный микроанализ (nano-EDX)\*;
  - сканирующая просвечивающая микроскопия (STEM) с высокоугловым темнопольным сканированием HAADF (high-angular annular dark field imaging)\*;
  - элементное картирование с фильтрацией электронов по энергии (EFTEM, energy-filtered TEM)\*.
3. Монокристалльные рентгеновские исследования проводились на дифрактометрах Stoe IPDS II\*, Bruker Apex II\* и Xcalibur S (Oxford Diffraction).
4. Порошковые рентгеновские исследования включали рентгенофазовый анализ\* (метод Дебая-Шеррера, дифрактометры Rigaku Miniflex II, Stoe IPDS II) и уточнение структур методом Ритвельда\* (дифрактометры Stoe Stadi P, Stoe IPDS II).
5. Инфракрасные спектры твёрдых веществ\* получены на спектрометрах UR-20, Bruker Vertex 70 и Bruker IFS 66 со стандартных таблеток в КВт.
6. Инфракрасные спектры газов\*, выделяющихся при термическом разложении веществ (evolved gas FTIR) получены на спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой для регистрации спектров газов.
7. Термические исследования\* включали термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) и выполнялись на следующих приборах: Netzsch TG 209 F1, Shimadzu TA60, Netzsch STA 449 F3.
8. Определение удельной поверхности веществ методом БЭТ производились на приборе Micromeritics Flowsorb III 2300.
9. Рентгеновская спектроскопия края поглощения (EXAFS и XANES)\* включала работы на синхротроне DESY (Гамбург, Германия), кольцо

DORIS III. Исследования проводились на энергиях 2.4 - 8 кэВ (линия А1) и 4 - 43 кэВ (линия С).

10. Определение содержания элементов в растворах производилось методом индуктивно-связанной плазмы (ICP).

11. Физические свойства минералов\* (плотность, оптические константы) определялись стандартными методами, принятыми в минералогии.

При обработке аналитических данных применялось как специализированное программное обеспечение, поставляемое в комплектах с соответствующим оборудованием, так и общепринятые научные и офисные программные пакеты. Участие автора в исследованиях заключалось в постановке задач, проведении экспериментальных работ и обработке полученных данных. Результаты исследований, выполненных коллегами, упоминаются в тексте работы со ссылками на соответствующие первоисточники.

**Достоверность результатов** работы базируется на взаимодополняющих экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов исследования, воспроизводимости экспериментов и сопоставлении результатов с данными, опубликованными другими авторами.

**Научная новизна** определяется суммой полученных результатов и может быть представлена в виде следующих **защищаемых положений**:

1. В процессе проведения исследований с участием автора открыты и изучены восемь новых минералов титана и ниобия: сейдит-(Ce), вигришинит, шюллерит, керимасит, кристофшеферит-(Ce), оксифлогопит, ферри-керсутит, шуламитит. Результаты изучения структуры, свойств и условий их образования являются существенным вкладом в кристаллохимию и минералогии природных соединений титана и ниобия.
2. Разработанный автором фторидный метод синтеза представляет собой новый общий подход к получению широкого спектра титанатов, ниобатов и танталатов. Поскольку фторидные растворы Nb и Ta используются на промежуточных стадиях переработки ниобиевых и танталовых минеральных концентратов, фторидный метод может успешно внедряться в существующие технологические процессы, позволяя избегать использования в процессах дорогостоящих оксидов ниобия и тантала.
3. Слоистый титанат гидразиния ЛНТ-9, впервые полученный и изученный автором, сочетает химическую функциональность гидразина с преимуществами структуры слоистого титаната. ЛНТ-9 является уникальным адсорбентом, позволяющим извлекать из растворов более 50 элементов Периодической системы. Полифункциональность поведения ЛНТ-9 позволяет рассматривать

его в качестве универсального адсорбента для одностадийной очистки и захоронения радиоактивных отходов.

4. Разработанный на основе ЛНТ-9 титанат-селеновый нанокompозит является активным адсорбентом паров ртути, что определяет его высокий потенциал при создании новых природосберегающих технологий.

**Практическая значимость.** В результате исследований автором разработан новый, общий подход к получению широкого спектра титанатов, ниобатов и танталатов, легко внедряемый в существующие технологические процессы переработки ниобиевых и танталовых минеральных концентратов. Синтезирован ряд титанатов, ниобатов и танталатов, являющихся эффективными адсорбентами с различной функциональностью. Так, слоистый титанат гидразиния ЛНТ-9 (Britvin et al. 2011a,b) является уникальным адсорбентом, сочетающим одновременно ионообменные и восстановительные свойства. На его основе получен нанокompозит  $\text{TiO}_2/\text{Se}$  - активный поглотитель паров ртути (Britvin et al. 2011a,b; Бритвин и др. 2012a). В настоящее время на базе Гатчинского филиала ФГУП НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» ведутся исследования по использованию ЛНТ-9, а также других ниобатов и титанатов гидразиния для комплексной очистки жидких высокорadioактивных ( $>10^{12}$  Бк/л) отходов от радионуклидов. На изученные вещества получен один международный патент и зарегистрированы четыре патентные заявки. Результаты исследований дополнили справочники и международные базы данных, а данные по условиям синтеза соединений Ti, Nb и Ta могут быть использованы при реконструкции условий минералообразования в постмагматических, в первую очередь низкотемпературных гидротермальных системах.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих конгрессах, симпозиумах, конференциях и совещаниях: International Workshop “Minerals as advanced materials I” (Кировск, 2007); 17th Annual Meeting of the German Crystallographic Society (Ганновер, 2009); International Workshop “Minerals as advanced materials II” (Кировск, 2010); European Materials Research Society Bilateral Energy Conference (Ницца, 2011); 7th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization (Москва, 2011); XVII International Conference “Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals” (Санкт-Петербург, 2011); RFBR-DFG-CNRS Trilateral scientific seminar “Advances in inorganic crystal chemistry: non-conventional approaches, new techniques, structure modelling and prediction” (Санкт-Петербург, 2011); International Union of Crystallography, XXII International Congress and General Assembly (Мадрид, 2011); XXXV International Symposium “Scientific Basis for Nuclear Waste Management”, Materials Research



Society (Буэнос-Айрес, 2011); Всероссийская научно-практическая конференция «Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов (рециклинг отходов)» (Санкт-Петербург, 2011); VI International Symposium “Mineral Diversity, Research and Preservation” (София, 2011); 1st European Mineralogical Conference (Франкфурт-на-Майне, 2012); V Петербургский Международный Инновационный Форум (Санкт-Петербург, 2012); bilateral Russian-German symposium “Variability and complexity of minerals and their synthetic analogues of the Vulkaneifel and related provinces” (Бремен, 2012); XXXVI International Symposium “Scientific Basis for Nuclear Waste Management”, Materials Research Society (Бостон, 2012). Результаты исследования слоистого титаната гидразиния, изложенные в диссертации, включены в число лучших научно-исследовательских работ на синхротроне DESY в 2011 году (DESY Research Highlights 2011). Работа по использованию слоистого нанокompозита TiO<sub>2</sub>/Se в качестве поглотителя паров ртути вошла в число победителей Конкурса лучших инновационных проектов в сфере науки и высшего профессионального образования Санкт-Петербурга в 2012 году.

**Личный вклад автора.** Роль автора в исследованиях минералов заключалась в сборе первичного материала, выборе направлений исследований, постановке экспериментальных задач и изучении физико-химических свойств (сейдит-(Ce), зорит и его обменные формы); в рентгеноструктурных, рентгенофазовых и оптических исследованиях (другие включённые в работу минералы). При изучении синтетических соединений личный вклад автора состоял в выборе направлений исследований, постановке экспериментальных задач и собственно синтезах; в получении, обработке и обобщении полученных данных; в разработке путей практического использования результатов исследований.

**Публикации.** Основные результаты работы изложены в 24 статьях, опубликованных в рецензируемых международных и российских журналах и главах монографий, 1 международном патенте и в тезисах 15 докладов на международных и российских научных конференциях и симпозиумах.

**Объем и структура работы.** Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (597 наименований). Диссертация изложена на 328 страницах машинописного текста, включая 115 рисунков и 64 таблицы.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность доктору геолого-минералогических наук, профессору, заведующему кафедрой кристаллографии геологического факультета СПбГУ Сергею Владимировичу Кривовичеву, а также всем коллегам, принимавшим

участие, консультировавшим автора и помогавшим в работе: сотрудникам каф. кристаллографии геологического факультета СПбГУ к.г.-м.н. А.А. Золотареву, к.г.-м.н. Д.В. Спиридоновой, к.г.-м.н. В.В. Гуржино, В.Б. Трофимову, к.г.-м.н. О.И. Сийдре, к.г.-м.н. Н.В. Платоновой, к.г.-м.н. М.Г. Кржижановской, А.А. Чернятьевой; директору Ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» к.г.-м.н. О.С. Грунскому; зав. каф. минералогии геологического факультета СПбГУ А.А. Антонову, проф. д.г.-м.н. А.А. Зайцеву, проф. д.г.-м.н. А.И. Брусницыну, к.г.-м.н. А.А. Золотарёву; зав. каф. полезных ископаемых геологического факультета СПбГУ С.В. Петрову, к.г.-м.н. Ю.С. Полеховскому, сотрудникам каф. компрессоростроения СПбГТУ к.т.н. А.В. Коршунову и А.А. Глуховскому; сотрудникам ФГУП НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» к.г.-м.н. Б.Е. Буракову, д.х.н. А.Е. Мирославу, Ю.И. Корнейко, А.А. Кицаю, В.В. Гарбузову, к.г.-м.н. Ю.Л. Крецеру; в.н.с. каф. минералогии геологического факультета МГУ д.г.-м.н. И.В. Пекову; зав. лаб. Института проблем химической физики РАН, д.ф.-м.н. Н.В. Чуканову; академику АТН Украины Ю.А. Полканову; коллегам из Геологического института Кольского научного центра РАН д.г.-м.н. А.В. Волошину, к.г.-м.н. Я.А. Пахомовскому, к.г.-м.н. В.Н. Яковенчуку, д.г.-м.н. Г.Ю. Иванюку, Ю.П. Меньшикову, к.г.-м.н. Е.А. Селивановой; к.г.-м.н. М.Н. Мурашко, к.т.н. И.В. Кузнецовой; н.с. Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе М.А. Яговкиной; коллегам по работе в Германии: проф. В. Депмайеру, проф. Л. Кинли (Kiel University), д-ру А. Лотнику (Leibniz Institute of Surface Modification, Leipzig), д-ру Д. Новикову, К. Рихтеру (DESY, Hamburg), д-ру Б. Михайловой (Hamburg University), д-ру Р. Минху (Kiel University of Applied Sciences), д-ру Е. Алексею (Institute for Energy and Climate Research, Jülich). Значительная часть исследований, приводимых в диссертации, выполнена на оборудовании Ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (контракты 16.515.11.5023 и 16.513.11.3033) и грантов на синхротроне DESY, Германия (I-20100085 и I-20110741).

Спасибо моему отцу, Бритвину Николаю Ивановичу, за первый новый минерал, положивший начало данной работе.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность работы, излагаются цели, задачи, объекты и методы исследования, научная новизна

полученных результатов, на основании которых формулируются защищаемые положения диссертации.

**Глава 1. Щелочные системы - источник разнообразия минералов и синтетических соединений Ti, Nb и Ta.** В первой главе даётся обоснование объединения изучаемых элементов в единую кристаллохимическую группу, несмотря на принадлежность титана к IV группе Периодической системы, а ниобия и тантала – к V группе. Обобщаются их кристаллохимические характеристики и особенности координационного окружения в кислородных соединениях. Показано влияние pH среды водных растворов на структурную топологию кристаллизующихся из этих растворов кислородных соединений титана, ниобия и тантала. В сильноокислых системах (pH < 2), в отсутствие анионов-комплексообразователей, для Ti и Nb характерно формирование солей с изолированными катионными кластерами  $[M_8(O,OH)_{36}]^{n+}$  (Reichmann et al. 1987; Boström et al. 2004), в то время как сильнощелочные растворы (pH > 10) Nb, Ta и в меньшей степени Ti дают соединения, структуры которых основаны на кластерах Линдквиста  $[M_6O_{19}]^{8-}$ , Кеггина и других близких по топологии анионных комплексах (Nunan 2011). В обоих случаях наблюдается тенденция к формированию изолированных полиоксометаллатных ионов, соединения которых могут существовать в весьма узком кислотно-щелочном диапазоне. В то же время большинство химически стабильных оксидных соединений Ti, Nb и Ta, включая минералы и синтетические минералоподобные фазы, представлены структурами, основанными на бесконечных последовательностях поликонденсированных полиэдров этих элементов (цепочки, слои или трёхмерные каркасы) (Волошин 1993; Chen and Mao 2007; Britvin et al. 2011). Как показывают экспериментальные исследования, для формирования таких структур у ниобатов и танталатов наиболее благоприятны условия в диапазоне pH от 2 до 10, а у титанатов – вплоть до 14. При этом, в силу амфотерного характера гидроксидов данных элементов, в кислой и нейтральной среде (pH 2-7) образуются простые оксиды и гидроксиды Ti, Nb и Ta, а щелочная среда (pH 8-10, и в случае Ti до 14) способствует образованию разнообразных сложных оксидов (титанатов, ниобатов и танталатов) (Горощенко 1970; Лучинский 1971; Горощенко 1965; Fairbrother 1967; Vayukin and Walsh 2010; Wu and Xue 2011). Исследования по растворимости оксидов Ti, Nb и Ta в высокотемпературных гидротермальных системах (Граменицкий и Щекина 2001; Рыженко и др. 2004, 2006; Коржинская и Зарайский 2009; Котова и Зарайский 2009; Чевычелов и др. 2010; Коржинская и Котова 2011) также говорят о том, что миграции (и следовательно, перекристаллизации) соединений этих

элементов наиболее благоприятствует умеренно щелочная среда.

Обзоры работ по синтезу силикатов титана (титаносиликатов) (Chon et al. 1997; Ratnasamy et al. 2004) свидетельствуют, что соединения этого класса образуются исключительно в щелочных условиях. Большинство природных силикатов титана и ниобия (Кривовичев 2008) генетически связаны с поздними стадиями формирования щелочных массивов (Pekov and Chukanov 2005), что также подразумевает их образование в щелочных условиях. Среди синтетических силикатов титана доминируют каркасные цеолитоподобные структуры, содержащие изолированные титан-кислородные полиэдры, «шитые» кремнекислородными тетраэдрами (Krivovichev 2005; Rocha and Lin 2005; Чуканов и др. 2005). В то же время, среди природных титаносиликатов весьма многочисленны и структуры с конденсированными титан-кислородными полиэдрами, формирующими цепочки, ленты и слои, такие как гетерофиллосиликаты (см. также Ferraris 2004; Ferraris et al. 2008). По мнению автора, практически полное отсутствие аналогов гетерофиллосиликатов и близких им структур среди синтетических соединений (Ferraris et al. 2008; Massa et al. 2000) связано не с фундаментальными трудностями в воспроизведении условий образования этих минералов, а с отсутствием достаточного числа исследователей, вовлечённых в эксперименты по синтезам данных фаз.

В целом, обобщая имеющиеся данные, можно констатировать, что щелочные системы были и остаются основными источниками как новых минералов, так и новых синтетических соединений Ti, Nb и Ta.

**Глава 2. Кристаллохимические особенности изученных минералов титана и ниобия.** Представляемая работа проводилась на достаточно обширном спектре объектов, включая как природные минералы, так и синтетические соединения Ti, Nb и Ta. При этом, как известно, методология исследования первых и вторых может существенно различаться. Это связано с самим происхождением изучаемых объектов: в то время как минералы предоставляются нам природой в «готовом» виде, исследование искусственных соединений подразумевает вначале их синтез. Таким образом, мы не можем влиять на состав, структуру, свойства и доступное количество имеющегося минерала, но можем варьировать эти параметры при синтезе веществ. Отсюда следуют и различия в подходах к изучению природных и синтетических веществ, которые поэтому представлены в диссертации в разных разделах.

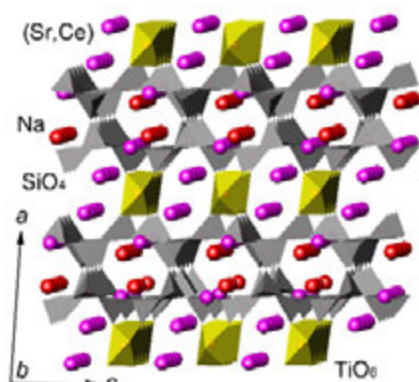
Во второй главе рассматриваются минералы титана и ниобия, открытые и исследованные в ходе выполнения работы (Табл. 1). Обсуждаются особенности их кристаллической структуры, свойств и

**Таблица 1. Кристаллохимические характеристики изученных минералов титана и ниобия.**

Минерал	Формула	Сингония пр. гр.	$a, \text{Å}$ $a, \text{°}$	$b, \text{Å}$ $\beta, \text{°}$	$c, \text{Å}$ $\gamma, \text{°}$	Z	Ссылка
Сейдит-(Ce)	$\text{Na}_4(\text{Ce}, \text{Sr})_2[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Si}_8\text{O}_{18})](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Мон. $C2/c$	24.61	7.23 94.6	14.53	4	[2]
Витришинит	$\text{Zn}_2\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_8$	Трикл. $P-1$	8.743 91.54	8.698 98.29	11.581 105.65	2	[20]
Шполлерит	$\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn}, \text{Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O}, \text{F})_4$	Трикл. $P1$	5.4027 99.816	7.066 99.624	10.2178 90.084	1	[13]
Кристоффферит-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_4\text{Mn}(\text{Ti}, \text{Fe})_3(\text{Fe}, \text{Ti})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$	Мон. $P2_1/m$	13.3722	5.7434 100.580	11.0862	2	[24]
Керимасит	$\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{Nb})_2[(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{12}]$	Куб. $Ia-3d$	12.549			8	[12]
Оксияфлогопит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Fe})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{O}, \text{F})_2$	Мон. $C2/m$	5.3165	9.2000 100.354	10.0602	2	[09]
Ферри-керсутит	$\text{NaCa}_2(\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Ti})[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}]\text{O}_2$	Мон. $C2/m$	9.8837	18.0662 105.278	5.3107	2	IMA 2011-35
Шуламтит	$\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_2\text{AlO}_8$	Ромб. $R\bar{3}m$	5.4200	11.064	5.5383	2	[23]

условий образования; проводится сравнение с другими минералами и синтетическими соединениями.

**Сейдит-(Ce)**  $\text{Na}_4(\text{Ce},\text{Sr})_2[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Si}_8\text{O}_{18})](\text{O},\text{OH},\text{F})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Этот эндемик Ловозёрского массива был открыт в уникальном пегматите «Юбилейная». Долгое время он ошибочно принимался за лапландит  $\text{Na}_4\text{CeTiPSi}_7\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Еськова и др. 1974) из-за сходства состава и



**Рис. 1. Структура сейдита-(Ce).**

свойств, и лишь спустя 20 лет был идентифицирован в качестве самостоятельного минерального вида (Хомяков 1990). Позднее на образце, отобранном автором в 1980 году, удалось выполнить комплекс исследований, достаточный для утверждения нового минерала (Хомяков и др. 1998). В этой же работе нами было проведено изучение ярко выраженных катионообменных свойств сейдита-(Ce). Так, минерал легко (в течение 1-2 минут) обменивает  $\text{Na}^+$  на  $\text{Ti}^+$  при погружении его кристаллов в жидкость Клеричи (водный раствор малоната и формиата Тl).  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  обмениваются с меньшей скоростью, однако замещают вплоть до 90 % натрия (Табл. 2). Несмотря на многочисленные попытки, до сих

**Таблица 2. Химический состав исходного сейдита-(Ce) и его катион-замещённых форм (масс. %).**

Минерал	Сейдит	Катион-замещённые формы сейдита					
		$\text{Ti}^+$	$\text{K}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Ba}^{2+}$
Катион	$\text{Na}^+$	$\text{Ti}^+$	$\text{K}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Ba}^{2+}$
Раствор	-	Клеричи	$\text{KNO}_3$	$\text{KCl}$	$\text{RbCl}$	$\text{CsCl}$	$\text{BaCl}_2$
$\text{Na}_2\text{O}$	9.4	1.2	1.7	2.1	1.6	3.1	0.7
$\text{K}_2\text{O}$	1.2	0.0	7.7	7.8	0.1	0.1	-
$\text{Ti}_2\text{O}$	-	48.7	-	-	-	-	-
$\text{Rb}_2\text{O}$	-	-	-	-	16.3	-	-
$\text{Cs}_2\text{O}$	-	-	-	-	0.1	23.0	-
$\text{BaO}$	1.6	0.9	1.4	1.6	1.4	1.2	21.0
$\text{SrO}$	5.2	2.6	4.8	5.0	4.7	4.2	4.4
$\text{CaO}$	1.0	0.6	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0
$\text{MnO}+\text{FeO}$	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
$\text{REE}_2\text{O}_3+\text{ThO}_2$	19.9	9.9	15.5	15.9	14.8	14.3	12.9
$\text{SiO}_2$	45.6	28.7	44.9	42.6	41.9	39.8	40.6
$\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$	7.3	4.7	6.6	7.0	6.3	6.2	6.3

пор не удалось найти кристаллы сейдита-(Ce), пригодные для расшифровки его кристаллической структуры. Модель структуры (Рис. 1) была разработана исходя из геометрического сходства элементарной ячейки сейдита-(Ce) и мизерита  $\text{KCa}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})\text{F}$  и предпосылки родства их структурных мотивов (Хомяков и др. 1998). Как видно из Рис. 1 (молекулы воды не показаны), в модели структуры сейдита-(Ce) изолированные каналы, сложенные восьмичленными кольцами кремнекислородных тетраэдров, образуют слои, сшитые октаэдрами  $[\text{TiO}_6]$  с образованием трёхмерного каркаса. Такой структурный мотив в принципе объясняет катионообменные свойства минерала. Однако в этом случае непонятно отсутствие ионообменных свойств у структурно близкого мизерита. Для окончательного решения этого вопроса необходима прямая расшифровка структуры сейдита-(Ce).

**Вигришинит**  $\text{Zn}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_8$ . Минералы группы ломоносавита-мурманита, к которым относится вигришинит, распространены в ультращелочных пегматитах Ловозёрского и Хибинского массивов. Эти гетерофиллосиликаты имеют весьма интересную особенность: в межслоевом пространстве их структур могут

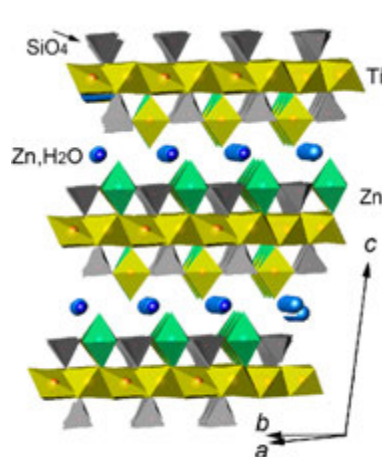


Рис. 2а. Структура вигришинита

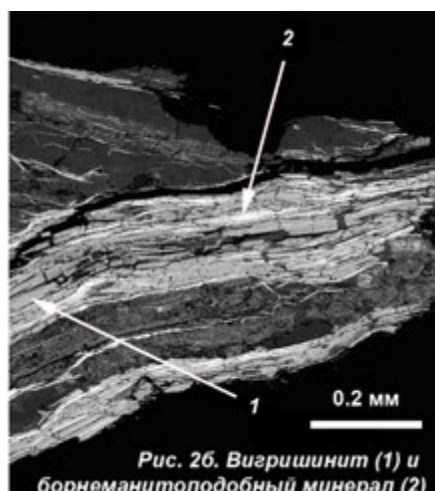


Рис. 2б. Вигришинит (1) и борнеманитоподобный минерал (2)

находиться и фосфат-ионы (подгруппа ломоносавита), и молекулы воды (подгруппа мурманита), наряду с катионами (обычно  $\text{Na}^+$ ) (Хомяков 1990; Ferraris et al. 2008). В этом отношении минералы группы проявляют сходство со слоистыми двойными гидроксидами, также допускающими одновременное присутствие анионов, катионов и молекул воды в межслоевом пространстве (Бритвин и др. 2007; Britvin 2008; Mills et al. 2012). Эксперименты по трансформации фосфатных

членов группы в гидратные предпринимались начиная с 40-х годов, однако до сих пор нет согласия по вопросу – возможен ли анионный обмен в этих минералах (Борнеман-Старынкевич 1946; Хомяков 1990; Селиванова 2012). Что касается катионного обмена, то вигришинит является единственным известным минералом группы, образовавшимся путём природного катионообмена - замещения как межслоевого, так и находящегося в гетерополиэдрическом слое катиона (натрия на цинк). В уссингитовом пегматите г. Пункаруайв, где был открыт вигришинит (Пеков и др. 2012), весьма распространён сфалерит, подвергшийся интенсивному (гидротермальному или гипергенному) изменению; очевидно, он и явился поставщиком цинка в межслоевое пространство структуры вигришинита (Рис. 2а). Исходным минералом при этом являлся, вероятно, мурманит. Слоистый мотив структуры и как следствие – пластинчатый габитус кристаллов и совершенная спайность (РЭМ фото на Рис. 2б) способствовали катионному обмену натрия (мурманит) на цинк (вигришинит). Этот процесс, как показали эксперименты, с лёгкостью воспроизводится в искусственных условиях (Лыкова и др. 2013).

**Шюллерит**  $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4$  - новый минерал из щелочных вулканитов региона Айфель (Германия) (Чуканов и др. 2011) - является классическим представителем семейства гетерофиллосиликатов (Ferraris 2004). Хотя известны гетерофиллосиликаты, не содержащие титана, как например армбрустерит  $\text{K}_5\text{Na}_6\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{2+}_{14}[\text{Si}_9\text{O}_{22}]_4(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Yakovenchuk et al. 2004), подавляющая их часть относится к титаносиликатам. Основу

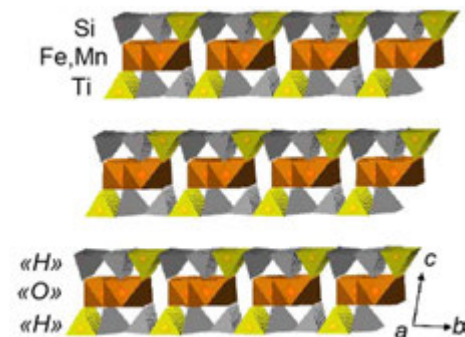


Рис. 3. НОН-пакеты в структуре шюллерита

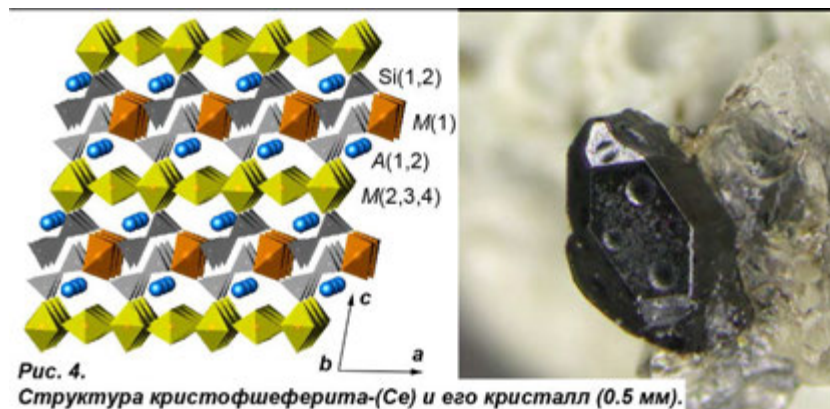
кристаллических структур минералов этого семейства составляют так называемые «НОН»-пакеты, сложенные центральным слоем («О») из октаэдрических катионов, заключённым между гетерополиэдрическими («Н») слоями из кремнекислородных тетраэдров и полиэдров титана (Рис. 3). Пакеты «НОН» сшиваются в трёхмерный каркас различными по составу

и структуре катион-анионными группировками (Ferraris 2004; Krivovichev 2005; Ferraris et al. 2008). Шюллерит структурно весьма близок к минералам группы лампрофиллита (Krivovichev et al. 2003; Sokolova and Cámara 2008); их общей отличительной чертой является



наличие в гетерогенных слоях «Н» титана в пятерной (квадратно-пирамидальной) координации.

**Кристофшеферит-(Ce)**  $(\text{Ce,La,Ca})_4\text{Mn}^{2+}(\text{Ti,Fe})_3(\text{Fe,Ti})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ , как и шюллерит, открыт в щелочных лавах палеовулканического



региона Айфель (Chukanov et al. 2012). Минерал относится к диортосиликатам группы чевкинита с общей формулой  $A_4M_1M(2,3,4)_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$  (Sokolova and Hawthorne 2004). Отличительной особенностью структуры кристофшеферита-(Ce) является преобладание марганца в октаэдрической позиции  $M1$  (Рис. 4), в то время как во всех других минералах группы позиция  $M1$  занята железом (Haggerty and Mariano 1983). Возможно, к кристофшефериту-(Ce) относится описанный ранее высокомарганцевый чевкинит из щелочных метасоматитов Русской платформы (Поваренных и Ганзеева 1972).

**Керимасит**  $\text{Ca}_3(\text{Zr,Nb})_2[(\text{Fe,Al,Si})_3\text{O}_{12}]$ . Минералы группы граната весьма распространены в природе (Deer et al. 1992), и при этом их состав ограничивается в основном высокочлорковыми катионами: Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Cr, Ti. Однако условия кристаллизации в щелочных магмах благоприятствуют образованию необычных по химизму минералов, таких как керимасит – циркониевый гранат, содержащий до 11 масс. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Керимасит (Рис. 5) открыт в натрокарбонатитах щелочного вулкана Керимаси (Танзания), в ассоциации с алюмоакерманитом  $(\text{Ca,Na})_2(\text{Al,Mg,Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , фтористым церианитом и рядом других редких минералов (Zaitsev et al. 2009, 2010, 2011). По составу он является ферритным аналогом кимцеита  $\text{Ca}_3\text{Zr}_2[(\text{Si,Al,Fe})_3\text{O}_{12}]$  (Milton and Blade 1958; Milton et al. 1961) - в структуре керимасита в тетраэдрах доминирует трёхвалентное железо. Таким образом, керимасит является первым найденным в природе гранатом с высоким содержанием ниобия

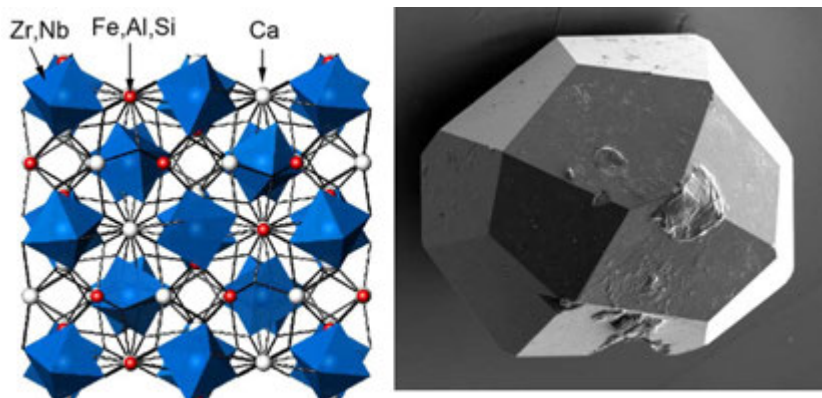


Рис. 5. Структура кермасита и его кристалл (0.2 мм, РЭМ фото).

(более 0.5 атома Nb на формульную единицу) и первым природным представителем ферритных гранатов.

**Ферри-керсутит**  $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Ti})(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22})\text{O}_2$  (IMA 2011-35, Zaitsev et al. 2011) и **оксифлогопит**  $\text{K}(\text{Mg},\text{Ti},\text{Fe})_3[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{O},\text{F})_2$  (идеализированная формула  $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Ti})(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{O}_2$ ) (Чуканов и др. 2010). Эти два титансодержащих породообразующих минерала, относящиеся к группам амфиболов (Leake et al. 2004) и слюд (Reeder et al. 1998) соответственно, имеют общую кристаллохимическую особенность – отсутствие в их составе гидроксильных групп и доминирование иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  в позициях, обычно занимаемых гидроксилем. При этом компенсация баланса зарядов в структурах обоих минералов достигается за счёт вхождения в их состав четырёхвалентного титана. Таким образом,  $\text{Ti}^{4+}$ , не являясь основным октаэдрическим катионом, тем не менее служит обязательным компонентом в составе как феррикерсутита, так и оксифлогопита.

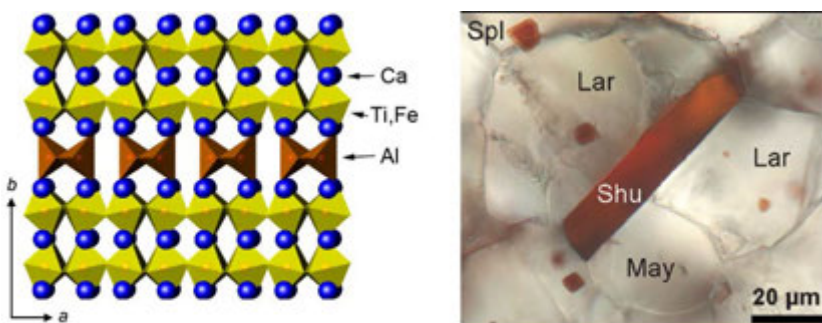


Рис. 6. Структура шуламита. Кристаллы шуламита (Shu) и шпинели (Spl) в ларнит(Lar)-магнетитовой(May) породе.

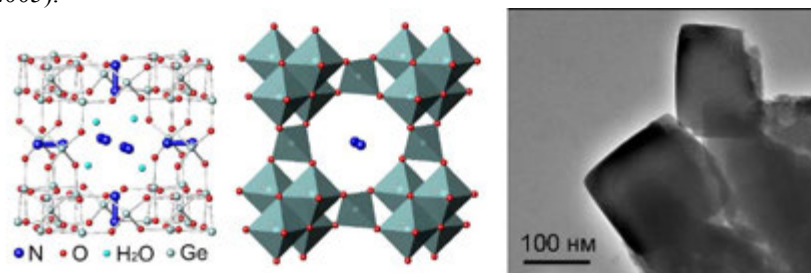
**Шуламитит**  $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_2\text{AlO}_8$  – новый минерал со слоистой структурой, промежуточной между структурами перовскита  $\text{CaTiO}_3$  и браунмиллерита  $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_5$ . Шуламитит открыт (Sharygin et al. 2013) в пирометаморфических породах свиты Хатрурим, Израиль (Gross 1977), в тесной ассоциации с майенитом  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , ларнитом  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и шпинелью (Рис. 6). Кристаллическая структура минерала (Рис. 6) состоит из двойных октаэдрических слоёв с топологией перовскита, сшитых в каркас тетраэдрами  $(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_4$ , аналогично синтетическому соединению  $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$  (Grenier et al. 1976; Rodrigues-Carvajal et al. 1989).

Обобщая в целом данные, представленные во второй главе, можно сформулировать первое защищаемое положение: ***В процессе проведения исследований с участием автора открыты и изучены восемь новых минералов титана и ниобия: сейдит-(Ce), вигришинит, шюллерит, керимасит, кристофиеферит-(Ce), оксифлогонит, ферри-керсутит, шуламитит. Результаты изучения структуры, свойств и условий их образования являются существенным вкладом в кристаллохимию и минералогию природных соединений титана и ниобия.***

**Глава 3. Щелочной гидролиз фторидных комплексов Ti, Nb и Ta: новый подход к синтезу титанатов, ниобатов и танталатов.** Другим важным направлением исследований, проводившихся в рамках диссертации, явилась разработка новых методов синтеза титанатов, ниобатов и танталатов с минералоподобными структурами. Как было отмечено во введении, такие соединения имеют весьма широкие области применения. Исходя из анализа литературных данных, изложенных в первой главе, для их получения из водных растворов необходимо достижение умеренно щелочной среды (pH от 8 до 11). Эта простая на первый взгляд задача оказывается нетривиальной в случае Ti, Nb и Ta, соли которых, в отсутствие комплексообразователей, подвержены полному гидролизу с выпадением аморфных гидроксидов уже при  $\text{pH} > 2$ . Поэтому в большинстве известных методик используется гидротермальная обработка простых оксидов и гидроксидов Ti, Nb и Ta щелочными растворами (Kumada et al. 1985; Nyman et al. 2009; Bavykin and Walsh 2010; Wu et al. 2010). Такой подход, однако, не лишён недостатков. Во-первых, для синтезов применяются сравнительно дорогостоящие простые оксиды Ti, Nb и Ta. Во-вторых, несмотря на относительную мягкость условий синтезов, их температурные режимы (150-220°C) оказываются неприемлемыми для получения титанатов, ниобатов и танталатов многих термолабильных органических катионов. И в третьих, синтезы проводятся при pH не ниже 10, что не позволяет получать титанаты, ниобаты и танталаты слабых оснований. Один из возможных путей решения проблемы - связывание Ti, Nb и Ta в

стабильные анионные комплексы, гидролиз которых заканчивается при требуемых значениях pH. Среди комплексообразователей титана наиболее известны сульфат-ион (Локшин и др. 2004; Годнева и Мотов 2006; Герасимова и Маслова 2011) и пероксид-ион (Nyman and Hobbs 2006); ниобий и тантал дают комплексные анионы с рядом карбоновых и оксикарбоновых кислот (Горощенко 1965; Fairbrother 1967), а также пероксокомплексы (Berg 1992; Bayot and Devillers 2006). В настоящей работе разработан новый метод синтеза с использованием фторидных комплексов Ti, Nb и Ta.

Роль фтора как комплексообразователя и элемента-катализатора в гидротермальных синтезах хорошо известна. Добавки фторидов являются важными составляющими рецептур при гидротермальном получении алюмосиликатных и алюмофосфатных цеолитов в щелочных системах (Kessler et al. 1994; Cheetham et al. 1999; Caullet et al. 2005; Wright 2008). Использование фторидов как катализаторов в синтезах титаносиликатов было введено в практику Кузницы (Kuznicki 1990) и в дальнейшем широко использовалось при получении титаносиликатов, в том числе и нами (Spiridonova et al. 2008; Спиридонова и др. 2008). Каталитическое влияние небольших количеств фторид-иона в синтезах силикатных цеолитов объясняют промежуточным формированием фторосиликат-иона  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , впоследствии гидролизующегося с образованием реакционноспособных силикатных кластеров (Caullet et al. 2005).



**Рис. 7. Структура германата гидразиния в полиэдрическом и скелетном представлении. Кристаллы германата гидразиния (ПЭМ).**

Наши исследования показали, что цеолитоподобные микропористые соединения могут формироваться и при щелочном гидролизе «чистых» фторидных комплексов, например гексафторогерманат-иона  $[\text{GeF}_6]^{2-}$ . Так, использование избытка гидразина (в качестве основания) позволяет пропустить стадию образования фторогерманата (Frlec et al. 1981) и получить микропористый нанокристаллический германат гидразиния  $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}_7\text{O}_{15}\text{OH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  со структурой фармакосидерита (Britvin et al.

2010a) (Рис. 7). Преимуществами такого подхода являются (1) возможность проводить гидролиз в весьма мягких условиях, применяя термолабильные катионы и (2) допустимость использования слабых оснований. На примере германата гидразиния (Britvin et al. 2010a) была показана возможность получения фторидным методом «гибридных» соединений, сочетающих (и расширяющих) функциональность структуры-хозяина и катиона-гостя.

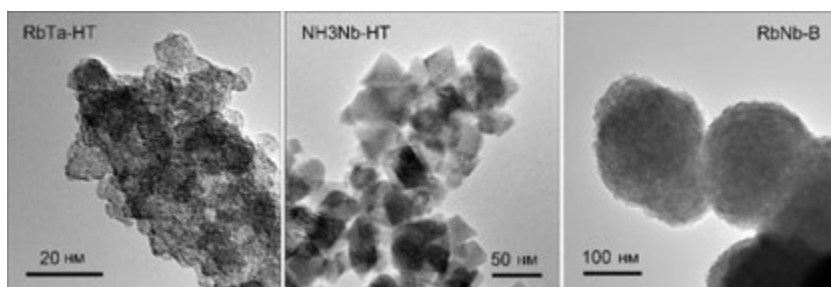
Дальнейшее расширение концепции «мягкого фторидного синтеза» привело к идее его использования для получения титанатов, ниобатов и танталатов (Britvin et al. 2010b). Химия фторокомплексов титана, ниобия и тантала хорошо изучена в связи с тем, что фторидные методы являются доминирующими в промышленных технологиях переработки танталовых и титано-ниобиевых минеральных концентратов (Горощенко 1965; Gupta and Suri 1993; Майоров и Николаев 2003; Майоров и др. 2003; Agulyansky 2004; Карелин и Карелин 2004; Бакланова и др. 2005; Николаев и Майоров 2007; Gupta 2007; Николаев и др. 2009). Для титана в концентрированных фторидных растворах характерен ион гексафтортитаната  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , при разбавлении подвергающийся частичному гидролизу (Caglioti et al. 1960; Ciavatta and Pirozzi 1983). Ниобий при концентрации  $\text{HF} < 20\%$  образует анион  $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ , а при больших концентрациях –  $[\text{NbF}_6]^-$  (Савченко и Тананаев 1947; Keller 1963; Howell and Moss 1971; Цикаева и др. 1987, 1989). Для тантала наиболее типичен анион гептафторотанталата  $[\text{TaF}_7]^{2-}$  (Буслаев и

**Таблица 3.** Некоторые соединения, полученные фторидным методом.

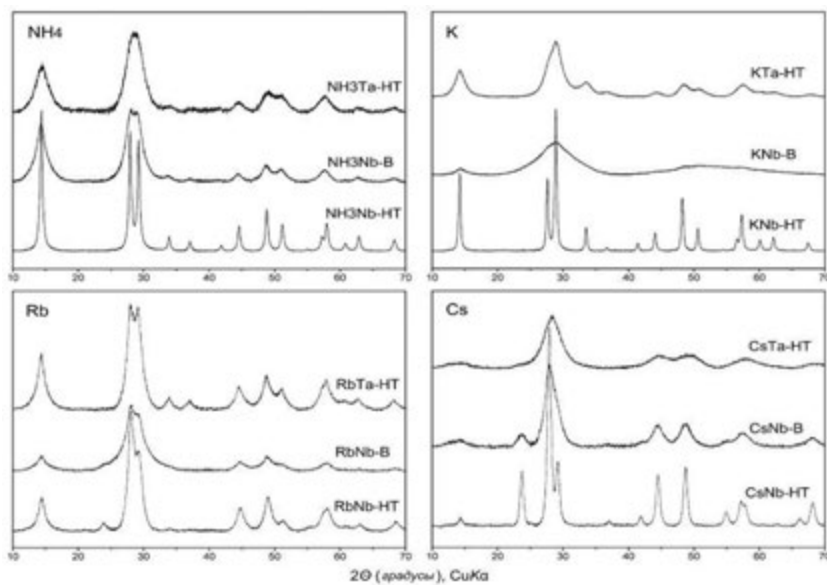
Соединение	Стр. тип	T, °C	Ссылка
$\text{NH}_4\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{OH},\text{F})$	пирохлор	~100	[11]
$\text{N}_2\text{H}_6\text{Ti}_2\text{O}_4\text{F}_2$	пирохлор	~100	новые данные
$(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}_7\text{O}_{15}\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	фармакосидерит	~100	[10]
$\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SOMS*	~170	новые данные
$\text{Cs}_{0.6}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$	лепидокрокит	~100	[14]
$(\text{N}_2\text{H}_5)_{0.5}\text{Ti}_{1.75}\text{O}_4$	лепидокрокит	~100	[14]
$(\text{N}_2\text{H}_5)_{0.25}\text{Rb}_{0.25}\text{Ti}_{1.75}\text{O}_4$	лепидокрокит	~20	[14]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	джеппеит	~100	[16]
$\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \cdot 6R$	новый политип	~5	[21]
$\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	~20	[21]

\* Sandia Octahedral Molecular Sieves

Николаев 1959; Цикаева и др. 1987). Фторидные комплексы титана, ниобия и тантала характеризуются высокой устойчивостью к гидролизу (Горощенко 1965, 1967). Например, константа полного гидролиза гексафторотитанат-иона имеет порядок  $10^{-34}$  (Локшин и др. 2008). Проведённые нами исследования (Britvin et al. 2010a,b, 2011a,b,c, 2012a,b,c) показали, что высокую стабильность фторокомплексов Ti, Nb и Ta можно с успехом использовать для синтеза разнообразных классов



**Рис. 8.** Типичные размеры и морфология нанокристаллитов и агрегатов синтезированных соединений со структурой пирохлора. ПЭМ фото. Обозначения образцов в соответствии с Табл. 4.



**Рис. 9.** Дифрактограммы синтезированных соединений со структурой пирохлора и различными щелочными катионами. Обозначения образцов в соответствии с Табл. 4.

**Таблица 4. Структурные параметры некоторых синтезированных соединений группы пирохлора \***

Образец	Формула	$a$ (Å)	Поз. 16с (Nb/Ta)	Позиции 8b и 16d			Позиция 32e		
				$B_{iso}$	sof	$B_{iso}$	sof	$x$	$B_{iso}$
NH3Nb-B <sup>6</sup>	NH <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH,F)	10.540(3)	1.18(8)	8b	N <sub>1,00</sub>	7.7(7)			
NH3Nb-НТ	NH <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (F, OH)	10.539(2)	2.12(3)	8b	N <sub>1,00</sub>	11.6(4)	H <sub>1,00</sub> <sup>b</sup>	0.428	
KTa-НТ	KTa <sub>2</sub> O <sub>5</sub> OH	10.602(2)	3.23(2)	16d	K <sub>0,50</sub>	6.11(9)	(H <sub>2</sub> O) <sub>0,3</sub>	0.4170(4)	1.6(3)
KNb-НТ	KNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F·1.2H <sub>2</sub> O	10.6501(3)	1.65(3)	16d	K <sub>0,50</sub>	2.66(1)			
RbNb-B	Rb <sub>0,7</sub> Nb <sub>2</sub> (O,OH) <sub>5</sub> F	10.502(5)	3.5 <sup>a</sup>				Rb <sub>0,23</sub>	0.4086(2)	1.2(2)
RbNb-НТ	Rb <sub>0,8</sub> Nb <sub>2</sub> (O,OH) <sub>5</sub> F	10.492(3)	3.5(2)				Rb <sub>0,21</sub>	0.4008(3)	3.5(2)
RbTa-НТ	RbTa <sub>2</sub> O <sub>5</sub> OH	10.536(2)	0.61(6)				Rb <sub>0,25</sub>	0.4096(5)	9.3(5)
CsNb-B	CsNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F	10.538(4)	2.06(4)	8b	Cs <sub>1,00</sub>	5.66(5)			
CsNb-НТ	CsNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F	10.540(2)	2.00(4)	8b	Cs <sub>1,00</sub>	2.43(5)			
CsTa-НТ	CsTa <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F	10.48(1)	1.65(8)	8b	Cs <sub>1,00</sub>	5.5(1)			

\* Пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ . Координаты позиций в структуре пирохлора: 16с (0;0;0); 16d (1/2; 1/2; 1/2); 8b (3/8; 3/8; 3/8); 32e (x;x;x). <sup>a</sup> Параметры тепловых смещений были зафиксированы по аналогии с ближайшими структурными аналогами. <sup>b</sup> Позиция водорода в ионе аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, определённая по разностному синтезу (SHELX-97). <sup>c</sup> Условия проведения синтеза: В - кипячение смеси, НТ - гидротермальный синтез.

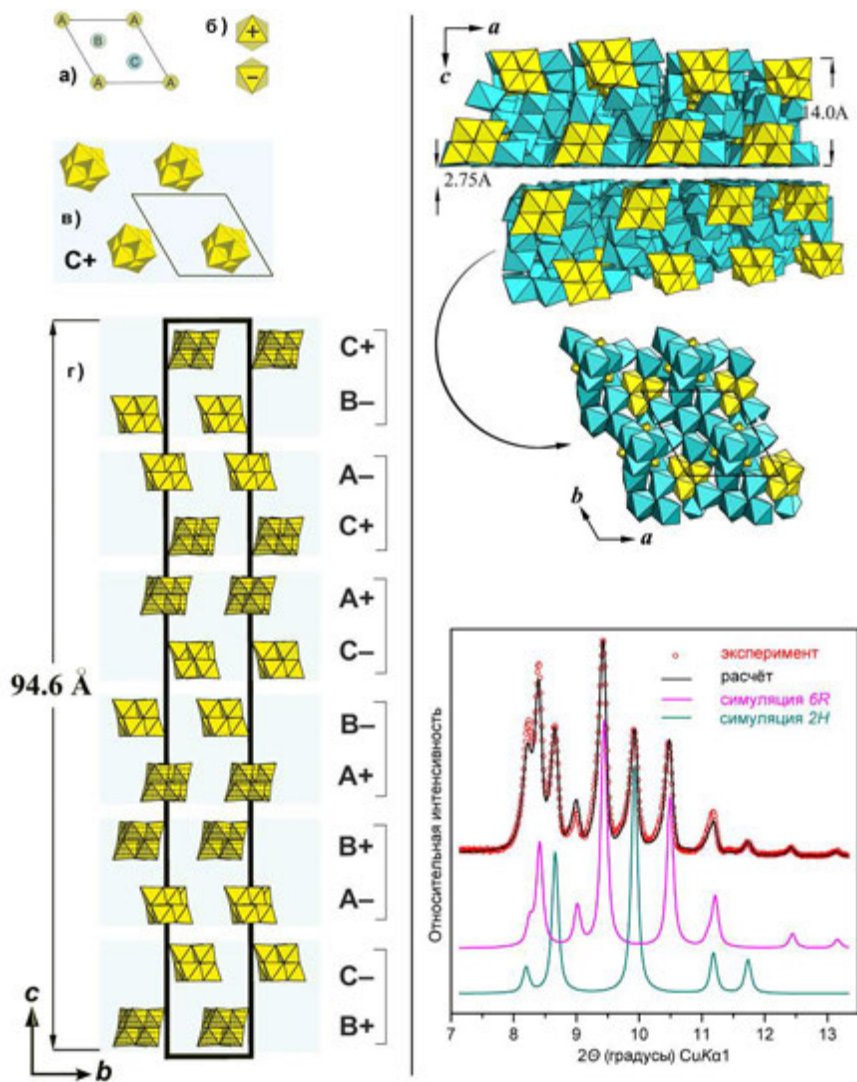


Рис. 10. Слева: упаковка кластеров Линдквиста  $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^8-$  в ячейке 6R-политипа  $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Справа вверху: кластеры Линдквиста (жёлтые) и октаэдры  $[\text{Na}(\text{O},\text{H}_2\text{O})_6]$  (голубые) в слоистой структуре  $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ . Справа внизу: малоугловая область дифрактограммы образца  $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , содержащего 33% 2H- и 67% 6R-политипа.



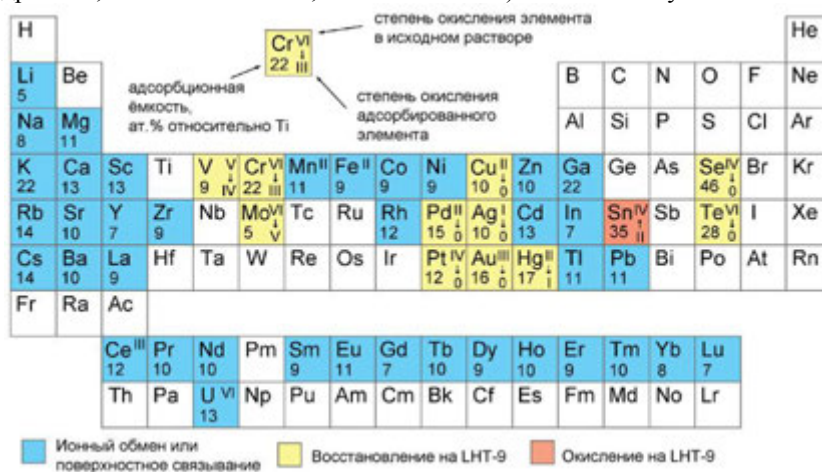
титанатов, ниобатов и танталатов: полный гидролиз фторидных комплексов происходит при pH 8-10, то есть в диапазоне, наиболее благоприятном для образования химически стабильных соединений этих элементов. Использование при гидролизе растворов щелочей с более высоким значением pH является удобным одностадийным методом синтеза гексатанталатов и гексаниобатов (Britvin et al. 2012). В Табл. 3 сведены типичные представители некоторых классов соединений, полученных с использованием фторидного метода. Простота проведения синтезов (смешивание растворов фторокомплексов и щелочей с последующим кипячением или гидротермальной обработкой) и мягкий температурный режим делают фторидный метод приемлемым для получения большого количества соединений, недостижимых другими методами (Britvin et al. 2011a). С использованием фторидного метода впервые синтезированы ниобаты, танталаты и титанаты со структурой пирохлора при температуре ~100 °C (Табл. 3, 4; Рис. 8, 9). Среди полученных соединений - неизвестные до сих пор пирохлоры с катионами аммония и гидразиния (Табл. 3, 4). На некоторых из полученных соединений проводились исследования их катионообменных свойств, продемонстрировавшие высокую селективность и полноту извлечения  $Pb^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  из водных растворов (Britvin et al. 2011b). Фторидный метод позволяет синтезировать ниобаты со структурой типа SOMS (Sandia Octahedral Molecular Sieves) – перспективный класс молекулярных сит, пригодных для селективной адсорбции стронция из жидких радиоактивных отходов (Nyman et al. 2002). Прототипный SOMS,  $Na_2Nb_2O_6 \cdot H_2O$  (Табл. 3), легко синтезируется при гидротермальной обработке смеси растворов  $H_2NbOF_5$  и NaOH. Этот ниобат моноклинный, пространственная группа  $C2/c$ ,  $a$  17.067(8),  $b$  5.032(1),  $c$  16.498(6) Å,  $\beta$  113.98(3)°,  $V$  1294(1) Å<sup>3</sup>.

Возможность одностадийного получения фторидным методом танталатов и ниобатов с кластерами Линдквиста  $[Ta_6O_{19}]^{8-}$  и  $[Nb_6O_{19}]^{8-}$  иллюстрируется синтезом слоистого гексатанталата  $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 26H_2O$  (Britvin et al. 2012b). Это соединение, традиционно получаемое методом выщелачивания танталатных пластов (Rose 1856), до сих пор было известно в виде гексагонального поли типа  $-2H$  (Anderson et al. 2007; Абрамов и др. 2011). Нами наряду с политипом  $-2H$  получены кристаллы нового поли типа  $-6R$  (тригональный,  $R-3$ ,  $a$  12.4358(3),  $c$  94.636(5) Å,  $V$  12674.6(8) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 12;  $R_1$  = 0.075), имеющего чрезвычайно сложную упаковку слоев. В условиях фторидного синтеза наблюдается одновременная кристаллизация обоих политипов, с двукратным преобладанием поли типа  $-6R$  (Рис. 10).

Обобщая результаты исследований, приведённые в третьей главе, можно сформулировать второе защищаемое положение:

*Разработанный автором фторидный метод синтеза представляет собой новый общий подход к получению широкого спектра титанатов, ниобатов и танталатов. Поскольку фторидные растворы Nb и Ta используются на промежуточных стадиях переработки ниобиевых и танталовых минеральных концентратов, фторидный метод может успешно внедряться в существующие технологические процессы, позволяя избежать использования в процессах дорогостоящих оксидов ниобия и тантала.*

**Глава 4. Слоистый титанат гидразиния ЛНТ-9.** Слоистые титанаты представляют собой большой класс соединений, интенсивно изучаемых в связи с их использованием в качестве катализаторов и адсорбентов (Baker and Murrell 1990; Siling and Laricheva 1996; Bavykin et al. 2007). По разнообразию структурных мотивов и вариаций химического состава они сравнимы с другим хорошо известным классом оксидных соединений – слоистыми двойными гидроксидами (Бритвин и др. 2007; Britvin et al. 2008; Mills et al. 2012): в обоих случаях имеется

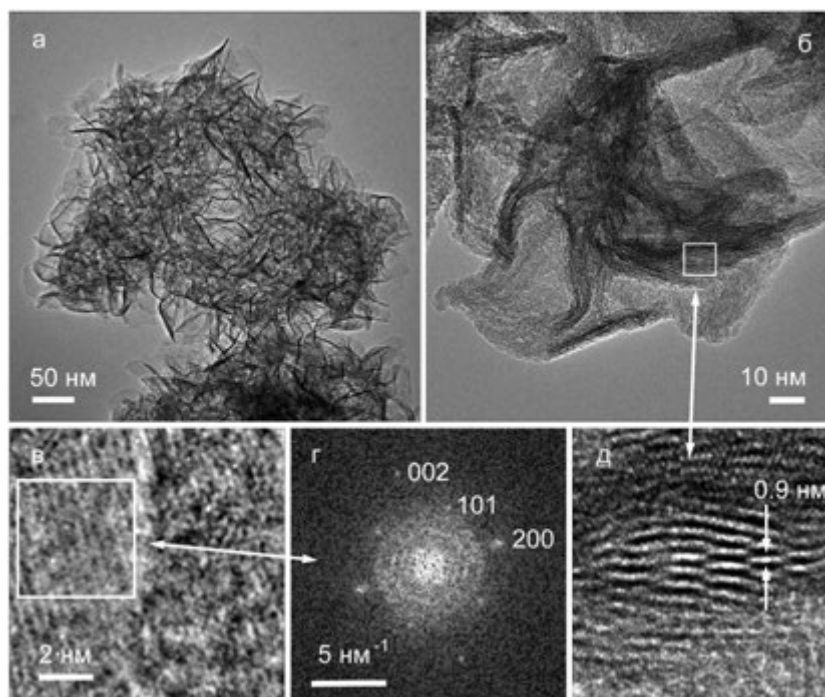


**Рис. 11. Периодическая система элементов. Голубым цветом выделены элементы, адсорбируемые ЛНТ-9 по механизму ионного обмена или поверхностного комплексообразования. Желтым выделены элементы, адсорбируемые путем восстановления. Красным цветом отмечен элемент, адсорбируемый за счет окисления. Адсорбционная ёмкость по каждому элементу приведена в атомных процентах по отношению к титану.**

возможность практически произвольной модификации химического состава межслоевых ионов и молекул. Фторидный метод синтеза, изложенный в предыдущей главе, весьма удобен для одностадийного получения различных слоистых титанатов, в том числе веществ,

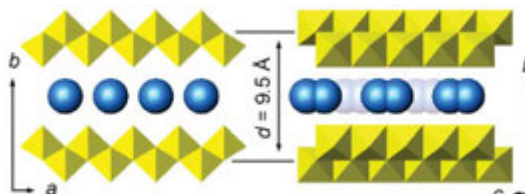
обладающих уникальными физико-химическими свойствами. К таковым можно отнести слоистый титанат гидразиния  $(\text{N}_2\text{H}_5)_0.5\text{Ti}_{1.87}\text{O}_4$  - принципиально новый наногибридный материал, по совокупности свойств не имеющий функциональных аналогов среди известных адсорбентов (Britvin et al. 2011a,b). LHT-9 (Layered Hydrazinium Titanate, межслоевой интервал  $\sim 9\text{\AA}$ ) является уникальным полифункциональным адсорбентом, сочетающим:

1. Восстановительные свойства гидразина;
2. Ионообменные свойства слоистого титаната;
3. Большую удельную поверхность ( $>300\text{ м}^2/\text{г}$ );
4. Наличие терминальных титанильных групп в дефектах структуры;
5. Поверхностную брэнстедовскую кислотность.



**Рис. 12.** Строение агрегатов и отдельных нанолитков LHT-9 при наблюдении в просвечивающем электронном микроскопе. (а) Общий вид агрегата. (б) Квазидвумерные деформированные нанолитки толщиной 3-10 периодов трансляции. (в) Базальная плоскость нанолитка в высоком разрешении. (г) Результаты Фурье-синтеза по участку изображения (в): видны рефлекссы, соответствующие ортогональной элементарной ячейке. (е) Деталь изображения (б), показывающая многочисленные ошибки упаковки слоёв в нанолитке LHT-9.

Благодаря этим особенностям ЛНТ-9 способен эффективно сорбировать из водных растворов более 50 элементов Периодической системы (Рис. 11). Малый размер кристаллитов, несовершенство структуры, деформированность нанолитков и ошибки упаковки слоёв (Рис. 12) создавали значительные трудности при исследовании структуры нанокристаллического ЛНТ-9. Для выяснения его структурной принадлежности был произведён синтез микрокристаллического аналога с дальнейшим сравнительным рентгеновским, термическим и ИК-спектроскопическим исследованием. ЛНТ-9 (ромбический,  $Immm$ ,  $a$  3.761(7),  $b$  18.61(2),  $c$  2.953(4) Å,  $Z = 2$ ) относится к группе слоистых титанатов, производных от структурного типа лепидокрокита ( $\gamma$ -FeOOH). Основу структуры ЛНТ-9 составляют двойные рифлёные отрицательно заряженные слои из октаэдров  $[TiO_6]$ , упакованные таким образом, что в межслоевом пространстве образуются своеобразные «псевдоканалы», наполовину заполненные ионами гидразиния  $N_2H_5^+$  (Рис. 13). Последний выполняет роль и межслоевого катиона, и



**Рис. 13. Кристаллическая структура ЛНТ-9 в проекциях на плоскости (001) (справа) и (100) (слева). «Псевдоканалы» вдоль оси  $c$ , образующиеся между соседними двойными слоями из октаэдров  $[TiO_6]$  (жёлтые), наполовину заполнены ионами гидразиния (синие шары – фронтальный ряд, сероватые – следующий ряд). Связи N-N в ионах гидразиния ориентированы вдоль псевдоканалов.**

заполнителя межслоевого пространства. Слоистый титанат гидразиния демонстрирует весьма сложное термическое поведение: за стадией удаления адсорбированной воды следует сильный экзотермический эффект (~57 кДж/моль), связанный с выделением и саморазложением гидразина (Рис. 14). Ещё одной особенностью процесса термического разложения ЛНТ-9 является образование в узком температурном диапазоне (~370-400 °С) фазы, по составу являющейся диоксидом титана и при этом имеющей слоистую структуру с межплоскостным расстоянием  $d = 7.3$  Å. Анализ рентгенограмм порошка, данных просвечивающей электронной микроскопии, ИК- и рентгеновской спектроскопии (EXAFS и XANES края поглощения Ti-K), а также структурного моделирования позволяют утверждать, что при термическом разложении ЛНТ-9 образуется новая, неизвестная ранее

полиморфная модификация диоксида титана, которую мы назвали  $\text{TiO}_2(\text{L})$  («L» означает «layered») (Britvin et al. 2011a). По кристаллической структуре (Рис. 15)  $\text{TiO}_2(\text{L})$  (ромбический,  $Pm\bar{m}n$ ,  $a$  3.74,  $b$  7.3,  $c$  2.98 Å) является аналогом слоистого хлоронитрида титана  $\text{TiNCl}$  (Juza et al. 1964).

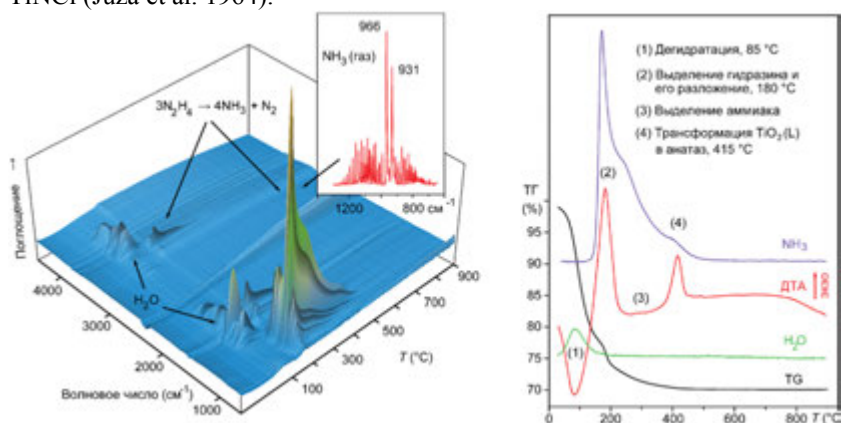


Рис. 14. Процесс термического разложения нанокристаллического ЛНТ-9, иллюстрируемый данными газовой ИК-спектроскопии и термического анализа. Слева: трехмерная ИК-хроматограмма газов, выделяющихся в процессе нагрева. На вставке показан ИК-спектр паров аммиака, образующегося при термическом разложении паров гидразина. Справа - кривые ТГ, ДТА и соответствующие им кривые выделения  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с краткими пояснениями стадий процесса.

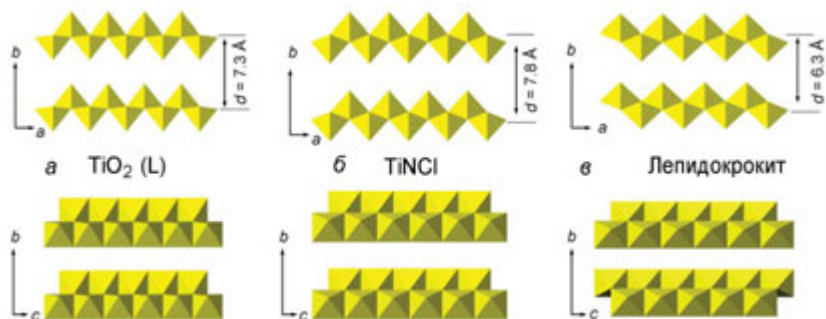
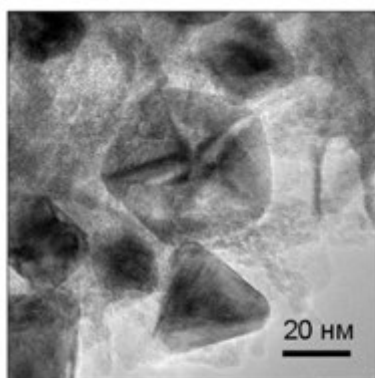
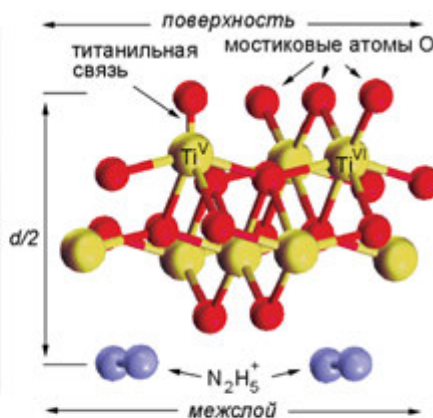


Рис. 15. Структурные модели (а) слоистого диоксида титана  $\text{TiO}_2(\text{L})$  ( $Pm\bar{m}n$ ); (б) слоистого хлоронитрида титана  $\text{TiNCl}$  ( $Pm\bar{m}n$ ); (в) лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  ( $\text{C}2\text{c}$ ) в установке  $b > a > c$ . Проекция на плоскость (001) (верхний ряд) и (100) (нижний ряд). Разная упаковка идентичных по структурной топологии, но различных по составу слоёв, состоящих из октаэдров  $[\text{TiO}_6]$  (а),  $[\text{Ti}(\text{N},\text{Cl})_6]$  (б) и  $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$ .

Слоистый титанат гидразиния обладает сильными восстановительными свойствами, унаследованными от гидразина (Рис. 11). При этом восстановленные элементы не дают осадков в виде самостоятельных фаз, а адсорбируются на слоистом титанате, приводя к явлению «восстановительной адсорбции» (Рис. 16), либо образуют слоистые нанокомпозиты, как это имеет место в случае селена (Britvin et al. 2010) (см. Глава 5). Кроме уже упомянутых ионообменных и восстановительных свойств, существенную роль в химическом поведении ЛНТ-9 играет явление поверхностной брэнстедовской кислотности, вызванное наличием на внешней поверхности титанатных нанолитков свободных мостиковых атомов кислорода связей Ti-O-Ti, играющих роль Брэнстедовских кислотных центров (Рис. 17). Высокая поверхностная активность ЛНТ-9 имеет в своей основе и ещё одну причину - локальные дефекты структуры, приводящие к понижению координационного числа Ti с 6 до 5 с формированием коротких титанильных связей Ti=O. Эта особенность была подтверждена методами рентгеновской спектроскопии (XANES и впервые – методом EXAFS) на крае поглощения Ti-K (Рис. 18) (Britvin et al. 2011). Возможность определения локального координационного окружения



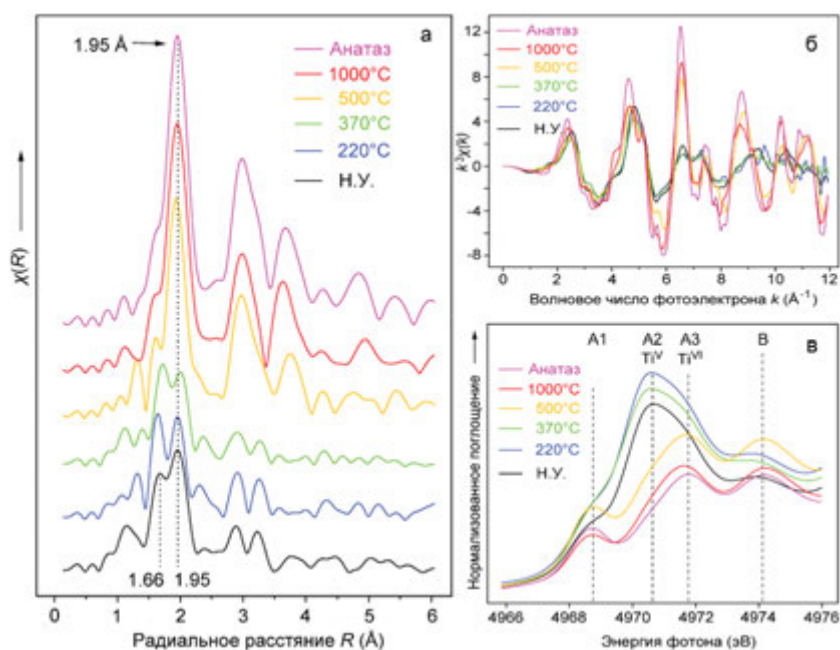
**Рис. 16.** Нанокристаллы палладия, сорбированные на поверхности слоистого гидроксида титана. Получены восстановлением 2% раствора  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  на ЛНТ-9.



**Рис. 17.** Предполагаемые позиции кислотных центров (мостиговые атомы кислорода) и титанильных групп Ti=O на внешней поверхности титанатного слоя ЛНТ-9.

титана по данным XANES была впервые продемонстрирована Farges et al. (1998). Пятерная (квадратно-пирамидальная) координация Ti выявляется на спектрах XANES по полосе поглощения при 4970.5 эВ (A2, в нотации Farges et al. (1998), в то время как полоса с максимумом

при 4971.5 эВ (A3) связана с наличием октаэдрически координированного титана. Кристаллические структуры LHT-9 и его аналогов не должны содержать  $Ti^{IV}$ . Однако их XANES спектры содержат полосу A2. На Рис. 18в суммированы Ti-K XANES спектры нанокристаллического LHT-9 и продуктов его термических трансформаций, а также спектр анатаза. Сравнение выявляет доминирование пика A2 в спектрах LHT-9 и его слоистых производных. Однако последующий переход  $TiO_2(L)$  в анатаз сопровождается исчезновением пика A2. Таким образом, спектроскопия XANES предоставляет доказательства присутствия  $Ti^{IV}$  в LHT-9 и его слоистых производных. Ещё более интересны данные (впервые полученные нами для слоистых титанатов (Britvin et al. 2011) из анализа EXAFS спектров (Рис. 18а,б) где, аналогично XANES, продукты термического превращения LHT-9 чётко разбиваются на две группы.



**Рис. 18. Данные рентгеновской спектроскопии края поглощения Ti-K для LHT-9 (Н.У.) и продуктов его термического разложения при указанных температурах. Приведены также сравнительные данные для эталонного анатаза. (а) Графики функции радиального распределения, полученные из EXAFS-осцилляций, показанных на вкладке (б). (в) XANES регион, содержащий полосы поглощения, указывающие на наличие в LHT-9 и его слоистых производных как  $Ti^{IV}$ , так и  $Ti^{VI}$ .**

Фурье-преобразования EXAFS осцилляций в спектрах анатаза и смесей анатаза и рутила (прокалка LHT-9 до 500 и 1000°C, соответственно) показывают сильный одиночный пик, относящийся к первой координационной сфере октаэдрически координированного титана со средним расстоянием Ti-O, равным 1.95 Å. В противоположность этому, Фурье-преобразования EXAFS для LHT-9 и его производных имеют неожиданную особенность: пик, относящийся к первой координационной сфере Ti, расщепляется в четкий дублет с расстояниями Ti-O равными 1.95 and 1.66 Å. Пик при 1.66 Å однозначно сопоставляется с короткой титанильной связью Ti=O, характерной для пятикоординированного титана. Таким образом, данные рентгеновской спектроскопии свидетельствуют о присутствии Ti<sup>V</sup> в LHT-9, что может быть объяснено дефектами структуры на поверхности титанатных слоёв (Рис. 17). Эта структурная особенность может вносить существенный вклад в усиление общей адсорбционной активности LHT-9.

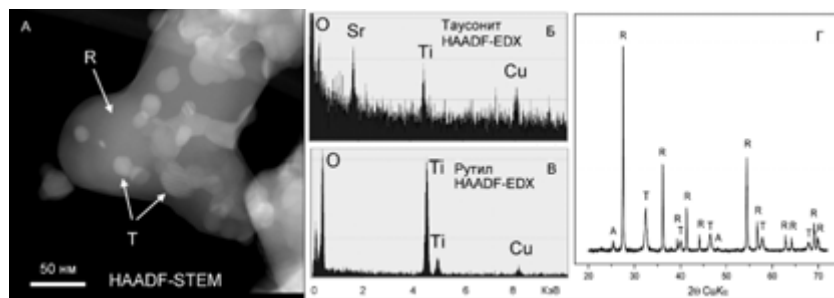
Уникальные адсорбционные свойства слоистого титаната гидразиния позволили предложить возможность его применения в качестве полифункционального адсорбента для очистки жидких радиоактивных отходов и одновременно – удобной формы (матрицы) для захоронения адсорбированных радионуклидов. Проблема поиска эффективных форм захоронения РАО имеет длительную историю. Среди предлагаемых матриц фигурируют боросиликатные и фосфатные стёкла (Lutze and Ewing 1988), циркон (Burakov et al. 1991; Yudinsev et al. 1998), ферритные гранаты (Yudinsev et al. 2004; Тетерин и др. 2007). В настоящее время предпочтительными считаются фазы, имеющие стабильные минералоподобные структуры (Юдинцев 2003; Lumpkin 2006; Омеляненко и др. 2007; Burakov et al. 2011). Среди них большой объём исследований посвящён титанатным керамкам, начало которым было положено программой SYNROC (White et al. 1985); спектр исследуемых титанатных фаз включает цирконолит (Лавёров и др. 1996, Yudinsev et al. 1997; Юдинцев и др. 1998; Соболев и др. 2001), пироклор (Лавёров и др. 2001, 2009; Стефановский и др. 2001; Юдинцев и др. 2003, 2008; Ewing et al. 2004), перовскит (Leturcq et al. 2001), голландит (Clarke 1983), а также муратаит – весьма перспективный структурный тип, обладающий высокой изоморфной ёмкостью по отношению ко многим элементам – компонентам РАО (Лавёров и др. 2006, 2011; Yudinsev et al. 2007; Stefanovsky et al. 2007; Урусов и др. 2005, 2007; Лукиных и др. 2008; Krivovichev et al. 2010). Однако, при всех достоинствах титанатных керамик, большой проблемой остаётся весьма высокая стоимость технологических операций в процессах типа SYNROC, что препятствует промышленному внедрению этих технологий. Идеальным прекурсором для получения титанатных



керамик мог бы служить нанокристаллический титанатный адсорбент, обладающий следующими характеристиками (Britvin et al. 2012a):

- (1) Способный работать как в кислой, так и в щелочной среде;
- (2) Обладающий способностью к комплексной адсорбции, то есть одновременно сорбирующий множество различных по химическому поведению радионуклидов, в том числе критически опасные радионуклиды, представляющие наибольшую экологическую опасность: Cs-137, Sr-90, Tc-99; Am-241, Cm-244, Pu-239.
- (3) Имеющий высокую сорбционную ёмкость по отношению ко всем компонентам отходов;
- (4) Дающий стабильные наноккомпозиты с компонентами отходов - гомогенные прекурсоры для простого одностадийного получения титанатных керамик;
- (5) Не содержащий компонентов, нежелательных в титанатных керамиках (таких как натрий);
- (6) Позволяющий целенаправленно изменять состав первичного адсорбента с целью получения допированных (например, цирконием) адсорбентов, обладающих необходимыми свойствами;
- (7) Не требующий дорогих исходных компонентов или сложных условий для синтеза самого адсорбента.

ЛНТ-9 хорошо удовлетворяет всем вышеупомянутым условиям.



**Рис. 19.** Данные просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции по стронций-титанатной керамике. (а) HAADF-STEM фото (Z-контраст): более светлые участки изображения соответствуют фазам с большим средним атомным номером. Нанокристаллы тауссонита  $\text{SrTiO}_3$  (Т), нарастающие на нанокристаллы рутила (R). Полосчатая окраска некоторых кристаллов тауссонита связана с различиями в атомных номерах Ti и Sr, слагающих соответствующие плоскости кристаллической решётки тауссонита. (б,е) Энергодисперсионные спектры (нано-EDX), полученные с нанокристаллов тауссонита и рутила, соответственно. (г) Дифрактограмма полученной керамики: рефлексы тауссонита и рутила с небольшой примесью анатаза.

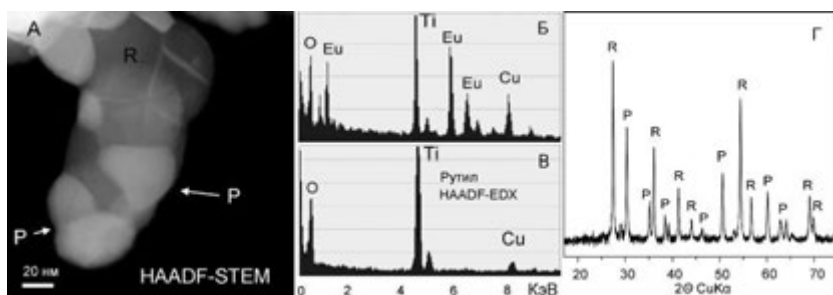


Рис. 20. Данные просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции по европий-титанатной керамике. (а) HAADF-STEM фото (Z-контраст): более светлые участки изображения соответствуют фазам с большим средним атомным номером. Нанокристаллы пирохлора  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , (P), нарастающие на нанокристаллы рутила (R). (б,в) Энергодисперсионные спектры (нано-EDX), полученные с нанокристаллов  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и рутила, соответственно. (г) Дифрактограмма полученной керамики: рефлексы  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и рутила.

Таблица 5. Результаты экспериментов по адсорбции радионуклидов из нитратных растворов.

Изотоп	Активность, МБк *		Масса сорбента, г.	$K_D$
	Начальная	Остаточная		
Cs-137	87.0	5.2	0.1	15700
Sr-85	10.0	1.0	0.1	9000
Am-241	0.21	0.002	0.5	20800

\* Активность в 100 мл раствора

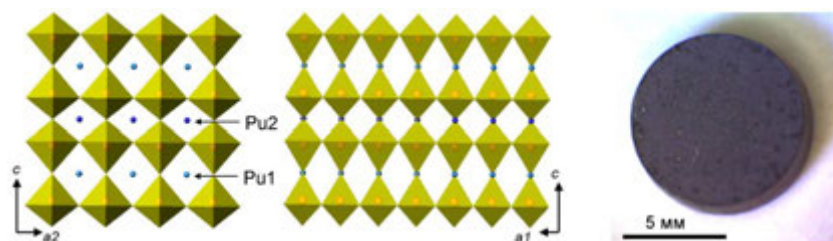


Рис. 21. Кристаллическая структура  $\text{Pu}_{2/3}\text{TiO}_3$ . Две независимые позиции плутония (Pu1 и Pu2) в полостях перовскитового каркаса, сложенного сильно искажёнными октаэдрами  $[\text{TiO}_6]$  (жёлтые). Справа – общий вид полученной керамической таблетки, состоящей из рутила и  $\text{Pu}_{2/3}\text{TiO}_3$ .

К настоящему времени под руководством автора работы проведены исследования, включающие адсорбцию и перевод в

титанатные керамики большинства радионуклидов и нерадиоактивных элементов (Рис. 11). В качестве примера можно привести эксперименты по адсорбции и переводу в керамику стронция (Рис. 19), в том числе Sr-85, лантаноидов (Рис. 20), технеция, цезия, в том числе Cs-137, америция Am-241 (Табл. 5) (Britvin et al. 2012; Korneyko et al. 2012). В целях установления поведения актинидов с ЛНТ-9 были проведён эксперимент по адсорбции плутония-239 из кислого (рН 3) 4% раствора  $^{239}\text{PuCl}_3$  с дальнейшей запрессовкой продукта адсорбции в 8-мм таблетку и её кальцинации в титанатную керамику при 1200°C в атмосфере аргона (Рис. 21). Результаты исследования полученной керамики методом Ритвельда показали, что она состоит из 86 вес.% рутила и 14 вес.% титаната плутония  $^{239}\text{Pu}_{2/3}\text{TiO}_3$  со структурой тетрагонального перовскита (Рис. 21, Табл. 6).

**Таблица 6.** Результаты фазового анализа плутоний-титанатной керамики методом Ритвельда.

Фаза	I	II
Структурный тип	Рутил	Перовскит
Формула	$\text{TiO}_2$	$\text{Pu}_{2/3}\text{TiO}_3$
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная
Пространственная группа	$P4_2/mnm$	$P4/mmm$
$a$ , Å	4.5931(5)	3.8600(7)
$c$ , Å	2.9586(3)	7.694(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	62.43(1)	114.65(5)
$Z$	2	2
$R_p$	1.60	
$R_{wp}$	2.09	
$R_b$	2.53	1.50
Массовая доля, %	86(1)	13.7(1)

Весьма интересны результаты экспериментов по восстановительной адсорбции технеция (пертехнетатов) на ЛНТ-9 (Korneyko et al. 2012). Адсорбционная ёмкость ЛНТ-9 по технецию превышает 10 вес. %, и при этом Tc в процессе адсорбции восстанавливается до четырёхвалентного состояния. Как известно, по кристаллохимическим свойствам  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Tc}^{4+}$  представляют собой почти полные аналоги, поэтому при прокаливании полученных адсорбатов в атмосфере аргона образуются титанатные керамики, содержащие технеций, изоморфно замещающий титан. Например, при прокаливании

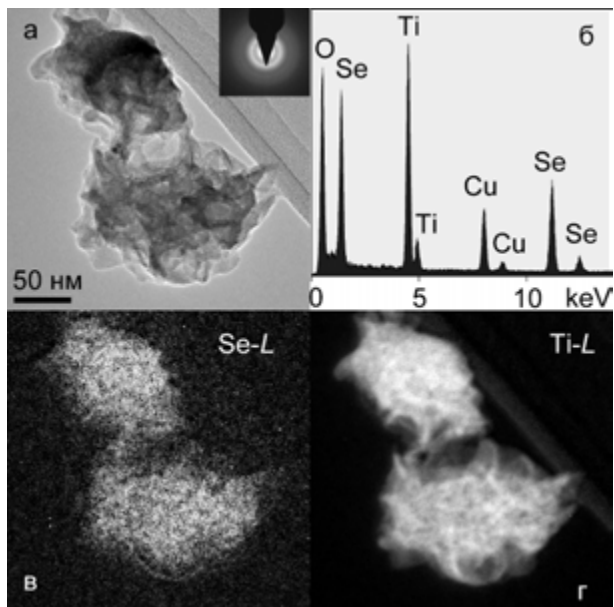
до 1200°C продукта адсорбции Tc из раствора  $K_2TcO_4$  образуется керамика, состоящая из рутила, технецийсодержащего прайдерита (группа голландита)  $K(Ti_{0.6}Tc_{0.4})_{\Sigma 8}O_{16}$ , технецийсодержащего джеппеита  $K_2(Ti_{0.8}Tc_{0.2})_{\Sigma 6}O_{13}$  и металлического технеция. Металлический технеций рассматривается как одна из фаз, наиболее пригодных для длительного захоронения этого элемента. В то же время, изоморфное вхождение Tc в структуры титанатов, впервые показанное в наших экспериментах, даёт возможность рассматривать эти минералоподобные фазы как весьма перспективные матрицы для консервации технеция.

По результатам исследований, изложенных в четвёртой главе, можно сформулировать третье защищаемое положение: ***Слоистый титанат гидразиния LHT-9, впервые полученный и изученный автором, сочетает химическую функциональность гидразина с преимуществами структуры слоистого титаната. LHT-9 является уникальным адсорбентом, позволяющим извлекать из растворов более 50 элементов Периодической системы. Полифункциональность поведения LHT-9 позволяет рассматривать его в качестве универсального адсорбента для одностадийной очистки и захоронения радиоактивных отходов.***

**Глава 5. Комбинаторный подход к разработке наногибридных материалов: слоистый нанокompозит  $TiO_2/Se$ .** Многообразие синтетических возможностей, предоставляемых «химическим конструктором» LHT-9, позволило провести научно-исследовательские работы, направленные на получение новых гибридных наноматериалов с прогнозируемой функциональностью. При этом предполагалось, что химические характеристики получаемых веществ могут полностью или частично складываться из свойств «родительских» соединений или элементов: структурно-химических особенностей «вещества-хозяина» наряду со свойствами «гостевых» ионов или элементов. Как показали результаты исследований, такой подход, обычно применяемый в комбинаторной химии, часто даёт результаты близкие, но отличные от ожидаемого простого суммирования свойств исходных компонентов. В данной главе рассматривается новый материал – слоистый нанокompозит на основе диоксида титана и элементарного селена, являющийся активным термостойким адсорбентом паров ртути.

Слоистый титанат гидразиния легко восстанавливает селенистую кислоту  $H_2SeO_3$  из её водных растворов. Характерно, что образующийся при этом элементарный селен не выпадает в виде самостоятельного осадка, а входит в состав нанокompозита, состоящего из слоёв гидратированного оксида титана и селена (Рис. 22). Исследования,

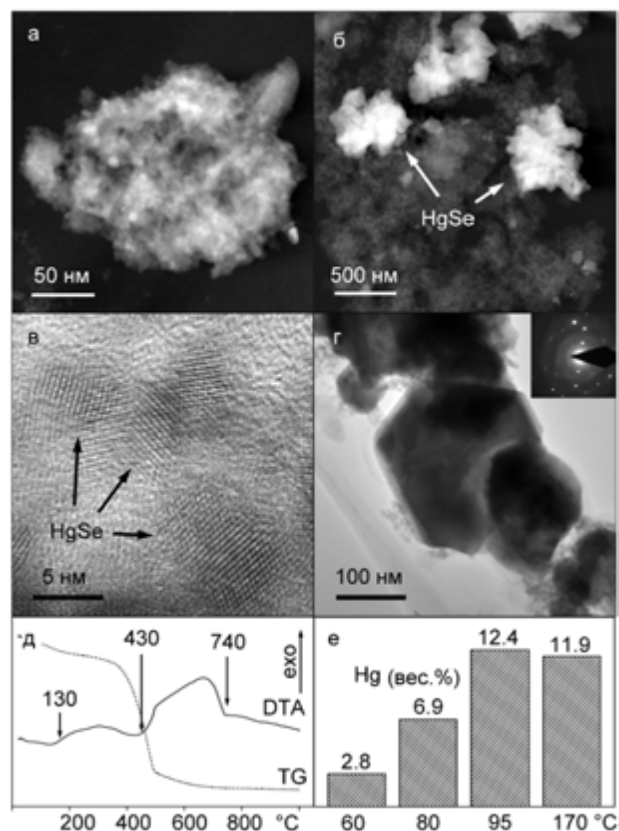
проведённые методом просвечивающей электронной микроскопии с фильтрацией электронов по энергии (EFTEM) показали, что получаемое



**Рис. 22.** Данные просвечивающей электронной микроскопии по нанокompозиту  $\text{TiO}_2/\text{Se}$ . (а) Изображение агрегата нанолитков в режиме светлого поля. Во врезке дана картина электронной дифракции, показывающая несколько диффузных дифракционных колец. (б) Энергодисперсионный спектр с участка (а), демонстрирующий химический состав нанокompозита (линии Cu – фон от медной сетки-подложки). (в, г) Результаты элементного картирования агрегата (а) в режиме фильтрации проходящих электронов по потерям энергии (EFTEM), на энергиях края поглощения Se-L и Ti-L, соответственно. Видно однородное распределение селена и титана в пределах агрегата.

вещество однородно на нанометровом уровне разрешения, и таким образом представляет собой истинный нанокompозит, а не механическую смесь селена и диоксида титана (Рис. 22). Согласно данным наших исследований, наиболее вероятно вхождение элементарного селена в межслоевое пространство между слоями диоксида титана. В результате эффекта «матричной изоляции» красный аморфный селен, являющийся метастабильной аллотропной модификацией Se (Saunders 1900; Minaev et al. 2005), приобретает высокую термическую стойкость: полученный нанокompозит не теряет селен при нагреве на воздухе вплоть до 300 °С. Высокая термическая

стабильность нанокompозита  $\text{TiO}_2/\text{Se}$  позволила провести исследования его поглотительной способности в отношении паров ртути при повышенных температурах.



**Рис. 23.** Данные ПЭМ, термического анализа и содержание ртути в нанокompозите  $\text{TiO}_2/\text{Se}$  после поглощения им паров ртути. (а,б) HAADF-STEM фото (Z-контраст): более светлые участки изображения соответствуют фазам с большим средним атомным номером. Общий вид агрегата (а) и крупные нанокластеры HgSe (тиманнита) (б) на матрице из слоистого диоксида титана. (в) Характерный размер нанокристаллов тиманнита, составляющих большую часть агрегатов. Фото в светлом поле. (г) Сравнительно крупные нанокристаллы тиманнита и картина электронной дифракции с одиночного кристалла. Фото в светлом поле. (д) Данные термического анализа нанокompозита, показывающие удаление воды (130°C), селена (430°C) и тиманнита (740°C). (е) Содержание ртути в образцах нанокompозита, выдержанного в парах Hg в течение 12 ч. при указанных температурах.

Известно, что селен обладает наивысшим среди элементов химическим сродством к ртути, в миллион раз, например, превышающим сродство к ней серы (Ralston 2009). В силу этого свойства селен, в частности одна из его модификаций - красный нанокристаллический селен - является идеальным адсорбентом для паров ртути. Красный селен вступает в реакцию с парами ртути, образуя химически стабильный селенид ртути HgSe (аналог минерала тиманнита) (Ratajczak and Terilowski 1968). Недавние исследования, проведенные в США, показали, что нанокристаллический красный селен является наиболее эффективным адсорбентом паров ртути среди всех известных адсорбентов (Johnson et al. 2008; Hurt et al. 2009). Его сорбционная емкость достигает 188 мг ртути на 1 г адсорбента. Однако нанокристаллический селен обладает рядом недостатков. Во-первых, селен сам по себе является токсичным элементом. Во-вторых, наноселен, в силу высокой удельной площади поверхности, склонен к окислению с образованием диоксида селена, не способного поглощать ртуть. Ещё одним недостатком нанокристаллического красного селена является невозможность его использования при высоких температурах, так как при температуре выше 70 °С он переходит в серый селен, не обладающий высокой сорбционной активностью (Saunders 1900; Minaev et al. 2005). Разработка селенсодержащего адсорбента, лишённого перечисленных недостатков, с сохранением высокой сорбционной активности в отношении ртути, представляет собой весьма интересную задачу. Синтезированный нами нанокompозит TiO<sub>2</sub>/Se обладает чрезвычайно высокой адсорбционной ёмкостью в отношении ртути (Рис. 23) и при этом лишён недостатков, присущих красному аморфному селену. На основе полученного нанокompозита был разработан экспериментальный образец оборудования по демеркуризации отработанных ртутьсодержащих люминесцентных ламп (Бритвин и др. 2012b), а также модель контейнера для сбора и транспортировки люминесцентных ламп (Бритвин и др.; заявка на полезную модель RU2012/127847).

По результатам исследований, изложенных в пятой главе, можно сформулировать четвёртое защищаемое положение: ***Разработанный на основе ЛНТ-9 титанат-селеновый нанокompозит является активным адсорбентом паров ртути, что определяет его высокий потенциал при создании новых природосберегающих технологий.***

**Заключение.** В результате исследований, проведённых и изложенных в рамках представляемой диссертации, изучены кристаллохимические особенности, свойства и условия образования большой группы новых минералов и синтетических соединений титана,

ниобия и тантала. Полученные результаты представляют как фундаментальный, так и практический интерес, и могут служить основой для дальнейшего расширения работ по изучению кристаллохимии, минералогии и химии титана, ниобия и тантала, а также для разработки новых технологий, использующих соединения этих стратегически важных металлов.

**Публикации по теме диссертации  
(исключая тезисы по материалам конференций)**

- 1 Бураков Б.Е., **Бритвин С.Н.**, Михеева Е.Э., Ильинский Г.А., Андерсон Е.Б., Пазухин Э.М., Николаева Л.Д., Цирлин В.А., Богданова А.Н. Исследование техногенного циркона из чернобыльских "лав" // Записки Всероссийского минералогического общества. – 1991. – Ч. 120. – Вып. 6. – С. 39–44.
- 2 Хомяков А.П., Феррарис Дж., Беллузо Е., **Бритвин С.Н.**, Нечелюстов Г.Н., Соболева С.В. Сейдит-(Ce)  $\text{Na}_4\text{SrCeTiSi}_8\text{O}_{22}\text{F}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал с цеолитными свойствами // Записки Всероссийского минералогического общества. – 1998. – Ч. 127. – Вып. 4. – С. 94–100.
- 3 *Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y., Selivanova E.A., Men'shikov Y.P., **Britvin S.N.*** Armbrusterite,  $\text{K}_5\text{Na}_6\text{Mn}^{3+}\text{Mn}_{14}^{2+}[\text{Si}_9\text{O}_{22}]_4(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a new Mn hydrous heterophyllosilicate from the Khibiny alkaline massif, Kola peninsula, Russia // *American Mineralogist*. – 2007. – Vol. 92. – P. 416–423.
- 4 **Бритвин С.Н.**, Чуканов Н.В., Бекенова Г.К., Яговкина М.А., Антонов А.В., Богданова А.Н., Краснова Н.И. Карчевскийит  $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}][\text{Sr}_2(\text{CO}_3, \text{PO}_4)_9(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O})_{11}]$  – новый минерал из семейства слоистых двойных гидроксидов // Записки Всероссийского минералогического общества. – 2007. – Ч. 136. – Вып. 5. – С. 52–64.
- 5 Спиридонова Д.В., **Бритвин С.Н.**, Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Кристаллическая структура TI-замещенной щелочной формы зорита // Вестник СПбГУ. – 2008. – Серия 7. – № 3. – С. 41–46.
- 6 **Britvin S.N.** Structural diversity of layered double hydroxides // *Minerals as Advanced Materials I*. Springer Verlag. – Berlin–Heidelberg. – 2008. – P. 123–128.
- 7 *Wiedenmann D., Zaitsev A.N., **Britvin S.N.**, Krivovichev S.V., Keller J.* Alumoåkermanite,  $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , a new mineral from the active carbonatite–nephelinite–phonolite volcano Oldoinyo Lengai, northern Tanzania // *Mineralogical Magazine*. – 2009. – Vol. 73. – P. 373–384.
- 8 *Spiridonova D.V., **Britvin S.N.**, Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T.* TI-exchange in zorite and ETS-4 // *Minerals as Advanced*



- Materials I. – Springer Verlag. – Berlin–Heidelberg. – 2008. – P. 65–69.
- 9 Чуканов Н.В., Муханова А.А., Расцветаева Р.К., Белаковский Д.И., Мёккель Ш., Каримова О.В., **Бритвин С.Н.**, Кривовичев С.В. Оксифлогопит  $K(Mg,Ti,Fe)_3[(Si,Al)_4O_{10}](O,F)_2$  – новый минерал группы слюд // Записки Всероссийского минералогического общества. – 2010. – Ч. 139. – Вып. 3. – С. 31–40.
  - 10 **Britvin S.N.**, Spiridonova D.V., Siidra O.I., Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W. Synthesis, structure and properties of hydrazinium germanate pharmacosiderite,  $(N_2H_5)_3Ge_7O_{15}(OH) \cdot 2.5H_2O$  // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – Vol. 131. – P. 282–288.
  - 11 **Britvin S.N.**, Siidra O.I., Lotnyk A., Krivovichev S.V., Depmeier W. Niobate and tantalate pyrochlores: soft synthesis by the fluoride route // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 2010. – P. 1082–1088.
  - 12 Zaitsev A.N., Williams C.T., **Britvin S.N.**, Kuznetsova I.V., Spratt J., Petrov S.V., Keller J. Kerimasite,  $Ca_3Zr_2(Fe^{3+}_2Si)O_{12}$ , a new garnet from carbonatites of Kerimasi volcano and surrounding explosion craters, northern Tanzania // Mineralogical Magazine. – 2010. – Vol. 74. – P. 803–820.
  - 13 Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., **Бритвин С.Н.**, Вирюс А.А., Белаковский Д.И., Пеков И.В., Аксенов С.М., Тернес Б. Шюллерит  $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$  – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия // Записки Всероссийского минералогического общества. – 2011. – Ч. 140. – Вып. 1. – С. 67–75.
  - 14 **Britvin S.N.**, Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W. Layered hydrazinium titanate: advanced reductive adsorbent and chemical toolkit for design of titanium dioxide nanomaterials // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – P. 9516–9525.
  - 15 Zaitsev A.N., Chakhmouradian A.R., Siidra O.I., Spratt J., Williams C.T., Stanley C.J., Petrov S.V., **Britvin S.N.**, Polyakova E.A. Fluorine-, yttrium- and lanthanide-rich cerianite-(Ce) from carbonatitic rocks of the Kerimasi volcano and surrounding explosion craters, Gregory Rift, northern Tanzania // Mineralogical Magazine. – 2011. – Vol. 75. – P. 2813–2822.
  - 16 **Britvin S.N.**, Korneyko Y.I., Garbuzov V.M., Burakov B.E., Pavlova E.E. Nanocrystalline layered titanates synthesized by the fluoride route: perspective matrices for removal of environmental pollutants // Minerals as Advanced Materials II. – Springer Verlag. – Berlin–Heidelberg. – 2012. – P. 147–152.
  - 17 Spiridonova D.V., Krivovichev S.V., **Britvin S.N.**, Yakovenchuk V.N. Crystal chemistry of ion-exchanged forms of zorite, a natural analogue of the ETS-4 titanosilicate material // Minerals as Advanced Materials II. –

- Springer Verlag. – Berlin–Heidelberg. – 2012. – P. 199–204.
- 18 **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. – Vol. 1475. – Oxford University Press. – 2012. – P. 191–196.
- 19 **Korneyko Y.I., Britvin S.N., Burakov B.E., Lotnyk A., Kienle L., Depmeier W., Krivovichev S.V.** Crystalline Titanate Ceramic for Immobilization of Tc-99 // Materials Research Society Symposium Proceedings. – Vol. 1475. – Oxford University Press. – 2012. – P. 185–190.
- 20 **Пеков И.В., Бритвин С.Н., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В., Брызгалов И.А., Лыкова И.С., Белаковский Д.И., Пуцаровский Д.Ю.** Вигришинит  $Zn_2Ti_{4-x}Si_4O_{14}(OH,H_2O)_8$  – новый минерал из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // Записки Всероссийского минералогического общества. – 2012. – Ч. 141. – Вып. 4. – С. 12–27.
- 21 **Britvin S.N., Siidra O.I., Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W.** The fluoride route to Lindqvist clusters: synthesis and crystal structure of layered hexatantalate  $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 26H_2O$  // Inorganic Chemistry Communications. – 2012. – Vol. 25. – P. 18–20.
- 22 **Бритвин С.Н., Глуховской А.В., Кориунов А.В.** Установка для демеркуризации люминесцентных ламп с фильтрацией ртути на адсорбенте из диоксида титана и селена // Научно–технические ведомости СПбГПУ. – Серия Наука и образование. – 2012. – № 4. – С. 133–137.
- 23 **Sharygin V.V., Lazic B., Armbruster T., Murashko M.N., Wirth R., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Vapnik Y., Britvin S.N., Logvinova A.M.** Shulamite  $Ca_3TiFe^{3+}AlO_8$  – a new perovskite-related mineral from Hatrurim Basin, Israel // European Journal of Mineralogy. – 2013. – V. 45. – № 1. – P. 97–111.
- 24 **Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Belakovskiy D.I., Gottlicher J., Britvin S.N., Mockel S.** Christofschäferite-(Ce),  $(Ce,La,Ca)_4Mn^{2+}(Ti,Fe^{3+})_3(Fe^{3+},Fe^{2+},Ti)(Si_2O_7)_2O_8$ , a new chevkinite-group mineral from the Eifel area, Germany // Новые данные о минералах (Труды Минералогического музея РАН им. А.Е. Ферсмана). – 2012. – № 47. – С. 33–42.
- Патент**
- 25 **Britvin S.N., Krivovichev S.V., Siidra O.I., Zolotarev A.A., Gurzhiy V.V., Spiridonova D.V., Depmeier W.** Layered Titanates // Patent WO2011/116788A1.