

УДК 661.882:542.943.6

А. И. КАЛУГИН, А. Н. СКРЯБИН (АО «Апатит»)
А. И. НИКОЛАЕВ, Л. Г. ГЕРАСИМОВА (КНЦ РАН)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ



А. И. КАЛУГИН,
технический директор – главный инженер, канд. техн. наук



А. И. НИКОЛАЕВ,
научный руководитель, д-р техн. наук



Л. Г. ГЕРАСИМОВА,
зав. сектором, д-р техн. наук



А. Н. СКРЯБИН,
начальник Аналитического центра

Эксплуатация Хибинских месторождений апатит-нефелиновых руд (АНР) в течение 85 лет обеспечивает основные потребности России в фосфорсодержащем сырье. Однако эффективность использования данных комплексных минеральных ресурсов остается по-прежнему низкой. Кроме апатита, извлекается до 10 % нефелина. Другие минералы (эгирин, сфен, титаномагнетит) практически полностью направляются в хвостохранилища в измельченном виде, что порождает экологические проблемы в регионе. Отсутствие в России эксплуатируемых месторождений титана предопределяет перспективность использования нетрадиционных видов сырья АНР как источника титансодержащих минералов сфена и титаномагнетита [1–3].

Совместными исследованиями сотрудников АО «Апатит» и ученых КНЦ РАН разработаны схемы выделения и переработки сфенового, титаномагнетитового и эгиринового концентратов с получением товарных продуктов [1–4]. Разработанный в ИХТРЭМС КНЦ РАН базовый пакет технологий переработки титанового и редкометалльного сырья позволяет выбрать ее оптимальный вариант [5].

Акцессорные минералы, присутствующие в щелочных массивах Хибин, ранее серьезно не рассматривались, ввиду незначительного их содержания и трудностей выделения в масштабах, имеющих практическую значимость. Открытие новых минералов

В статье обсуждены экспериментальные данные по синтезу некоторых аналогов природных титаносиликатов. Определена их способность к сорбции. Работа была направлена на создание инновационной многовариантной технологии производства микропористых титаносиликатных материалов с использованием в качестве исходного сырья отходов обогащения апатит-нефелиновых руд, прежде всего сфенового концентрата.

Ключевые слова: апатит-нефелиновые руды, сфен, титаномагнетит, эригин, нанопористые алюмосиликаты, титаносиликаты.

имело большое значение для понимания процессов рудо- и минералообразования. Необычно большое даже для щелочных массивов число минеральных видов (около 300) обнаружено в пегматитовых и гидротермальных жилах Главного кольца Хибин [6, 7].

Именно с этими, наиболее богатыми по числу минеральных видов гидротермалитами и связаны все проявления нанопористых гетерокаркасных титаносиликатов и ниобосиликатов в Хибинском массиве. При их изучении выявлено, что они обладают ярко выраженными функциональными (потребительскими) свойствами, присущими высокотехнологичным современным материалам, используемым в различных областях. Так, в 1973 г. в Хибинах был открыт гетерокаркасный титаносиликат зорит $\text{Na}_6\text{Ti}_5[\text{Si}_{12}\text{O}_{34}](\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11(\text{H}_2\text{O})$, а в 1989 г. синтетический аналог зорита с торговым названием ETS-4 был запатентован в США как молекулярный фильтр для нефтяной и газовой промышленности [8]. Данный продукт производится в промышленном масштабе. Другой титаносиликат — ситинакит $\text{KNa}_2\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ открыт в 1989 г., а уже с 1990-х годов производится корпорацией UOP под торговой маркой IONSIV IE-911 для нужд военной и гражданской ядерной промышленности США (для извлечения Cs^{137} из радиоактивных отходов).

В настоящее время микропористые титаносиликаты используются с целью:

- иммобилизации радиоактивных изотопов из водных растворов;
- очистки вод от тяжелых металлов (Ni, Co, Cu, Pb, Cr и др.);
- вывода радионуклидов и сорбции крупных органических молекул;
- разделения газовых смесей (N_2/O_2 , CO/H_2 , N_2/CH_4 и др.);
- очистки нефти от газов;
- селективной сорбции благородных металлов;
- разработки новых нелинейно-оптических материалов;

- создания новых наноматериалов, включая нанокомпозиты и минерально-органические композитные материалы.

Говоря о нанопористых титаносиликатах как сорбентах, используемых при переработке жидких радиоактивных отходов, можно отметить, что они обладают заметными преимуществами по сравнению с используемыми в настоящее время синтетическими смолами и полимерными материалами. В частности, последние обладают низкой радиационной устойчивостью, что создает серьезные проблемы для их последующего захоронения. Цеолиты также не способны решить проблему очистки, ввиду их чувствительности к pH раствора и низкой радиационной устойчивости. Именно поэтому заметный интерес ученых и практиков обращен к нанопористым титано- и ниобосиликатам, большое число которых встречается в природе. Эти соединения обладают высокой устойчивостью к радиации и изменению кислотно-основных свойств водных растворов по сравнению не только со смолами и полимерными материалами, но и с фосфатами и цеолитами. Кроме того, наличие у титано- и ниобосиликатов катиона с тетраэдрической координацией и, как правило, большего размера, чем тетраэдрически координированные Al^{3+} и Si^{4+} , обуславливает большее разнообразие топологических типов кристаллических структур, чем в цеолитах, и, как следствие, большую вариацию пористости и связанных с ней свойств.

Другими перспективными направлениями использования титаносиликатов являются извлечение и концентрирование тяжелых и редких элементов, мембранные технологии, изготовление элементов для оптоэлектроники и катализаторов, создание новых композитных наноматериалов, включая минерально-органические, новых типов литиевых аккумуляторов и др. [9]. Для первого из этих направлений особенно перспективны гетерокаркасные титаносиликаты типа зорита-чивруайита, ситинакита и иванюкитов [10]; для наноматериаловедения — гетерофиллосиликаты из групп ломоносавита, лампрофиллита и астрофиллита [11]; для электроники и катализа — литийсодержащие титаносиликаты ряда линтисит-пункрауайит [9]. Особенности состава и кристаллической структуры, катионообменных свойств и перспективы использования наиболее изученных титаносиликатов — ломоносавита, мурманита, ситинакита, минералов групп иванюкита, зорита-чивруайита и линтисита-пункрауайита представлены в работе [9].

Направленный поиск и изучение титаносиликатов приобретают особую актуальность. Определение условий их формирования в природе позволяет подобрать оптимальные компоненты и параметры для синтеза их аналогов. Немаловажно и то, что размер и совершенство природных кристаллов делают возможным проведение уникальных монокристалльных исследований, не доступных при использовании синтетических материалов, обычно получаемых в виде микрочернистых порошков. А это, в свою очередь, позволяет оптимизировать синтез соответствующих соединений.

В данной статье обсуждены экспериментальные данные по синтезу некоторых аналогов природных титаносиликатов. Определена их способность к сорбции. Работа была направлена на создание инновационной многовариантной технологии производства микropористых титаносиликатных материалов с использованием

в качестве исходного сырья отходов обогащения АНР, прежде всего сфенового концентрата, из которого получали прекурсоры для последующего синтеза и допирования микро- и нанопористых титаносиликатов. К таким прекурсорам относятся: гидроксид и диоксид титана, соли Ti^{4+} в виде сульфата оксотитана $TiO(SO_4) \cdot H_2O$ (ОСТ) и аммоний сульфата оксотитана $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (АСОТ). Источником кремния служили гидратированный оксид кремния (кремнезем), полученный из нефелина, белая сажа (удельная площадь поверхности $120 \text{ м}^2/\text{г}$), растворы силиката натрия, а также растворы фторида калия, натриевой и калиевой щелочи и вода.

Методика эксперимента

В качестве основного метода выбран гидротермальный синтез, который проводится в автоклаве с применением темплат (смеси исходных компонентов) различного состава и строения. При проведении исследований были получены следующие титаносиликатные продукты: ETS-4 — аналог минерала зорита; ETS-10 — модифицированный ETS-4 $(Na,K)_2TiSi_5O_{13}$; аналог минерала натисита — Na_2TiSiO_5 ; аналог минерала иванюкита-Na-T — $Na_2K(Ti_4(OH)_3(SiO_4)_3)$.

Исходные смеси готовили следующим образом. В раствор титановой соли (концентрация 1 моль/л по TiO_2) добавляли при перемешивании раствор силиката натрия исходной концентрации 0,5 моль/л по SiO_2 . Далее в смесь последовательно вводили раствор натриевой щелочи и фторид калия. Образовавшуюся гелеобразную массу (pH = 10,5–11) помещали в лабораторный автоклав с фторопластовым вкладышем. Расход компонентов соответствовал их стехиометрическому содержанию в конечных продуктах. Продолжительность перемешивания в автоклаве 2 ч. Продолжительность гидротермального синтеза 24–96 ч при температуре 200 °С. Автоклав охлаждали, полученную суспензию фильтровали под вакуумом. Осадок отделяли фильтрованием, промывали его водой и сушили при 70–75 °С.

Поскольку продуктами синтеза были порошки, структуру их идентифицировать не представлялось возможным. Для исследования твердых фаз применяли методы РФА (рентгеноспектральный анализатор «Дрон-2» с CuK_{α} -излучением), ИК-спектрию (спектрофотометр UR-20 «Karl Zeiss», Yena, матрица KBr), термogravиметрию (ПРТ-1000 с Pt–PtRh-термопарой со скоростью 10 град/мин, эталон Al_2O_3), а также изучение поверхности фаз с помощью оптического микроскопа (поляризационный микроскоп LEICA DM-2500P), сканирующего растрового микроскопа. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу BET с сорбцией-десорбцией азота.

Сорбционные свойства синтезированных титаносиликатов определяли по стандартной методике в стационарных условиях с использованием модельных растворов, содержащих катионы цезия, стронция, а также цветных тяжелых металлов.

Обсуждение результатов

Свойства титаносиликатных продуктов во многом определяют составом химической композиции, взятой при смешении, гомо-

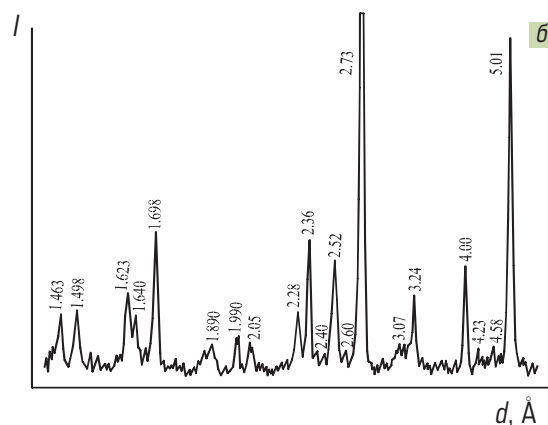
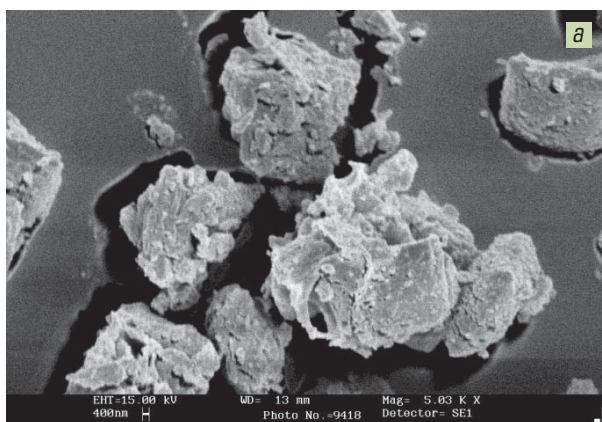


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц натисита (а) и рентгенограмма порошка натисита (б)

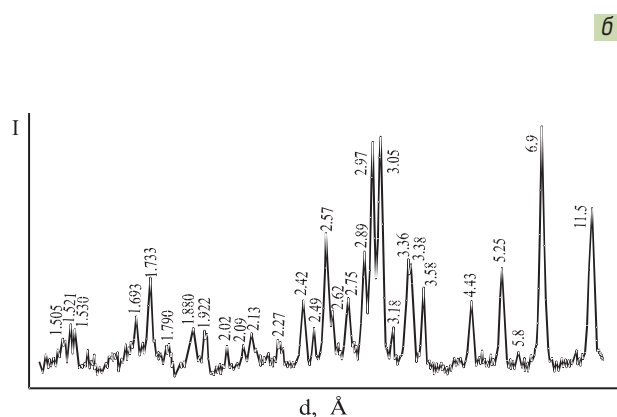
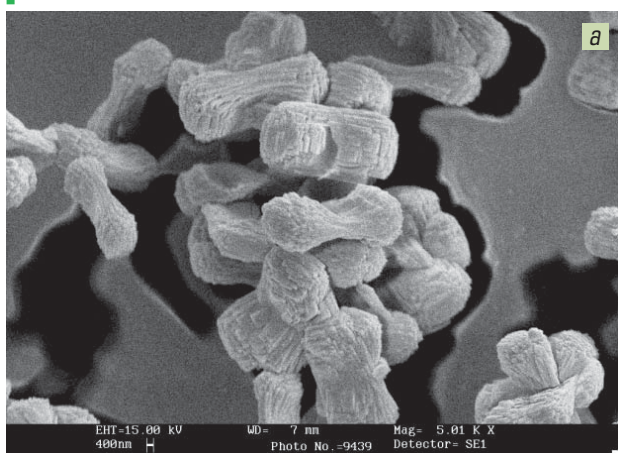


Рис. 2. СЭМ-изображение зорита (ETS-4) (а) и рентгенограмма зорита (б)

генностью смеси и условиями синтеза. Выбор условий проведения экспериментов был направлен на получение конкретного титаносиликата. Поэтому соотношение компонентов, участвующих в формировании твердых фаз, было известным. Природа компонентов, режим их смешения и условия гидротермального синтеза с получением прекурсора изменяли. Наиболее легко кристаллизуется плотно упакованный титаносиликат со структурой натисита (рис. 1). Изменение природы исходных титановых и кремниевых компонентов (растворов АСОТ и силиката натрия или твердых веществ в виде малоактивных гидроксидных или оксидных соединений титана и кремния) не оказывает заметного влияния на механизм формирования титаносиликатной структуры в процессе гидротермального синтеза. Доминирующим фактором, влияющим на направленность процесса, является избыточный расход щелочи.

Каркасный наноропористый титаносиликат, известный под названием ETS-4, имеющий структуру природного минерала зорита, получается лишь при использовании в качестве титанового компонента раствора АСОТ. Причем продолжительность гидротермального синтеза сокращается по сравнению с известными способами получения ETS-4 в два раза. На рис. 2 представлены СЭМ-изображение и рентгенограмма ETS-4.

Титаносиликат из серии ETS с каркасной структурой, соответствующей продукту марки ETS-10, широко используется в различных сферах. Наличие в структуре этого титаносиликата стехиометрического количества переходных металлов обуславливает оптические свойства материалов.

Структура титаносиликата этого типа состоит из $-O-Ti-O-$ $Ti-O-$ цепей, которые связаны длинными и короткими связями и изолированы друг от друга силикатными слоями. Фактически ETS-10 содержит цепи $-O-Ti-O-Ti-O-$ в изолированном SiO_2 -окружении, что ведет к одномерной квантовой изоляции электронов. Энергетическая зона ассоциируется с этим изолированным носителем заряда в геометрической структуре. Восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} ведет к появлению непарного электрона, что вызывает появление новых катионных позиций. Такой продукт неустойчив на воздухе и легко окисляется при добавке Na_2O . Окислительно-восстановительные свойства ETS-10 позволяют использовать его в качестве материала для электроники.

Авторы исследовали условия получения титаносиликата со структурой ETS-10 также с использованием раствора АСОТ [12]. Показано, что в процессе гидротермального синтеза из химической композиции, образующейся при контактировании растворов

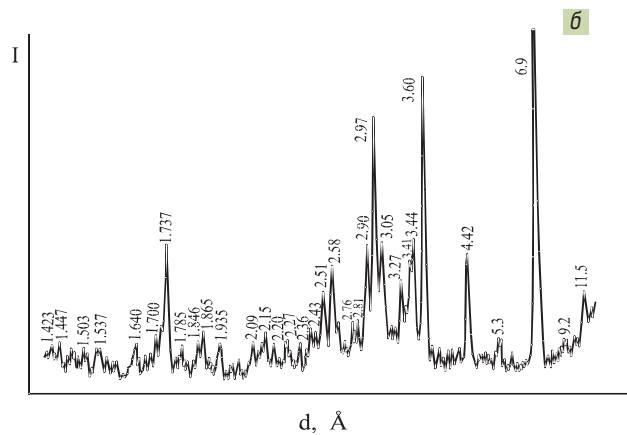
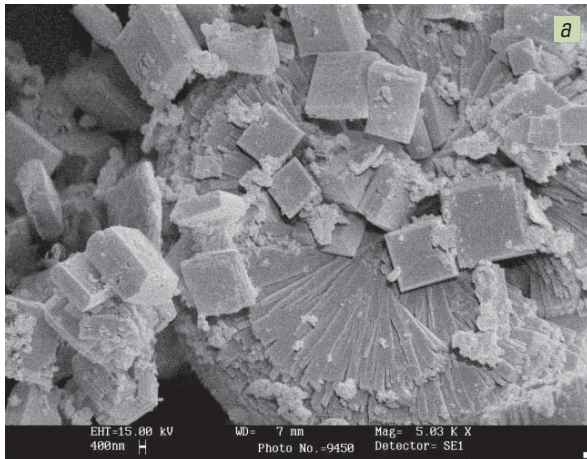


Рис. 3. СЭМ-изображение ETS-10 (а) и рентгенограмма ETS-10 (б)

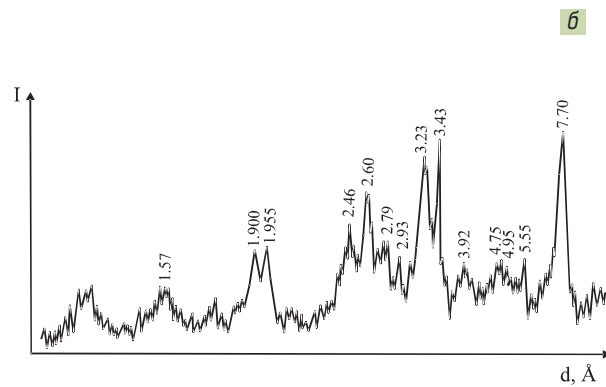
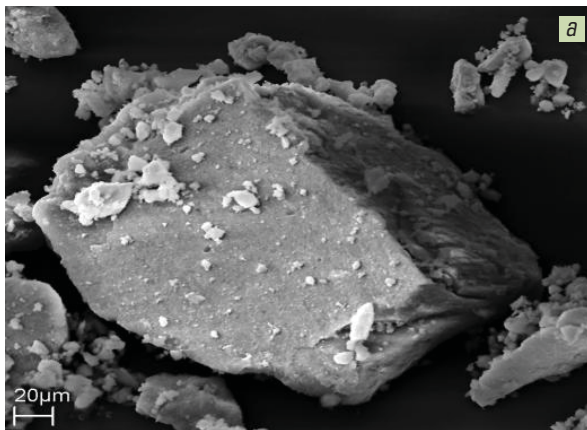


Рис. 4. СЭМ-изображение кристалла иванюкита-Na-T (а) и его рентгенограмма (б)

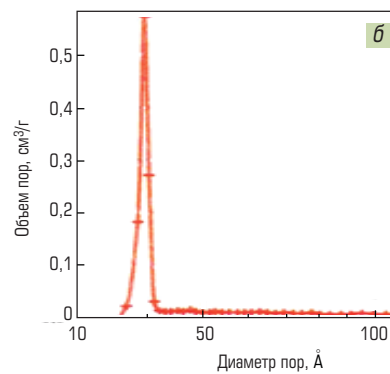
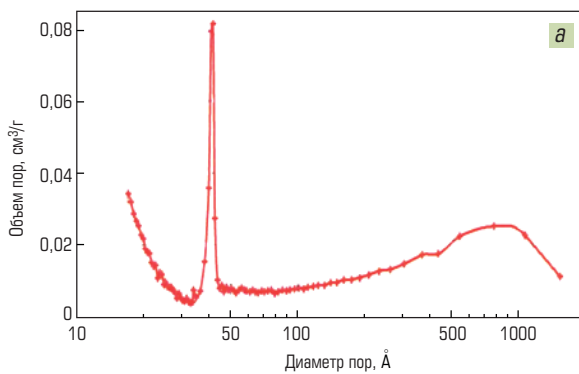


Рис. 5. ВЖН-кривые распределения пор для образцов ETS-10 (а) и ETS-4 (б)

СОТ и АСОТ, силиката натрия и щелочного реагента в присутствии фторида калия, в процессе конденсации формируется прекурсор со стабильной структурой нанопористого титаносиликата ETS-10. Продолжительность процесса 45–48 ч (рис. 3). В качестве примеси присутствует зорит (не более 5 % (мас.)). Ускорение фор-

мирования кристаллической фазы из раствора АСОТ обусловлено более высокой активностью титана (IV) по сравнению с безаммонийным раствором $TiOSO_4$ [13].

При синтезе титаносиликата со структурой иванюкита-Na-T, в состав которого входит титана больше, чем в титаносиликатах

типа ETS, учитывался тот факт, что скорость формирования индивидуальной аморфной или слабокристаллизованной титановой фазы превышает скорость образования титаносиликатной матрицы. При реализации усовершенствованной методики удалось получить синтетический иванюкит-Na-T (рис. 4).

Известно, что сорбционные свойства частиц титаносиликатов во многом определяются их морфологическими особенностями. На рис. 5 представлены ВЖН-кривые распределения пор образцов ETS-4 и ETS-10.

Отмечается, что для ETS-4 поровая система представлена узкой фракцией пор, фактически это узкие мезапоры размером около 40 А. Однородность поровой системы предполагает селективные свойства такого материала по отношению к катионам.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие пористость синтезированных продуктов.

У титаносиликатов ETS-4 и ETS-10 общий объем пор значительно меньше, чем у иванюкита-Na-T. Судя по размеру пор, выраженному их средним диаметром, можно констатировать, что они характеризуются у ETS-4 и ETS-10 как узкие мезапоры и как средние — у иванюкита-Na-T.

Сорбционная емкость титаносиликатов приведена в табл. 2.

Получен патент, свидетельствующий о новизне параметров синтеза титаносиликатных материалов [14].

Высокая перспективность инновационных титаносиликатных материалов для различных отраслей промышленности обуславливает прогнозируемое повышение спроса на эти материалы в процессе дальнейшего развития высокотехнологичных секторов экономики в РФ. Это свидетельствует об актуальности проводимых исследований и необходимости их реализации в крупном масштабе.

Библиографический список

1. Федоров С. Г., Николаев А. И., Брыляков Ю. Е. и др. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. — Апатиты, 2003. — 196 с.
2. Плешаков Ю. В., Алексеев А. И., Брыляков Ю. Е., Николаев А. И. Технология комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд // Обогащение руд. 2004. № 2. С. 15–17.
3. Плешаков Ю. В., Федченко В. Ф., Шишкин С. П., Суворова О. В. Эгириновый концентрат — ценное сырье для промышленности // Обогащение руд. 2005. № 5. С. 39–41.
4. Брыляков Ю. Е., Николаев А. И., Герасимова Л. Г. Перспективные направления технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд // Горный журнал. 2009. № 9. С. 62–65.
5. Калинин В. Т., Николаев А. И. Перспективы развития химических производств на базе сырья Кольского полуострова // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 17–24.
6. Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaite alkaline rocks. — Oxford : Clarendon Press, 1995. — 223 p.
7. Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Men'shikov Yu. P. Khibiny. Laplandia Minerals / Ed. F. Wall. — Apatity, 2005. — 468 p.

Таблица 1. Характеристика поверхностных свойств титаносиликатов

Анализируемый осадок	Общий объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
ETS-4	0,023	7,18
Натисит	0,11	11,53
ETS-10	0,078	8,09
Иванюкит-Na-T	0,205	12,32

Таблица 2. Сорбционная емкость титаносиликатов (стационарный режим)

Анализируемый осадок	S _{уд} , м ² /г	E, мг/г Cs (исх. 1,09 г/л)	E, мг/г Sr (исх. 0,75 г/л)	E, мг/г Cu (исх. 0,35 г/л)
ETS-4	46,8	42,7	143,4	68,5
Натисит	17,4	23,9	86,1	62
ETS-10	164,7	200,8	132,4	78
Иванюкит-Na-T	103,4	192,5	155	86

8. Pat. 4853202.US. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites / S. M. Kuznicki ; заявл. 8.09.1987 ; опубл. 1.08.1989.
9. Николаев А. И., Иванюк Г. Ю., Кривовичев С. В. и др. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза // Вестник КНЦ РАН. 2010. № 3. С. 104–109.
10. Yakovenchuk V. N., Selivanova E. A., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Spiridonova D. V., Krivovichev S. V. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties // Minerals as advanced materials I. / Ed. S. Krivovichev. — Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. P. 27–35.
11. Ferraris G. Heterophyllosilicates, a potential source of nanolayers for materials science // Minerals as Advanced Materials I / Ed. S. Krivovichev. — Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. P. 157–163.
12. Nikolaev A. I., Gerasimova L. G., Maslova M. V., Spiridonova D. V., Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu. Synthesis and properties of nanoporous titanosilicates // J. International Scientific Publication. 2012. Vol. 6. Part 2. P. 18–26.
13. Nikolaev A. I., Gerasimova L. G., Maslova M. V. Structural transformations of framework titanosilicates during thermolysis // III International workshop, 25-29 June 2013. — Kirovsk, 2013. P. 43–44.
14. Пат. 2467953 РФ. Способ переработки титаносодержащего концентрата / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, М. В. Маслова и др. ; опубл. 27.11.2012, Бюл. № 33. ГЖ

Калугин Александр Иванович,
e-mail: AKalugin@phosagro.ru
Николаев Анатолий Иванович,
e-mail: Nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru
Герасимова Лидия Георгиевна,
e-mail: Gerasimova@chemy.kolasc.net.ru
Скрябин Алексей Николаевич,
e-mail: ASkryabin@phosagro.ru

Title	Technology of synthetic crystalline micro-porous titanium silicate production
Author 1	Name & Surname: Kalugin A. I.
	Company: Apatit JSC (Kirovsk, Russia)
	Work Position: Technical Director—Chief Engineer
	Scientific Degree: Candidate of Engineering Sciences
	Contacts: e-mail: AKalugin@phosagro.ru
Author 2	Name & Surname: Nikolaev A. I.
	Company: I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center, Russian Academy of Science (Apatity, Russia)
	Work Position: Research Manger
	Scientific Degree: Doctor of Engineering Sciences
Author 3	Name & Surname: Gerasimova L. G.
	Company: I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center, Russian Academy of Science (Apatity, Russia)
	Work Position: Divisional Manager
	Scientific Degree: Doctor of Engineering Sciences
Author 4	Name & Surname: Skryabin A. N.
	Company: Apatit JSC (Kirovsk, Russia)
	Work Position: Head of Research Center
Abstract	<p>During 85 years of operation, the Khibiny apatite-nepheline ore deposits have been supplying Russia with the phosphorus-containing feedstock. Nevertheless, utilization of the compound apatite-nepheline material remains low-efficient. Apart from apatite, up to 10% of nepheline is extracted. Fines of the other minerals (aegirine, sphene, titano-magnetite) almost in full go to tailings ponds, which causes regional ecological deprivation. The lack of operating titanium deposits in Russia makes the apatite-nepheline ore a promising alternative source of titaniferous minerals such as sphene and titano-magnetite.</p> <p>The joint research carried out by experts of Apatit JSC and scientists of the Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, has resulted in the development of the recovery and processing schemes enabling production of marketable sphene, titano-magnetite and aegirine concentrates. The production package developed at the Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials allows an optimum choice of technologies for the titanium and rare metal feedstock processing.</p> <p>The accessory minerals in the composition of the Khibiny alkaline rocks were earlier neglected in view of their small amount and complicated recovery. Discovery of new minerals was very important for understanding the ore and mineral formation processes. Pegmatitic and hydrothermal veins inside the Main Ring of the Khibiny Mountains disclosed an unusually high, even for alkaline rocks, number of mineral types (300).</p> <p>The article discusses the experimental results of synthesizing some equivalents of natural titanium silicates and their sorption ability. The studies were aimed at development of an innovative multipath technology for production of fine-porous titanium silicate materials from the feedstock represented by the apatite-nepheline ore dressing tailings and, first of all, sphene concentrate.</p>
Keywords	Apatite-nepheline ore, sphene, titano-magnetite, aegirine, nano-porous aluminum silicates, titanium silicates.
References	<ol style="list-style-type: none"> 1. Fedorov S. G., Nikolaev A. I., Brylyakov Yu. E. et al. <i>Khimicheskaya pererabotka mineralnykh kontsentratsiy Kolskogo poluostrova</i> (Chemical processing of mineral concentrates of Kola Peninsula). Apatity, 2003. 196 p. 2. Pleshakov Yu. V., Alekseev A. I., Brylyakov Yu. E., Nikolaev A. I. Tekhnologiya kompleksnogo obogashcheniya apatit-nefelinovykh rud (Technology of complex concentration of apatite-nepheline ores). <i>Obogashchenie Rud</i> = Mineral processing. 2004. No. 2. pp. 15–17. 3. Pleshakov Yu. V., Fedchenko V. F., Shishkin S. P., Suvorova O. V. Egirinovy kontsentratsiya – tsennoe syre dlya promyshlennosti (Aegirite concentrate – valuable raw materials for industry). <i>Obogashchenie Rud</i> = Mineral processing. 2005. No. 5. pp. 39–41. 4. Brylyakov Yu. E., Nikolaev A. I., Gerasimova L. G. Perspektivnyye napravleniya tekhnologii pererabotki kontsentratsiy kompleksnogo obogashcheniya apatit-nefelinovykh rud (Prospective ways of technology of processing of concentrates of complex apatite-nepheline ores concentration). <i>Gornyy Zhurnal</i> = Mining Journal. 2009. No. 9. pp. 62–65. 5. Kalinnikov V. T., Nikolaev A. I. Perspektivy razvitiya khimicheskikh proizvodstv na baze syrya Kolskogo poluostrova (Prospects of development of chemical productions on the basis of raw materials of Kola Peninsula). <i>Tsvetnye Metally</i> = Non-ferrous metals. 2011. No. 11. pp. 17–24. 6. Khomyakov A. P. Mineralogy of hyperagpaitic alkaline rocks. Oxford : Clarendon Press, 1995. 223 p. 7. Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Menshikov Yu. P. Khibiny. Laplandia Minerals. Editor: F. Wall. Apatity, 2005. 468 p. 8. S. M. Kuznicki. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. Patent US, No. 4853202. Filing Date: September 8, 1987. Issued Date: August 1, 1989. 9. Nikolaev A. I., Ivanyuk G. Yu., Krivovichev S. V. et al. Nanoporiy titanosilikaty: kristallokhimiya, usloviya lokalizatsii v shchelochnykh massivakh i perspektivy sinteza (Nano-porous titanium-silicates: crystal chemistry, localization conditions in alkaline massifs and synthesis prospects). <i>Vestnik Kolskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk</i> = Bulletin of Kola Science Center of Russian Academy of Sciences. 2010. No. 3. pp. 104–109. 10. Yakovenchuk V. N., Selivanova E. A., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya. A., Spiridonova D. V., Krivovichev S. V. First natural pharacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties. Minerals as advanced materials I. Editor: S. Krivovichev. Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. pp. 27–35. 11. Ferraris G. Heterophyllosilicates, a potential source of nanolayers for materials science. Minerals as Advanced Materials I. Editor: S. Krivovichev. Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. pp. 157–163. 12. Nikolaev A. I., Gerasimova L. G., Maslova M. V., Spiridonova D. V., Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu. Synthesis and properties of nano-porous titanosilicates. Journal of International Scientific Publication. 2012. Vol. 6, Part 2. pp. 18–26. 13. Nikolaev A. I., Gerasimova L. G., Maslova M. V. Structural transformations of framework titanosilicates during thermolysis. III International workshop, 25-29 June 2013. Kirovsk, 2013. pp. 43–44. 14. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Maslova M. V. et al. <i>Sposob pererabotki titanosoderzhashchego kontsentrata</i> (Method of processing of titanium-containing concentrate). Patent RF, No. 2467953. Published: November 27, 2012. Bulletin No. 33.