

ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОКОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ И КАТИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ



Самбуров Глеб Олегович

м.н.с. лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, г.Апатиты



Николаев Анатолий Иванович

доктор технических наук, профессор заместитель директора институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН



Герасимова Лидия Георгиевна

доктор технических наук., главный научный сотрудник лаб.№21 институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты



Щукина Екатерина Сергеевна

кандидат технических наук, н.с. лаб.№21 ИХТРЭМС КНЦ РАН, г.Апатиты



Калашникова Галина Олеговна

кандидат технических наук, м.н.с. Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты

Аннотация: Изучены условия получения каркасных титаносиликатов со структурой ETS-4, ETS-10 и иванюкита. Показано, что приготовление гелеобразного прекурсора для гидротермального синтеза, предпочтительно проводить из растворов. Избыточное количество кремния по отношению к титану (IV) и щелочная среда pH 10,5-12,5 позволяют регулировать процесс фазообразования, обеспечивая стабильность структуры и поверхностных свойств конечных продуктов. Установлено, что для сдерживания гидролиза титана (IV) проводят восстановление $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$. Этот прием способствует формированию практически монофазного осадка.

Ключевые слова: минерал, каркасные титаносиликаты, гидротермальный синтез, сорбент

Abstract: The conditions for obtaining frame titanates with the structure of ETS4, ETO-10 and ivanyukite were studied. It is shown that the preparation of a gel-like precursor for hydrothermal

synthesis is preferably carried out from solutions. The excess amount of silicon in relation to titanium (IV) and alkaline medium pH 10.5-12.5 provide» supersaturation « of the salt mass in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, which allows to regulate the process of phase formation, ensuring stability of the structure and surface properties of the final products. It was found that $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ reduction is carried out to restrain the hydrolysis of titanium (IV). This technique contributes to the formation of almost monophasic sediment.

Keywords: mineral, framework-structure titanosilicates, hydrothermal synthesis, sorbent.

Введение. Щелочные титаносиликаты природного и синтетического происхождения привлекают внимание ученых и практиков все больше и больше. Первая информация о синтезе микропористых титаносиликатов появилась в 1967 г [1]. Синтезированные материалы назывались титановые цеолиты и имели свойства молекулярных сит [2]. В 1986 г синтезированы титаносиликаты, которые стали основоположниками нового класса микропористых титаносиликатов с общим названием ETS. В работах [3-5] показано, что структура одного из титаносиликатов, ETS-4, аналогична структуре природного минерала зорит, открытого в 1972 г на Кольском полуострове. Структура зорита приведена на рис. 1. Однако ETS-4 термически неустойчив, и обладает недостаточно высокими сорбционными свойствами. Наиболее известным титаносиликатом из серии ETS является ETS-10, который обладает высокой термической стабильностью и широкими порами, что обуславливает его высокую потенциальную возможность применения в различных сферах [6-7]. Для синтеза ETS-10 в качестве источника титана использовался дорогой реагент – TiCl_3 [8]. В работе [9] ETS-10 получали из сульфатной соли титана – $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Однако авторы отметили, что область формирования монофазного осадка в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ очень ограниченная.

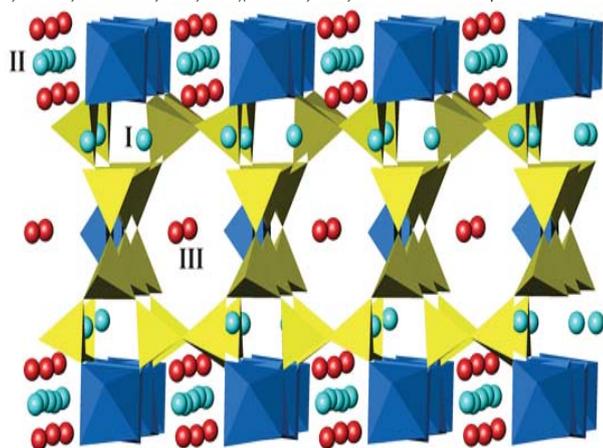


Рис. 1. Кристаллическая структура зорита. Тетраэдры SiO_4 октаэдры TiO_6 образуют каркас. В каналах каркаса находятся катионы натрия и молекулы воды

Интерес представляют и титаносиликатные минералы с общим названием иванюкиты. Все четыре представителя группы иванюкита: иванюкит-Na-T, иванюкит-Na-C, иванюкит-K и иванюкит-Cu – были открыты в урритах месторождения Коашва. Иванюкит-Cs получен в лаборатории посредством катионного обмена [10,11].

Общее свойство всех перечисленных титаносиликатов (способность к ионному обмену) обусловлено спецификой их структуры. Если сравнивать титаносиликаты с цеолитами, наиболее широко используемыми в качестве сорбентов, то они превосходят цеолиты по термической и радиационной стабильности, селективности, а также по более высоким сорбционным характеристикам.

Типовая методика синтеза титаносиликатов заключается в смешении силикатного и титаносодержащего компонентов с образованием геля, который подвергается гидротермальной обработке при повышенных температурах 150-230°C в течение нескольких дней. Свойства конечных продуктов во многом определяются не только составом исходных компонентов и гомогенностью их смесей, но условиями получения гелеобразного прекурсора. Существует несколько методов – механохимический, метод соосаждения и золь-гель метод. Золь-гель метод признан наиболее эффективным. Он основан на гидролизе и последующей конденсации полученного материала. Важную роль в направленном формировании геля и соответственно фазового состава конечного продукта имеют исходные соотношения компонентов ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$) и pH [12]. Также следует учитывать, что различная скорость формирования кремниевых и титановых образований может вызвать появление в конечных продуктах фаз, обогащенных по кремнию или титану, как правило, в виде гидроксидов.

Объекты и методика исследования

При выполнении работы авторы использовали в качестве титанового компонента титановое соединение – аммонийный сульфат оксотитана(IV) в моногидратной форме – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – АСОТ. Соль получали из сфенового концентрата, выделенного из отходов обогащения хибинских апатито-нефелиновых руд [13,14]. Технология основана на сернокислотном разложении тонкоизмельченного сфена (CaTiSiO_5) с растворением титана(IV) и переходом его в жидкую сернокислотную фазу, из которой методом кристаллизации осаждаются названное выше соединение. Состав раствора, г/л: 100 – TiO_2 , 480 – H_2SO_4 , в том числе 355 – H_2SO_4 в свободном состоянии. Кристаллизация АСОТ протекает в условиях «пересыщения» солевой массы в системе – $[\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ своб.=580-600 г/л. В раствор добавляется кристаллический сульфат аммония. Выделенная кристаллооптическая фаза характеризуется показателем преломления $N=1.582$, химический анализ фазы в сочетании с данными ТГА позволил установить её

состав - $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,12$) [15]. Для приготовления титаносиликатного прекурсора использовали раствор АСОТ с концентрацией TiO_2 - 80 г/л, H_2SO_4 своб. - 8-10 г/л, гидроксид титана ГО (содержание TiO_2 - 54%) и TiO_2 - анатаз. Кремнийсодержащим компонентом служили раствора силиката

натрия - $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и кремнезем - белая сажа $\text{S}_{\text{уд}}$ - 120 м²/г. Также использовали реагенты КОН и NaOH марки Ч.

Расход основных компонентов для синтеза и состав конечных продуктов - титаносиликатов (табл. 1) брали из данных литературных источников.

Таблица.1.

Титаносиликаты	Si/Ti; Na/Ti в составе	Расход основных компонентов для синтеза, в молях	Si/Ti; Na/Ti при синтезе
ETS-4 - аналог минерала зорит / 63/ $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	2,4;1,2	$\text{TiO}_2 \cdot 3,15\text{SiO}_2 \cdot 2,6\text{Na}_2\text{O} \cdot 137\text{H}_2\text{O}$	3,15;5,2
ETS-10 $\text{Na}_3(\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2,7;2,0	$\text{TiO}_2 \cdot 5,5\text{SiO}_2 \cdot 4,84\text{Na}_2\text{O} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	5,5;9,0
$\text{Na}_3\text{K}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4-7\text{H}_2\text{O}$ - аналог минерала иванюкит-Na-T	0,75;1,0	$\text{TiO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 4,0-4,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,2-0,4\text{K}_2\text{O} \cdot 160\text{H}_2\text{O}$	5,0;9,0

Методика получения гелеобразного титаносиликатного прекурсора предполагает следующую последовательность операций:

- приготовление смеси компонентов в виде гелеобразного прекурсора для гидротермального синтеза с pH-10,5-13,5;
- гидротермальный синтез в автоклаве с получением суспензии;
- разделение суспензии на жидкую и твердую фазы фильтрованием под вакуумом;
- промывка осадка водой на фильтре
- сушка промытого осадка с получением конечного продукта.

Приготовление смеси компонентов проводили в стакане с мешалкой при постепенном дозировании титаносодержащего раствора в раствор силиката натрия (при использовании твердых компонентов проводили их смешение в фарфоровой ступке), после чего добавляли КОН и раствор натриевой щелочи до достижения заданного значения pH смеси. Общее время приготовления смеси 3-3,5 ч, включая контактирование после смешения в течение 1,5-2 ч. Далее полученный гель помещали в автоклав и выдержива-

ли в условиях, указанных в табл. 1. Образовавшийся осадок отделяли и после промывки помещали в сушильный шкаф. Продолжительность сушки при температуре 65-75°C составляла 7-10 ч. Фазовый состав полученных твердых фаз устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000.

Структурообразующими компонентами в составе титаносиликатов являются титан(IV) и кремний(IV). За счет связи между октаэдрами TiO_6 и тетраэдрами SiO_4 формируется каркас. Катионы Na, K и H_2O находятся во внекаркасном пространстве. Как видно из данных по составу титаносиликатов и данных по реальному расходу компонентов для формирования структуры (табл. 1) необходим избыток («пересыщение» системы) по кремнию и щелочному компоненту. В меньшей степени это относится к ETS-4.

Влияние других параметров процесса гидротермального синтеза (табл. 2), протекающего в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, сводится к следующему. Отмечено, что использование раствора АСОТ позволяет сократить продолжительность гидротермального синтеза по сравнению с известными способами получения титаносиликатов из хлоридных

Таблица.2. Гидротермальный синтез гелеобразного прекурсора с образованием твердой фазы

№ п/п	Расчет расхода компонентов на ...	Условия эксперимента				Характеристика продукта после сушки 100°C	
		TiO_2 в виде	SiO_2 в виде	Время контакта до автоклава, ч	Время в автоклаве при 200°C	Внешний вид	фазовый состав по РФА
1	ETS - зорит	р-р	р-р	3,5 pH10,5	72	Зорит,	
2	ETS - зорит	р-р	р-р	3,5 pH 11	36	Зорит	
3	ETS - зорит	ГО	Белая сажа	3,5, pH 11	48	Зорит, аморфная фазой	
5	ETS-10	р-р	р-р	3, pH 10,5	48	ETS-10, примесь зорит	
6	ETS-10	р-р	р-р	3, pH 10,5	72	ETS-10, примесь ситинакита	
7	ETS-10	р-р	Белая сажа	3, pH 10,5	72	ETS-10, примесь кварц	
8	ETS-10	ГО	р-р	3, pH 11	72	ETS-10, аморфная фаза	
9	иванюкит	р-р	р-р	3, pH12,5	96	ИванюкитNa-T, зорит	
10	иванюкит	р-р	р-р	3, pH12,5	72	ИванюкитNa-T низкая степень кристаллизации, зорит	
11	иванюкит	р-р	р-р	3,5 pH13,5	72	ИванюкитNa-T низкая степень кристаллизации, аморфная фаза	

растворов. Этот факт можно объяснить тем, что ион аммония, компенсирует внешнесферный отрицательный заряд, обусловленный сульфато-группами, связанными с титаном(IV) **через атомы кислорода**, тем самым ослабляет эту связь, обеспечивая увеличение скорости замещения сульфатных групп на структурообразующие фрагменты. Так, ETS-4 получается практически без примесей за 36 ч пребывания в автоклаве. Использование соединений титана и кремния в твердом состоянии не позволяет получить монофазный осадок в выбранном диапазоне условий гидротермального синтеза. В конечном продукте помимо зорита присутствует аморфная фаза и кварц. На рис 2, 3 представлены соответственно СЭМ изображение и дифрактограмма образца ETS-4. Оптический анализ показал, что образцы ETS-4 представляют собой анизотропные кристаллы с показателем преломления равным 1.650, что соответствует соединению с формулой приведенной выше (табл. 1).

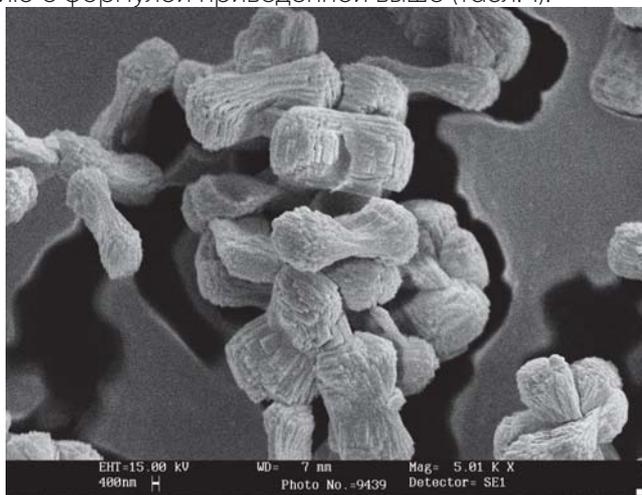


Рис. 2. СЭМ-изображение зорита ETS-4

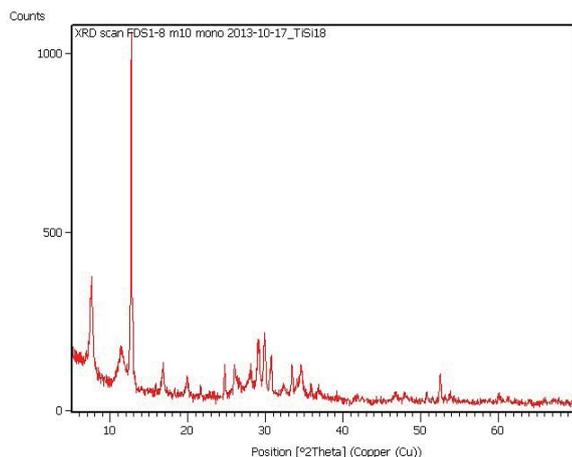


Рис. 3. Дифрактограмма ETS-4

В изученных условиях чистая кристаллическая фаза ETS-10 не была получена, что подтверждает известные данные [9]. Образуется осадок, содержащий как минимум две фазы (табл.1). В случае использования растворов титана(IV) и кремния титаносиликатный осадок после 48 ч выдержки в автоклаве содер-

жит фазу ETS-10 и примесь зорита (оп.5). Примесной фазой в осадке после 72-часов является фаза ситинакита (оп.6). Использование в качестве кремнийсодержащего компонента кремнезема (белой сажи) даже при 72 ч не обеспечивает монофазность получаемого осадка. В качестве примеси в этом случае присутствует кварц. Изображение частиц титаносиликата ETS-10 (оп. 6), полученного с помощью растрового микроскопа приведено на рис 4а. Присутствие примеси подтверждается и данными РФА – пики в области 11 и 20 2θ (рис. 4б).

Иванюкит от зорита и ETS-10 отличается более высоким содержанием титана. При его синтезе по условиям указанным в табл. 2, не удастся получить монофазный продукт. Везде присутствует дополнительная фаза в виде зорита (оп.9;10) или аморфная фаза (оп.11), а при снижении продолжительности автоклавного процесса дополнительно отмечается низкая степень кристаллизации иванюкита (низкая интенсивность пиков на дифрактограммах со значительным уширением межплоскостных расстояний).

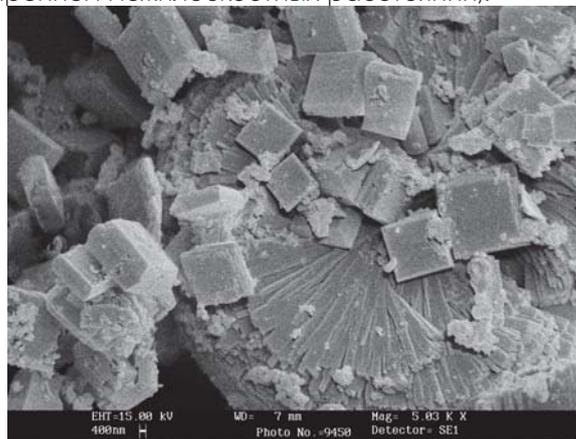


Рис. 4.а СЭМ-изображение ETS-10

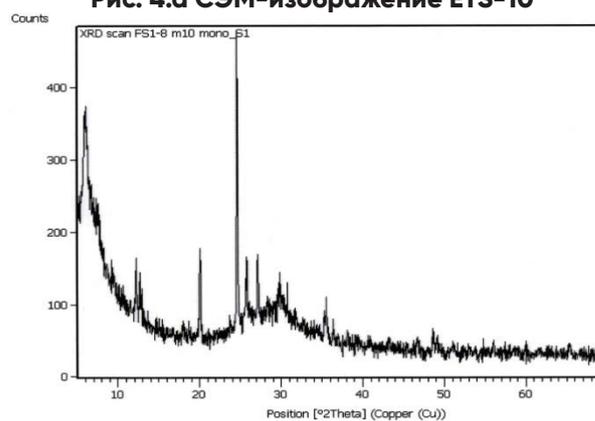


Рис. 4.б дифрактограмма ETS-10

Причиной тому является различная скорость формирования кремниевых и титановых образований при получении титаносиликатного прекурсора, которая зависит от более высокой склонности к гидролизу титана(IV), в условиях системы, пересыщенной кремнием и щелочными компонентами. Сдерживание гидролиза в известных случаях достигается использованием органических соединений, образующих с

титаном(IV) комплексы. Как известно, образование гелей (а не осадков) связано с тем, что формирование осадков всегда более быстрый процесс, чем рост частиц зольей до момента их коагуляции в гели. Поэтому роль комплексонов сводится к замедлению процесса (гидролиза), что и обеспечивает формирование зольей и гелей, а не выпадение осадков. Замедление формирования твёрдой фазы (частиц золя) при "золь-гель" синтезе с использованием водных растворов солей, может быть реализовано также добавлением в исходные реагенты катионов и анионов, которые конкурируют с основными компонентами процесса, что и позволяет контролировать скорость его протекания.

Авторы для этих целей исследовали новый прием, заключающийся во введении в раствор титана(IV) Zn, Fe в виде металлических порошков. При его реализации в раствор АСОТ с концентрацией 70 г/л TiO_2 вводили металлический порошок предварительно активированный в растворе серной кислоты. Указанные добавки выполняют роль восстановителя $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$. При этом металлы в виде катионов Zn^{2+} и Fe^{2+} переходят в раствор. Количество порошка брали из расчета получения раствора с концентрацией $Ti_2O_3=15-20$ г/л. Процесс восстановления проводили в течение 0,5ч при перемешивании. Восстановленный раствор вводили в раствор силиката натрия до мольного отношения в нем $TiO_2/SiO_2=1:4$, после чего добавляли натриевую щелочь до отношения $TiO_2:Na_2O=1:4$ (в молях) и $TiO_2:KOH$ 1:0,2, pH смеси 11-12. Смесь перемешивали 2ч и помещали в автоклав. Гидротермальный процесс длился 5-7 суток при температуре 200°C. По окончании выдержки смесь охлаждали и фильтрованием отделяли осадок, промывали его водой и сушили при 70°C.

Таблица 3. Условия экспериментов

№оп	Me	$TiO_2:SiO_2$	pH	Т°С	Время, сут
1	-	1:4	11,5	200	7
2	Zn	1:4	12	200	5
3	Zn	1:4	12	200	7
4	Fe	1:4	12	200	7
5	Fe	1:4	11	210	5

Фазовый состав полученных продуктов приведен в табл. 4.

На рис. 6 приведена микрофотография иванюкита, размер частиц которого изменяется в достаточно широком интервале – 1-20 мкм. ЯМР-спектроскопией (рис. 7) установлено, что основные пики при -94.3 и -97.5 ppm, характерные для образцов 3,4 (табл.4) относятся к $3SiTi$ окружению. Это означает, что три атома кремния связаны с титаном, а SiO_4 -тетраэдры перпендикулярны Ti-O-Ti цепям. Небольшой пик при -104.5 ppm соответствует $4SiO_4$ окружению, когда центральный атом Si связан тетраэдрически с 4 другими структурными единицами кремния. Частоты в области -87.5 ppm свидетельствуют о наличии в анализируемой пробе небольшого количества групп $Si(OH)_2$.

Таблица 4. Данные РФА и поверхностные свойства продуктов гидротермального синтеза

№ оп	Характеристика фаз	Поверхностные свойства		
		S уд, м ² /г	Vпор, см ³ /г	Dпор, нм
1	70%-зорит, 30%-иванюкитNa-T	81	0,18	8,1
2	иванюкитNa-C Na ₃ $H(TiO)_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ кубическая + иванюкитNa-T $Na_4(TiO)_4(SiO_4)_3 \cdot 6H_2O$ тригональная	157,4	0,73	17
3	иванюкитNa-C Na ₃ $H(TiO)_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$	143,3	0,75	20,1
4	иванюкитNa-C ² Na ₃ $H(TiO)_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$	146,9	0,81	16,8
5	иванюкитNa-C Na ₃ $H(TiO)_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ кубическая + иванюкитNa-T $Na_4(TiO)_4(SiO_4)_3 \cdot 6H_2O$ тригональная	138,0	0,72	21,4

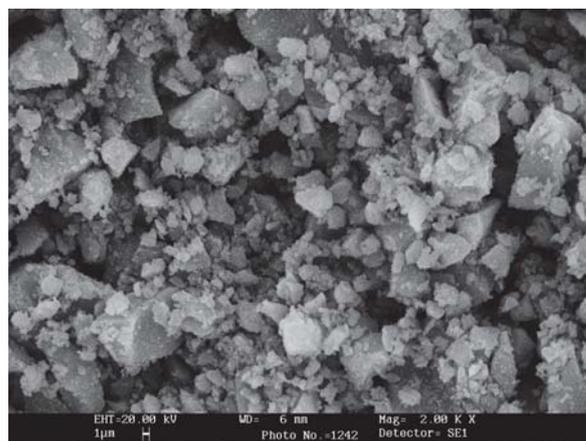


Рис. 6. СЭМ-изображение образца 4 (табл.5)

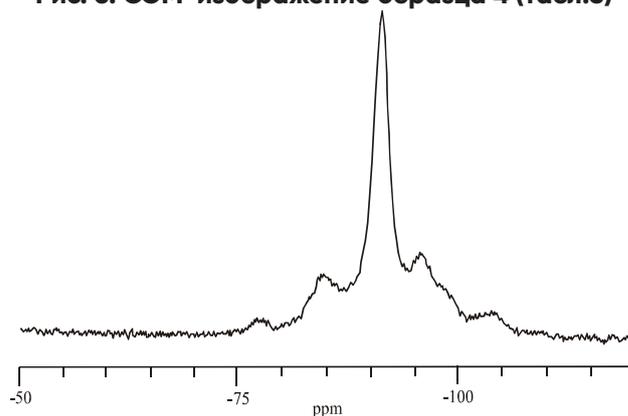


Рис. 7. – ЯМР-спектр образцов 4 (табл. 5)

В отсутствии в исходном растворе АСОТ более устойчивого к гидролизу катиона Ti^{3+} в конечном продукте превалирует фаза зорита. При использовании раствора с трехзарядным титаном, полученным восстановлением металлов в конечном продукте фаза зорита отсутствует. Однако при времени гидротермального синтеза 5 ч в образующихся осадках обна-

ружены две структурные разновидности иванюкита - $\text{Na}_3\text{H}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кубическая ($d=7.7\text{\AA}$) и - $\text{Na}_4(-\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тригональная ($d=7.85\text{\AA}$). Их массовое соотношение 3:2. Увеличение продолжительности гидротермальной обработки до 7 ч сопровождается перекристаллизацией иванюкитNa-T в иванюкитNa-C[16].

Поверхностные свойства полученных образцов определялись с использованием прибора TriStar 3020 по методу БЭТ, основанному на адсорбции-десорбции азота. Следует отметить, что достаточно высокие показатели удельной поверхности синтетического иванюкита ($138-157 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористости его частиц (общий объем пор - $0,72-0,81 \text{ см}^3/\text{г}$), а также наличие подвижных внекаркасных катионов, в частности Na, а также молекул воды позволяют сделать вывод о перспективности их эффективного использования в процессах ионного обмена.

Выводы. Показано, что синтетические минералоподобные каркасные титаносиликаты ETS-4-зорит, ETS-10, а также структурные разновидности иванюкита формируются в процессе гидротермального синтеза из предварительно приготовленного гелеобразного титаносиликатного прекурсора с участием различных по природе и агрегатному состоянию компонентов (растворы, твердые соединения). Предпочтительно проводить процесс с использованием растворов. Избыточное количество кремнийсодержащего компонента по отношению к сульфату титана(IV) и щелочная среда pH 10,5-12,5 обеспечивает «пересыщение» солевой массы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, что позволяет регулировать процесс фазообразования, обеспечивая стабильность структуры, поверхностных свойств конечных продуктов. Продолжительность гидротермального синтеза - 48-96 ч.

Для сдерживания преждевременного гидролиза титана(IV) при получении иванюкита рекомендуется добавка в исходный титановый раствор восстановителей в виде порошков цинка или железа - 1-3% Me по отношению к TiO_2 . Регулирование скорости формирования титановой твердой фазы в «золь-гель» системе и при последующей гидротермальной обработки прекурсора, обеспеченное присутствием в системе более устойчивого Ti^{3+} , способствует формированию практически монофазного продукта.

Достаточно высокие показатели удельной поверхности, в частности для синтетического иванюкита ($138-157 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористости (общий объем пор - $0,72-0,81 \text{ см}^3/\text{г}$), а также наличие подвижных внекаркасных катионов, в частности Na, а также воды позволяют сделать вывод о перспективности их эффективного использования в процессах ионного обмена.

Список литературы

- Dean Arthur Young, Yorba Linda. Crystalline titanium-silicate zeolites Pat. 3329481. 1967
- S.M. Kuznicki. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. US Patent N4853202, 1989;
- S.M. Kuznicki and A.K. Thrush. Thrush Kathleen A. Large-pored molecular sieves and their use as catalysts and ion exchangers. European Patent N 0405978A, 1990;
- D.M. Chaptman and A.L. Roe, Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials. Zeolites, 1990, v. 10, p. 730 – 737.
- 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, 2011. – P. 199–204.
- Wang X., Jacobson A. J. Crystal structure of the microporous titanosilicate ETS-10 refined from single-crystal X-ray diffraction data. Chem. Commun. 1999, p. 973 – 974.
- Anderson M.W., Terasaki O., Oshuna T. et al. Structure of the Microporous Titanosilicate ETS-10. Nature, 1994, v. 367, p. 347 – 351.
- Anderson M.W., Terasaki O., Oshuna T. et al. Microporous Titanosilicate ETS-10: A Structural Survey. Philos. Mag. B, 1995, v. 71, p. 813 – 841.
- Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Jr A.S. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Micropor Mezpor Mat, 2005, v. 81, p. 1 – 10.
- Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Селиванова Е.А., Спиридонова Д.В., Коноплёва Н.Г. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010. №3. С. 51–62
- Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Кристаллические структуры Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T // ЗРМО. 2010. № 5. С. 79-88.
- Герасимова Л.Г., А. И. Николаев, Е. С. Щукина, М. В. Маслова, Е. А. Селиванова. Каркасные титаносиликаты, синтез и сорбционные свойства. Перспективные материалы. 2014. № 3. 21- 27
- Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей. Химическая технология 2008. №6. С.241-244
- Лазарева И.В., Герасимова Л.Д.Г., Маслова М.В., Охрименко Р.Ф. Взаимодействие сфена с раствором серной кислоты. ЖПХ. 2006.- Т 79, №1.- С.18-21.
- Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей. Химическая технология. 2008. №6. С.241-244
- Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A., Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A., Krivovichev S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // American Mineralogist. 2009. Vol. 94. P. 1450–1458.