

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Тагирова Яна Галиевна

Выпускная квалификационная работа

**Синтез и кристаллохимические особенности новых силикатов
шестивалентного урана**

Уровень образования: бакалавриат

Направление 05.03.01 «Геология»

Основная образовательная программа СВ.5018.2018 «Геология».

Научный руководитель:

доцент кафедры кристаллографии СПбГУ,

д.г.-м.н. Назарчук Е.В.

Рецензент:

доцент кафедры неорганической химии МГУ,

к.х.н. Чаркин Д.О.

Санкт-Петербург
2022

Оглавление

Введение	3
1. Общие сведения по кристаллохимии силикатов уранила	7
2. Методы синтеза и изучения силикатов уранила.....	22
<i>Методы синтеза</i>	23
<i>Методы исследования</i>	24
3. Новые структуры силикатов уранила.....	26
3.1. Соединение $Rb_2[(UO_2)_2(Si_5O_{13})](H_2O)_2$	26
3.2. Соединение $Rb_2[(UO_2)_2(Si_8O_{19})](H_2O)_4$	29
3.3. Соединение $K_2[(UO_2)(Si_{10}O_{22})]$	32
3.4. Соединение $[Cs_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$ и $[Rb_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$	34
3.5. Соединение $Rb_2[KCl]_4[(UO_2)_4(Si_6O_{16})(OH)_2](H_2O)$	37
4. Заключение.....	40
Список литературы.....	41

Введение

На протяжении нескольких столетий большой интерес представляет изучение минеральных парагенезисов урановых месторождений. На сегодняшний день известно 296 минералов четырех, пяти и шестивалентного урана. В природе наиболее устойчивыми являются четырех и шестивалентные формы. Минералы четырехвалентного урана встречаются как акцессорные, например в гранитах и гранитных пегматитах (Hazen et al., 2009). Самым распространенным среди первичных урановых минералов является уранинит, UO_2 (Белова и др, 2003). При окислении уранинит формирует целый спектр вторичных минералов урана. Парагенетические ассоциации зон окисления зависят от состава первичных руд, вмещающих пород и условий гипергенеза (Белова, 1975). Процесс формирования зоны окисления гидротермальных урановых месторождений описан в работах Беловой (1975; 2003). С.В. Кривовичев обобщив литературные данные (2013) выделил несколько стадий (рис. 1) развития зоны окисления, определив в том числе условия образования силикатов урана. Значительный вклад в изучение урановых соединений внесли работы Сидоренко (1978), Смита (1984), Фрондела (1958), Бернса (1997-2000), Кривовичева (2013) и многих других авторов.

Изучение соединений шестивалентного урана, является не только фундаментальной задачей для минералогии, но и имеет важное практическое значение. Развитие атомной энергетики увеличивает актуальность изучения урановых соединений. Состав радиоактивных отходов чрезвычайно сложен – в них могут входить как новообразованные фазы, так и фазы, образовавшиеся при взаимодействии ядерного топлива с радионуклидами и веществом контейнера, а также с породами могильника (Finch et al., 1991, 1992; Ewing et al., 1995). Соединения шестивалентного урана образуются в широком диапазоне условий ($pH = 2-10$). Интерес представляет как исследование возможных вторичных фаз, так и их поведение при воздействии на них окружающей среды. Модельные эксперименты показали, что при окислении ОЯТ образуются разнообразные соединения шестивалентного урана (Ewing et al., 1995; Burns., 1999a, 2002; Finch et al., 1999a). Важность изучения способов захоронения ОЯТ привела к появлению большого числа публикаций (Burns et al., 2000; Wang et al., 2002; Espriu-Gascon et al., 2018; Felipe-Sotelo et al., 2017).

В мировой литературе соединения урана рассматриваются и как прототипы новых функциональных материалов (Oversby et al., 1994). Особое внимание в последнее время исследователи уделяют слабо растворимым и весьма устойчивым германатам и силикатам шестивалентного урана (Li et al., 2018, 2019; Morrison et al., 2016; Lii et al.,

2008). Важнейшим свойством их кристаллических структур является способность полиэдров урана и кремния, объединяясь, образовывать каркасные комплексы с системами крупных каналов (Chen et al., 2016; Li et al., 2019). Такие каркасы, работая по принципу цеолитов, способны селективно поглощать токсичные и радиоактивные элементы (Burns et al., 1997; Cumberland et al., 2016).

На сегодняшний день установлено 18 природных силикатов уранила (<https://rruff.info/ima/>). Не смотря на свою относительную устойчивость, минералы недостаточно изучены. Кристаллические структуры таких минералов как свамбоит, $\text{Nd}_{0.333}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_{2.41}$ (Deliens et al., 1981), коутиноит, $\text{Th}_x\text{Ba}_{1-2x}(\text{H}_2\text{O})_y[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})$ (Atencio et al., 2004), и леперсонит $\text{Ca}(\text{Gd,Dy})_2(\text{UO}_2)_{24}(\text{SiO}_4)_4(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{48}$ (Deliens et al., 1982), до сих пор не определены. Минералы часто невозможно исследовать комплексом рентгеновских методов, поскольку они подвержены метамиктному распаду и процессам гидратации (Krivovichev et al., 2013). Для решения этой проблемы исследователи идут по пути изучения синтетических аналогов (Vochten, 1997; Juillerat et al., 2019).

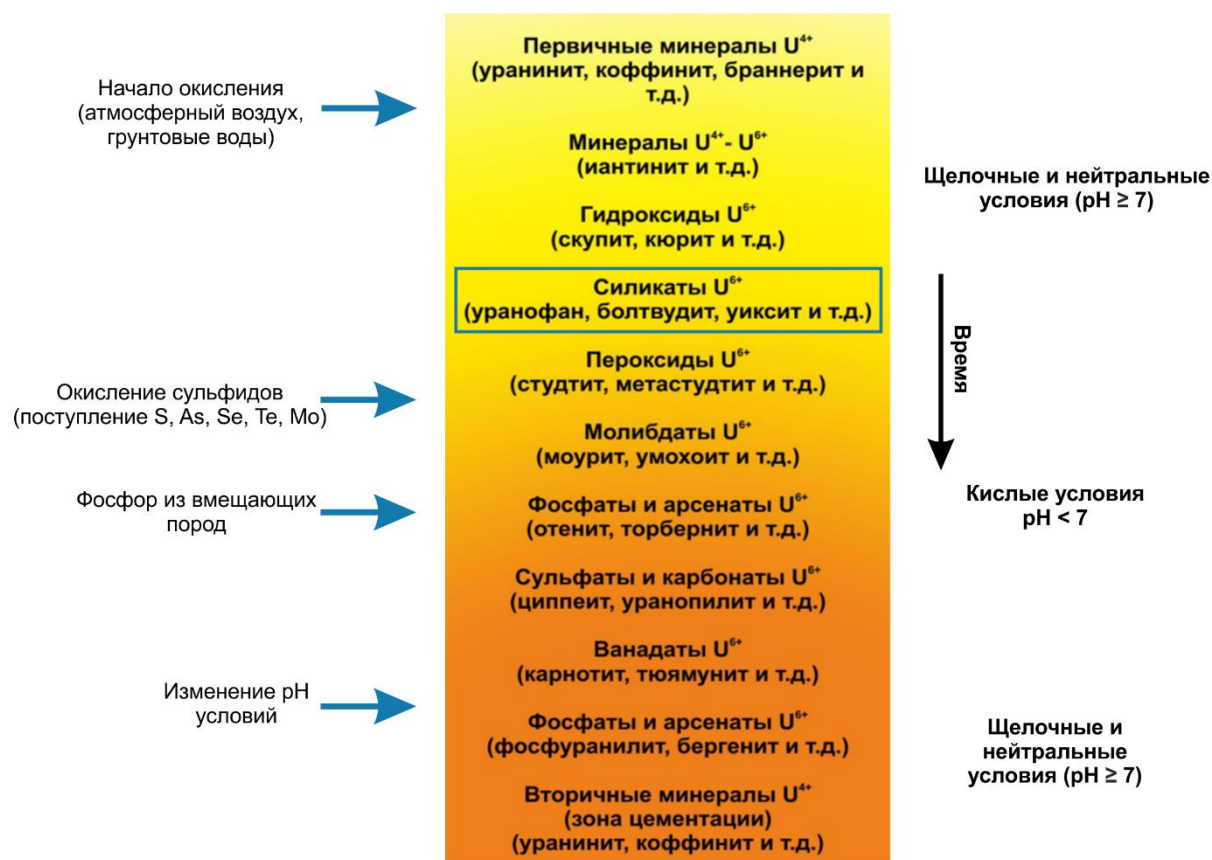


Рис. 1. Схема формирования зоны окисления гидротермальных месторождений урана (рисунок взят из работы Krivovichev et al., 2013).

На данный момент получено и охарактеризовано порядка 100 синтетических силикатов шестивалентного урана. Исследователями найдены подходы к получению аналогов некоторых минералов урана и кремния (Vochten et al., 1997). Применение современных методик синтеза позволяет получать качественные кристаллы в количествах достаточных для изучения свойств урановых соединений. На синтезированных кристаллах изучают высокотемпературную кристаллохимию, спектроскопию, способность к ионно-обменным реакциям и т.д. Помимо работ, направленных на изучение природных силикатов, в последние годы было описано несколько десятков новых соединений (Li et al., 2018, 2019; Morrison et al., 2016).

Данные, полученные при изучении синтетических аналогов силикатов шестивалентного урана, позволяют по-новому взглянуть на процессы формирования зон окисления урановых месторождений, на формы и способы миграции радиоактивных и токсичных элементов в природной и техногенной среде. В свете выше сказанного разработка методов синтеза аналогов минералов представляется весьма актуальной. Следуя за исследованиями групп проф. Алексева и цур Лое, в настоящей работе разрабатываются новые методики синтеза минералоподобных силикатов шестивалентного урана и обсуждаются полученные результаты.

Цель работы

Разработка методик синтеза и кристаллохимическое изучение минералоподобных силикатов шестивалентного урана.

Задачи исследования

1. Установление оптимальных условий синтеза минералоподобных силикатов шестивалентного урана на основании анализа литературных данных и экспериментальных исследований.
2. Получение силикатов уранила методами гидротермального и высокотемпературного синтеза.
3. Изучение полученных соединений комплексом кристаллохимических методов.

Научная новизна

Получены и структурно охарактеризованы синтетические аналоги минералов соддиита и уиксита. В рамках настоящей работы для получения силикатов шестивалентного урана успешно применен метод синтеза из расплава в вакууме. Эта

методика позволяет получать монофазные образцы соединений, кристаллы которых пригодны для исследований рентгеновскими методами. Таким образом появляется возможность не только фазовой диагностики полученных соединений, но и исследования их кристаллических структур, а также изучения их свойств.

Методология исследования

В настоящей работе для получения силикатов шестивалентного урана использовались два основных метода – метод низкотемпературного гидротермального синтеза и метод высокотемпературного синтеза из расплава в вакууме. Синтезы проводились в двух системах. В качестве реактивов использовались RbCl, CsCl, KCl, NaCl, PbO₂, SiO₂, (UO₂)(NO₃)(H₂O)₆. Методы синтеза подробно описаны в разделе 2.

В качестве методов исследования полученных соединений использовались монокристаллическая и порошковая дифрактометрия, электронно-зондовый микроанализ, оптические исследования. Монокристаллические эксперименты проводились на дифрактометрах Bruker Каппа APEX DUO и Rigaku XtaLAB Synergy-S. Электронно-зондовый микроанализ выполнялся с помощью растровых электронных микроскопов-микроанализаторов Hitachi TM-3000 и Hitachi S-3400N. Исследования полученных соединений проведены на оборудовании ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Центр микроскопии и микроанализа» и «Геомодель» научного парка СПбГУ.

1. Общие сведения по кристаллохимии силикатов уранила

Уран имеет атомный номер 92 и относится к семейству актиноидов. Строение внешней электронной оболочки атома урана $5f^3 6d 7s^2$ позволяет элементу иметь валентность +3, +4, +5, +6. Наиболее стабильными являются четырех- и шестивалентные формы, они образуют почти все разнообразие урановых минералов и синтетических соединений. В отдельных случаях образуются соединения, в которых уран имеет две валентности – U (IV/V) и U (V/VI). В природе примером одного из таких соединений является минерал виартит, $\text{Ca}[\text{U}^{5+}\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)\text{O}_4(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_7$ (Burns., 1998).

В строении электронной оболочки урана присутствуют семь подуровней, радиусы ионов равны U^{3+} - 1.03 Å, U^{4+} - 0.93 Å, U^{5+} - 0.87 Å, U^{6+} - 0.79 Å (Сидоренко, 1980). Значения электроотрицательности для U^{4+} и U^{6+} соответственно равны 1.4 и 1.8. Высокая электроотрицательность позволяет атому достаточно легко отдавать электроны, вследствие чего элемент имеет высокую химическую активность и проявляет восстановительные свойства (Сидоренко, 1980).

Характерной особенностью U^{6+} является образование линейного комплекса, получившего в работах Эванса (Evans, 1963) название уранил-иона (UO_2^{2+} – *Ur*). В уранил-ионе два кислорода располагаются в вертикальной плоскости, угол связи O–U–O около 180° , длина связи $\langle \text{U–O} \rangle = 1.8$ Å. Атомы урана и кислорода в уранил-ионе связаны двойными ковалентными связями. В экваториальной плоскости уранил-ион в структурах минералов и неорганических соединений урана может координироваться четырьмя, пятью или шестью лигандами (рис. 2). В большинстве природных соединений в экваториальной плоскости располагается кислород или гидроксил-ион, однако также известны минералы с фтором (шрекингерит, $[\text{NaCa}_3][(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_3\text{F}](\text{H}_2\text{O})_{10}$ (Mereiter, 1986) и хлором (ураноклит, $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (Kampf et al., 2021). Координационный полиэдр урана представляет собой тетрагональную, пентагональную или гексагональную дипирамиду.

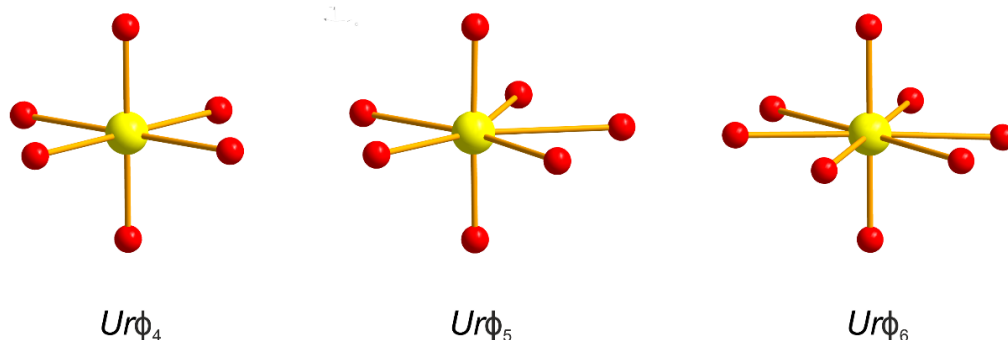


Рис. 2. Типы координации шестивалентного урана в структурах минералов и неорганических соединений.

Атомы кислорода уранил-иона почти полностью валентно насыщены (Кривовичев и др., 2006), они могут участвовать в образовании сравнительно слабых связей с катионами и водородных связей. Кислороды в экваториальной плоскости валентно не насыщены. Через кислороды экваториальных вершин полиэдры урана объединяются друг с другом и с другими полиэдрами высокозарядных катионов.

В большинстве уранил силикатов гетерополиэдрические комплексы образуют каркасные структуры. Эта особенность обуславливается способностью силикатных тетраэдров к полимеризации с образование островных, цепочечных и слоистых комплексов (Krivovichev et al., 2013). В структурах природных уранил силикатов, основанных на слоистых комплексах, прослеживается взаимосвязь между характером полимеризации координационных полиэдров и величиной соотношения U:Si. Чем выше соотношение U:Si, тем выше степень полимеризации силикатных тетраэдров. В силикатах уранила с соотношением U:Si = 1:1 и 2:1 тетраэдры SiO₄ не связаны между собой, в силикатах с U:Si = 1:3 тетраэдры соединяются в кремнекислородные цепочки, в минералах с U:Si = 1:4 кремнекислородные тетраэдры образуют слои. Увеличение отношения U:Si также соответствует изменению способа объединения полиэдров урана и кремния, от реберного к вершинному.

Рассмотрим подробнее типы гетерополиэдрических комплексов в структурах природных и синтетических уранил силикатов. Все известные соединения разделим по размерности силикатных комплексов на островные, цепочечные и слоистые.

Островные комплексы в структурах соединений представлены группами [SiO₄]⁴⁻, [Si₂O₇]⁶⁻, [Si₄O₁₂]⁸⁻, [Si₄O₁₃]¹⁰⁻, одна структура может содержать несколько типов силикатных блоков (табл. 1).

Таблица 1. Силикаты уранила с островными кремнекислородными комплексами.

Тип комплекса	Формула соединения	Пр. группа	a, Å / α, °	b, Å / β, °	c, Å / γ, °	Ссылка
[SiO ₄] ⁴⁻	α-уранофан, Ca[(UO ₂) ₂ (SiO ₃ OH)] ₂ (H ₂ O) ₅	P2 ₁	15.909	7.002 / 97.27	6.665	Plasil, 2018
	β-уранофан, Ca[(UO ₂) ₂ (SiO ₃ OH)] ₂ (H ₂ O) ₅	P2 ₁ /a	13.966	15.443 / 91.38	6.632	Plasil, 2018
	Казолит, Pb[(UO ₂)(SiO ₄)](H ₂ O)	P2 ₁ /c	6.70	6.93 / 105.00	13.28	Plasil et al, 2010
	Болтвудит, K[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ (H ₂ O) _{1.5}	P2 ₁ /m	7.077	7.060 / 104.98	6.648	Burns, 1998
	Натроболтвудит, Na[(UO ₂)(SiO ₃ OH)](H ₂ O)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	27.40	7.02	6.65	Burns, 1998

Тип комплекса	Формула соединения	Пр. группа	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	Ссылка	
[SiO ₄] ⁴⁻	Складовскит, Mg[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ (H ₂ O) ₆	<i>C2/m</i>	17.382	7.047 / 105.88	6.610	Burns, 1998	
	Купроскладовскит, Cu[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ (H ₂ O) ₆	<i>P-1</i>	7.052 / 109.23	9.267 / 89.84	6.655 / 110.01	Burns, 1998	
	Урсинит, Co[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ (H ₂ O) ₆	<i>Cmca</i>	7.04	17.55	12.73	Kabatko et al., 2006	
	Свамбоит, Nd _{0.333} [(UO ₂)(SiO ₃ OH)](H ₂ O) _{2.41}	<i>P2₁/a</i>	6.65	6.98 / 102.59	8.80	Plasil et al., 2018	
	Соддит, [(UO ₂) ₂ (SiO ₄)](H ₂ O) ₂	<i>Fddd</i>	8.334	11.212	18.668	Colmenero et al., 2017	
	Na ₂ [(UO ₂) ₂ (SiO ₄)F ₂]	<i>I4₁/amd</i>	6.975	6.975	18.31	Blaton et al., 1999	
[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	Na ₆ [(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂]	<i>C2/m</i>	22.323	7.463 / 99.377	5.777	Li et al., 2019	
	[Na ₃ K ₃][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂](H ₂ O) ₂	<i>P-1</i>	5.798 / 103.59	7.588 / 102.88	12.807 / 90.06	Chen et al., 2016	
	[Na ₃ Rb ₃][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂]	<i>P-1</i>	5.799 / 78.265	7.575 / 79.14	12.937 / 89.94	Chen et al., 2016	
	[K ₃ Cs ₄ F][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂]	<i>Cmc2₁</i>	7.809	22.282	14.086	Lee et al., 2009	
	[NaRb ₆ F][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂]	<i>Pnmm</i>	11.143	13.515	7.887	Lee et al., 2009	
	[NaK ₆ F][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂]	<i>Pnmm</i>	11.082	13.115	7.842	Morrison et al., 2016	
	[KK ₆ Cl][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂]	<i>Pnmm</i>	11.083	13.585	7.869	Morrison et al., 2016	
	[Cs ₂ Cs ₅ F][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂]	<i>P2₁/n</i>	7.556	9.864 / 91.71	18.554	Morrison et al., 2016	
	[K ₂ Ca ₄][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂]	<i>P-1</i>	6.635 / 98.32	6.679 / 93.62	9.699 / 112.31	Liu et al., 2015	
	[K ₄ Na ₂][(UO ₂) ₃ (Si ₂ O ₇) ₂](H ₂ O) ₃	<i>C2/m</i>	13.154	15.159 / 104.64	5.824	Liu et al., 2018	
	[K ₈ K ₅ F][U ₆ (Si ₈ O ₄₀)]	<i>P2₁2₁2₁</i>	11.803	13.698	26.679	Morrison et al., 2016	
	[Si ₄ O ₁₂] ⁸⁻	Cs ₂ [USiO ₆]	<i>Immm</i>	8.581	13.001	13.881	Read et al., 2015
		Rb ₂ [USiO ₆]	<i>Immm</i>	8.492	12.668	13.508	Read et al., 2015
Rb ₂ [(UO ₂)(Si ₂ O ₆)](H ₂ O)		<i>P2₁/n</i>	7.699	20.97 / 97.92	12.05	Huang et al., 2002	
[RbNa][(UO ₂)(Si ₂ O ₆)](H ₂ O)		<i>P-1</i>	7.367 / 78.02	7.869 / 75.01	8.177 / 83.74	Wang et al., 2002	
[K ₄ Ca][U(Si ₂ O ₇) ₂]		<i>P-1</i>	6.635 / 98.32	6.679 / 93.62	9.699 / 112.31	Liu et al., 2015	
[K ₈ K ₅ F][U ₆ (Si ₈ O ₄₀)]		<i>P2₁2₁2₁</i>	11.803	13.698	26.679	Morrison et al., 2016	
[Si ₄ O ₁₂] ⁸⁻	[Cs ₉ Cs ₆ Cl][(UO ₂) ₇ (Si ₆ O ₁₇) ₂ (Si ₄ O ₁₂)]	<i>P-1</i>	7.350 / 89.29	15.332 / 89.99	17.255 / 76.45	Morrison et al., 2016	
[Si ₄ O ₁₂ (OH)] ⁹⁻	K ₅ [(UO ₂) ₂ (Si ₄ O ₁₂ (OH))]	<i>Pbcm</i>	13.127	12.264	22.233	Chen et al., 2005	

Наиболее распространенным структурным комплексом в природных силикатах уранила является слой с уранофановой топологией (рис 3а). Впервые такой слой был обнаружен в структуре α -уранофана, $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_5$, в 1853 году (Websky et al., 1853). Слой образован объединением уранил силикатных цепочек через свободные вершины тетраэдров SiO_4 . В 1935 году описан β -полиморф (Nováček et al., 1935). Отличить два минерала смогли с помощью их оптических свойств. Различие в структурах минералов заключается в ориентации свободных вершин силикатных тетраэдров относительно плоскости слоя.

Существует несколько геометрических изомеров уранофанового слоя (Burns et al., 1999). Из четырех вершин тетраэдров SiO_4 три поделены с полиэдрами урана, тогда как одна является неподделенной и может быть обращена либо вверх, либо вниз по отношению к плоскости слоя. В кристаллохимии для обозначения ориентации свободных вершин тетраэдров приняты обозначения типа **u** и **d** (up and down) (Кривовичев и др., 2006). Минералы, структуры которых построены на основе изомеров уранофанового слоя, принадлежат к уранофановой группе. Представителями группы являются α - и β -уранофан, казолит, $\text{Pb}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)](\text{H}_2\text{O})$ (Schoep, 1921), болтвудит, $\text{K}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (Frondel et al., 1956), натроболтвудит $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})$ (Chernikov et al., 1975), склодовскит, $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (Schoep, 1924), купросклодовскит, $\text{Cu}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (Vaes, 1933), урсинит, $\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (Deliens et al., 1983), и свамбоит, $\text{Nd}_{0.333}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_{2.41}$ (Deliens et al., 1981) (табл. 1).

В стереохимии выделяют геометрические и топологические изомеры (Moore, 1975). Геометрические изомеры – структуры, имеющие общую глобальную топологию, но различающиеся локальными топологическими параметрами. Топологические изомеры – структурные комплексы, имеющие одинаковый химический состав, но разную топологическую структуру. Для описания структурных комплексов соединений уранила широко используется теория графов (Кривовичев и др., 2006). В терминах теории графов топологические изомеры – это структуры с одинаковым химическим составом и разными графами.

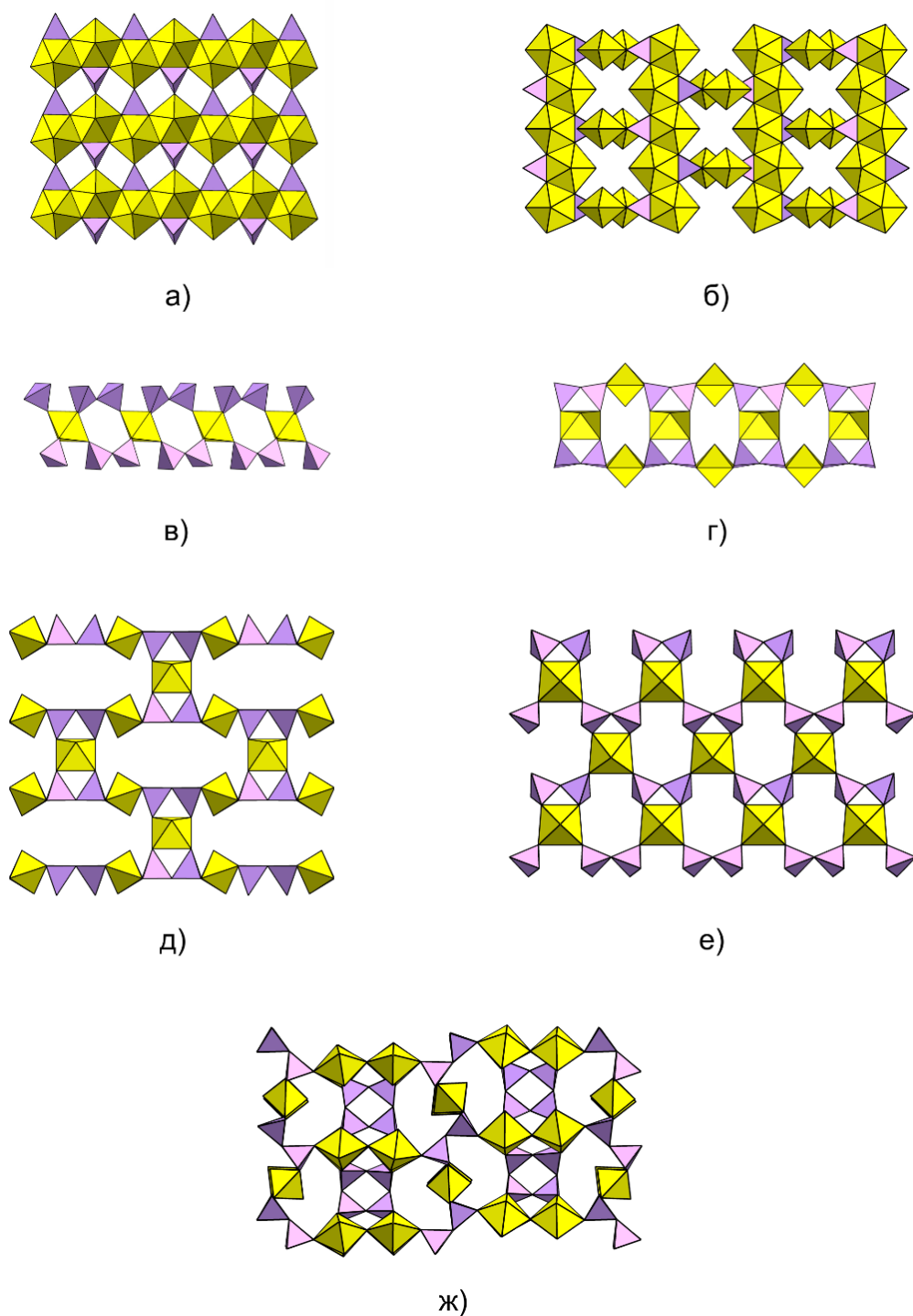


Рис. 3. Гетерополиэдрические комплексы с группами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, описанные в структурах: уранофана (а), соддиита (б), $[\text{K}_2\text{Ca}_4][(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ (в), $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ (г), $[\text{K}_4\text{Na}_2][(\text{UO}_2)_3(\text{T}_2\text{O}_7)_2](\text{H}_2\text{O})_3$ ($T = \text{Si}, \text{Ge}$) (д), $[\text{NaRb}_6\text{F}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ (е), $[\text{K}_8\text{K}_5\text{F}][\text{U}_6(\text{Si}_8\text{O}_{40})]$ (ж).

В структуре минерала соддиита, $[(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$, кремнекислородный комплекс представлен изолированными тетраэдрами SiO_4 . Минерал был впервые описан в 1922 году (Schoer, 1922). Структура минерала представляет собой каркас (рис. 3б), образованный уранил силикатными цепочками, подобным цепочкам в α -уранофане,

направленными вдоль осей *a* и *b*. Геометрический изомер такого каркаса наблюдается в структуре $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2]$ (Blaton et al., 1999). В кристаллической структуре соединения атом фтора входит в координацию уранил-иона с образованием пентагональных дипирамид UrO_4F .

На сегодняшний день известен один уранил силикат с цепочечной структурой – $[\text{K}_2\text{Ca}_4][(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ (Liu et al., 2015). На рисунке 3в представлена цепочка, образованная объединением урановых полиэдров с дигруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ по вершинам. В работе С.В. Кривовичева и П.К. Бернса для соединений шестивалентного урана с соотношением $\text{UO}_n:\text{TO}_4 = 1:2$ ($T = \text{Si}, \text{Se}, \text{Mo}, \text{Cr}$ и др.) выделены два типа цепочек – цепочки с $\text{Ur}\phi_6$ и $\text{Ur}\phi_4$ с объединением тетраэдров TO_4 через вершины (Burns et al., 2007).

Одними из представителей уранил силикатов со слоистой структурой являются соединения $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ (Li et al., 2019), $[\text{Na}_3\text{K}_3][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2](\text{H}_2\text{O})_2$ и $[\text{Na}_3\text{Rb}_3][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ (Chen et al., 2016) (табл. 1). Слоистый характер структур уранил силикатов свойственен минералам (Krivovichev et al., 2013), в синтетических соединениях он встречается редко. Соединения построены на основе одного типа слоя. Слой, представленный на рисунке 3г, образован объединением тетрагональных дипирамид урана и групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ через вершины. Катионы в структурах соединений располагаются как в межслоевом пространстве, так и полостях слоев.

Группой Е.В. Алексеева получено соединение $[\text{K}_4\text{Na}_2][(\text{UO}_2)_3(\text{T}_2\text{O}_7)_2](\text{H}_2\text{O})_3$ ($T = \text{Si}, \text{Ge}$) (Liu et al., 2018). Структура соединения построена на основании каркаса, изображенного на рисунке 3д. Авторами предложено анализировать структуры силикатов и германатов уранила, используя концепцию вторичных строительных блоков (SBUs), в своих работах они систематизируют известные соединения на основе выделения отдельных группировок атомов урана и кремния (германия) (Liu et al., 2018, Liu et al., 2019).

Структуры соединений с общей формулой $[\text{A}_k\text{B}_n\text{X}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ ($A = \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}$; $B = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$; $X = \text{F}, \text{Cl}$; $k = 1-6$; $n = 1-6$) (табл. 1) представляют собой каркас, образованный из топологически эквивалентных уранил силикатных слоев $[(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ (рис. 3е), связанных между собой полиэдрами урана. В слое две вершины уранового полиэдра UrO_4 соединяются с вершинами групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, а две другие с вершинами кремнекислородных тетраэдров из двух разных групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. В каналах каркаса располагаются атомы щелочных катионов, а также хлора и фтора.

Особенность соединения $[\text{K}_8\text{K}_5\text{F}][\text{U}_6(\text{Si}_8\text{O}_{40})]$ заключается в том, что его структуру можно описать, как объединение двух разных слоев, встреченных ранее в структурах других соединений (рис. 3ж). Слой $[\text{K}_8(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ образован

объединением урановых полиэдров с группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Подобные слои описаны в структуре соединения $[\text{Na}_9\text{F}_2][(\text{U}^{5+}\text{O}_2)(\text{U}^{6+}\text{O}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ (Chang et al, 2013). Второй слой – $\{(\text{K}_5\text{F})[(\text{UO}_2)_2\text{O}]_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\}$ можно описать как объединение десятичленных колец, состоящих из четырех полиэдров урана и шести полиэдров кремния. Структура уранил силикатного слоя близка к структуре соединения $\text{Cs}_2[\text{USiO}_6]$ (рис. 4а).

Кристаллические структуры двух силикатов $\text{Cs}_2[\text{USiO}_6]$ и $\text{Rb}_2[\text{USiO}_6]$, описанных в работе группы (Read et al., 2015), состоит из десятичленных колец, образованных объединением полиэдров UO_4 и групп $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ (рис. 4а). Данные соединения являются ориентационными изомерами $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]$ и $\text{RbNa}[(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]$, описанных в 2005 году американскими исследователями (Huang et al., 2002; Wang et al., 2002).

Два типа силикатных комплексов встречаются в структуре $[\text{Cs}_9\text{Cs}_6\text{Cl}][(\text{UO}_2)_7(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})]$ (Morrison et al., 2016). Цепочки $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ и комплексы $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ соединяются с полиэдрами урана в каркас, который можно описать как сочленение 9-ти, 10-ти и 12-тичленных колец (рис. 4б). В каналах больших колец располагаются атомы цезия и фтора, а в двух других атомы цезия.

В структуре $\text{K}_4\text{Ca}[\text{U}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ четыре тетраэдра SiO_4 делят две вершины друг с другом с образованием комплекса $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, а две другие с вершинами урановых полиэдров (Liu et al., 2015). Структура соединения представляет собой усложненную структуру минералов группы отенита, $M_x[\text{UO}_2(\text{TO}_4)](\text{H}_2\text{O})_m$ ($T = \text{P, As}$; $M = \text{Na, K}$ и др.), тетраэдры TO_4 в данном соединении представлены группами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, вследствие чего структура имеет не слоистое строение, а каркасное (рис. 4в).

Другой характер связи кремнекислородных тетраэдров наблюдается в структуре $\text{K}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH}))]$ (Chen et al., 2005). Островной комплекс здесь образует цепочка из четырех тетраэдров $[\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})]^{9-}$. В структуре три свободных вершины кремнекислородного тетраэдра связаны с полиэдрами урана с образованием микропористого каркаса, изображенного на рисунке 4г. Каналы каркаса образованы девятичленными кольцами, состоящими из полиэдров урана и кремния.

Цепочечные комплексы в структурах уранил силикатов представлены группами $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, $[\text{Si}_5\text{O}_{13}]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$, $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ и $[\text{Si}_{10}\text{O}_{30}]^{20-}$.

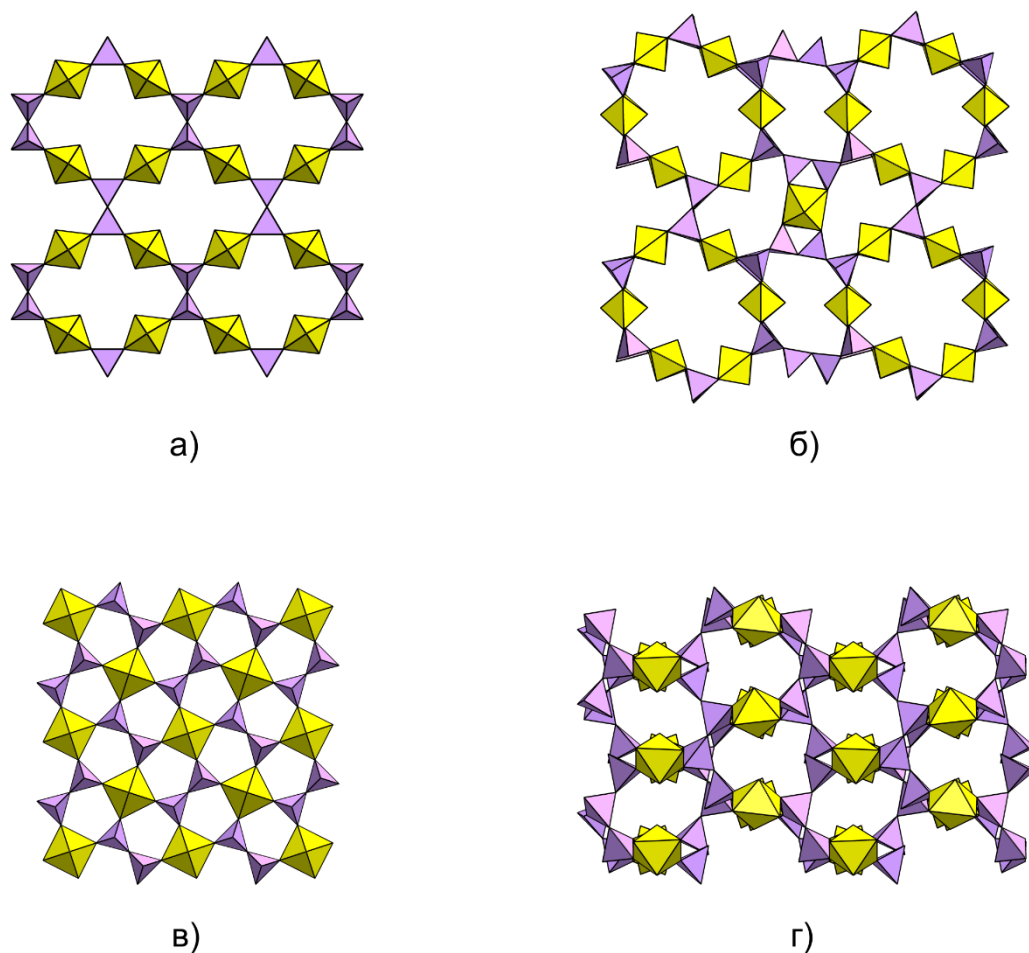


Рис. 4. Гетерополиэдрические комплексы, описанные в структурах: $A_2[USiO_6]$ ($A = Cs, Rb$) (а), $[Cs_9Cs_6Cl][[(UO_2)_7(Si_6O_{17})_2(Si_4O_{12})]]$ (б), $K_4Ca[U(Si_2O_7)_2]$ (в), $K_5[(UO_2)_2(Si_4O_{12}(OH))]$ (г).

В соединениях $K_2[(UO_2)Si_2O_6]$ (Li et al., 2018), $Rb_2[(UO_2)(Si_2O_6)]$ (Morrison et al., 2017) и $\alpha\text{-}Cs_2[(UO_2)(Si_2O_6)]$ (Chen et al., 2005) (табл. 2) присутствуют гофрированные силикатные цепочки $[Si_2O_6]^{4-}$. В структуре каждая свободная вершина тетраэдра SiO_4 цепочки связана с вершиной уранового полиэдра UO_4 , с образованием микропористого каркаса (рис. 5а).

$\beta\text{-}Cs_2[(UO_2)(Si_2O_6)]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (Morrison et al., 2017) и по своей структуре подобен соединению $Cs_2[USiO_6]$, описанному ранее (Read et al., 2015). Структура соединения представляет собой каркас, образованный цепочками $[Si_2O_6]^{4-}$ и полиэдрами урана (рис. 5б). Основным различием между α - и β - $Cs_2[(UO_2)(Si_2O_6)]$ является морфология силикатных цепочек. Аналогичный полиморфизм наблюдается в паре β -кварц – β -тридимит (Wright et al., 1981): при $870^\circ C$ β -кварц превращается в β -тридимит. Полиморфизм в этих системах обусловлен методами низко- и высокотемпературного синтеза.

Таблица 2. Уранил силикаты с цепочечными кремнекислородными комплексами.

Тип комплекса	Формула соединения	Пр. группа	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	Ссылка
[Si ₂ O ₆] ⁴⁻	K ₂ [(UO ₂)Si ₂ O ₆]	<i>C2/c</i>	21.695	14.416 / 136.71	16.073	Li et al., 2018
	Ba[(UO ₂)(Si ₂ O ₆)]	<i>Cmcm</i>	5.703	16.464	7.496	Plasier et al., 1995
	α-Cs ₂ [(UO ₂)(Si ₂ O ₆)]	<i>Ibca</i>	15.137	15.295	16.401	Chen et al., 2005
	Rb ₂ [(UO ₂)(Si ₂ O ₆)](H ₂ O) _{0.5}	<i>Pbca</i>	14.627	15.145	16.645	Huang et al., 2002
	Cs ₂ [(UO ₂)(Si ₂ O ₆)](H ₂ O) _{0.5}	<i>Pbca</i>	15.047	15.427	16.732	Huang et al., 2002
	Rb ₂ [(UO ₂)Si ₂ O ₆]	<i>I2/a</i>	14.993	14.803 / 90.72	16.238	Morrison et al., 2017
[Si ₄ O ₁₀] ⁴⁻	β-Cs ₂ [(UO ₂)(Si ₂ O ₆)]	<i>C2</i>	12.136	10.043 / 95.85	7.789	Morrison et al., 2017
	[Cs ₃ F][(UO ₂)(Si ₄ O ₁₀)]	<i>Imma</i>	15.476	7.815	12.756	Morrison et al., 2016
	Na ₂ [(UO ₂)(Si ₄ O ₁₀)](H ₂ O) _{0.5}	<i>I4/mcm</i>	18.033	18.033	7.775	Liu et al., 2016
[Si ₅ O ₁₃] ⁶⁻	Cs ₂ [(UO ₂)(Si ₄ O ₁₀)]	<i>Cmca</i>	7.72	19.87	24.02	Liu et al., 2016
	Rb ₂ [(UO ₂)(Si ₄ O ₁₀)]	<i>P2₁/c</i>	10.348	23.730 / 110.48	7.628	Liu et al., 2016
	Хейвинит, Ca[(UO ₂) ₂ (Si ₅ O ₁₂)(OH) ₂](H ₂ O) ₆	<i>Pbcn</i>	18.30	14.23	17.92	Plasil et al., 2013
[Si ₆ O ₁₇] ¹⁰⁻	[Cs ₂ Cs ₅ F][(UO ₂) ₂ (Si ₆ O ₁₇)]	<i>P2₁2₁2</i>	10.374	19.280	7.180	Morrison et al., 2016
	[Cs ₉ Cs ₆ Cl][(UO ₂) ₇ (Si ₆ O ₁₇) ₂ (Si ₄ O ₁₂)]	<i>P-1</i>	7.350 / 89.29	15.332 / 89.99	17.255 / 76.45	Morrison et al., 2016
[Si ₈ O ₂₀] ⁸⁻	Rb ₄ [(UO ₂)(Si ₈ O ₂₀)]	<i>P-1</i>	6.844 / 72.79	8.314 / 88.74	11.273 / 77.95	Huang et al., 2002
	[Si ₁₀ O ₃₀] ²⁰⁻	K ₁₄ [(UO ₂) ₃ Si ₁₀ O ₃₀]	<i>P2₁/c</i>	12.902	11.125 / 90.80	13.952

Соединение Ba[(UO₂)(Si₂O₆)] является слоистым силикатом уранила (Plasier et al, 1995). Слои, изображенные на рисунке 5в, образованы цепочками [Si₂O₆]⁴⁻ и полиэдрами U₂O₄. Подобные слои наблюдаются в структуре минерала харадаита, Sr[V⁴⁺(Si₂O₇)] (Basso et al., 1995).

В структурах Cs₂[(UO₂)(Si₂O₆)](H₂O)_{0.5} и Rb₂[(UO₂)(Si₂O₆)](H₂O)_{0.5} (Huang et al., 2002) представлен еще один вид цепочек [Si₂O₆]⁴⁻, изображенный на рисунке 5г. Такие цепочки соединяются с полиэдрами урана и образуют микропористый каркас, подобный каркасу в соединении Cs₂[USiO₆] (Read et al., 2015).

В работе китайских ученых было описано три силиката уранила с комплексом [Si₄O₁₀]⁴⁻. Соединения с общей формулой A₂[(UO₂)(Si₄O₁₀)] (A = Na, Rb, Cs) имеют разную структуру (Liu et al., 2016). Рубидиевая и цезиевая фаза образуют топологические эквивалентные каркасы, кремнекислородными цепочками [Si₄O₁₀]⁴⁻, объединенными с

урановыми полиэдрами (рис. 5д). Такие цепочки впервые встречены в структурах уранил силикатов. Соединение $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (Liu et al., 2016) построено на основе трубчатых цепочек $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. Структура цепочки представляет собой восьмичленные кольца из кремнекислородных тетраэдров, вершины которых попеременно ориентированы вверх и вниз относительно плоскости кольца (рис. 5ж). Такие цепочки соединяются с полиэдрами урана и образуют микропористый каркас.

В структуре соединения $[\text{Cs}_3\text{F}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (рис. 5е) (Morrison et al., 2016) кремнекислородные тетраэдры формируют цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. Цепочки связаны с урановыми полиэдрами UrO_4 с образованием 12-членных уранил силикатных колец, в каналах которых располагаются атомы цезия и фтора.

Минерал хейвиит, $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{12})(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_6$, впервые был описан в 1959 году (McBurney et al., 1959) и с тех пор его структура уточнялась несколько раз в связи с проблемой определения пространственной группы (Plasil et al., 2013). Минерал относится к группе слоистых силикатов. Слои образованы объединением двух типов цепочек – уранил силикатных и силикатных (рис. 6а). Уранил силикатные цепочки подобны цепочкам в уранофане. Свободные вершины тетраэдров силикатных цепочек ориентированы вверх и вниз относительно плоскости слоя.

Двойные цепочки $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ часто встречаются в структурах минералов (Liebau, 1985). Среди уранил силикатов такие цепочки обнаружены в структурах $[\text{Cs}_2\text{Cs}_5\text{F}][(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_6\text{O}_{17})]$ и $[\text{Cs}_9\text{Cs}_6\text{Cl}][(\text{UO}_2)_7(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})]$ (Morrison et al., 2016). Цепочки объединяются с полиэдрами урана с образованием каркасной структуры, представленной на рисунке 6б.

Соединение $\text{K}_{14}[(\text{UO}_2)_3\text{Si}_{10}\text{O}_{30}]$ (Li et al., 2018) построено на основе разветвленных цепочек $[\text{Si}_{10}\text{O}_{30}]^{20-}$, которые соединены друг с другом через дипирамиды урана UrO_4 (рис. 6в). Силикатная цепочка состоит из основного фрагмента $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, каждый из которых инкрустирован группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ с образованием зигзагообразных цепочек.

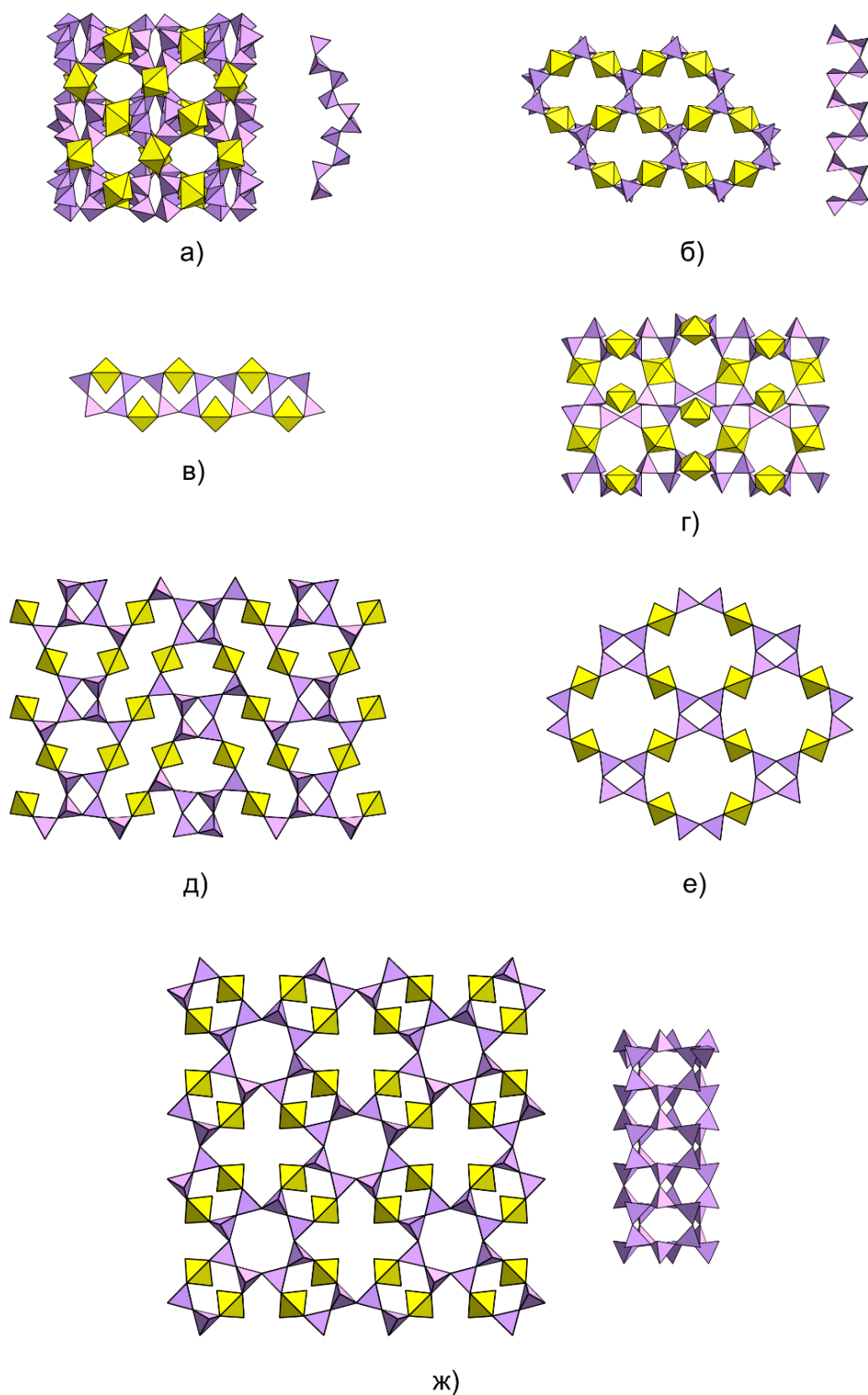


Рис. 5. Гетерополиэдрические комплексы, описанные в структурах: $K_2[(UO_2)(Si_2O_6)]$ (а), β - $Cs_2[(UO_2)(Si_2O_6)]$ (б), $Ba[(UO_2)(Si_2O_6)]$ (в), $Cs_2[(UO_2)(Si_2O_6)](H_2O)_{0.5}$ (г) $A_2[(UO_2)(Si_4O_{10})]$ ($A = Rb, Cs$) (д), $[Cs_3F][(UO_2)(Si_4O_{10})]$ (е), $Na_2[(UO_2)(Si_4O_{10})]$ (ж).

Кристаллическая структура соединения $\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{20})]$ (рис. 6г) (Huang et al., 2002) состоит из соединенных между собой тетрагональных дипирамид UO_4 и разветвленных двойных силикатных цепочек, образующих трехмерный каркас с шестичленными каналами. Разветвленная цепочечная структура в данном соединении аналогична структуре, обнаруженной в минерале литидионите, $\text{NaKCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ (Pozas et al, 1975).

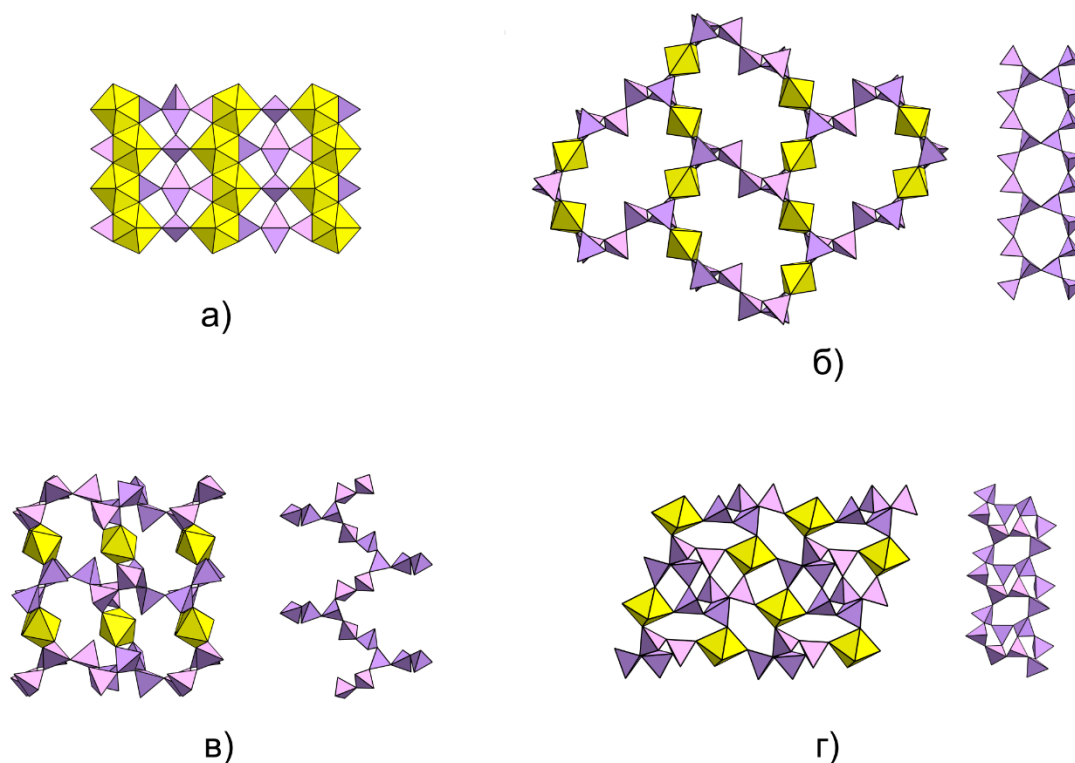


Рис. 6. Гетерополиэдрические комплексы в структурах: хейвиита (а), $[\text{Cs}_2\text{Cs}_5\text{F}][(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_6\text{O}_{17})]$ (б), $\text{K}_{14}[(\text{UO}_2)_3\text{Si}_{10}\text{O}_{30}]$ (в), $\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{20})]$ (г).

Слоистый комплекс $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ представлен в структурах двух полиморфов α - и β - $\text{K}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (Liu et al., 2016; Li et al., 2019). Кристаллические структуры соединений представляет собой каркас (рис. 7а,б), образованный объединением силикатных слоев и полиэдров урана. Кремнекислородные тетраэдры объединяются по вершинам в четырехчленные кольца. Кольца связываются в слои с разной морфологией.

Фаза $\text{KNa}_3[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})](\text{H}_2\text{O})_4$ была получена в 2000 году в результате эксперимента по гидратации боросиликатного стекла, содержащего актиниды, при 200°C (Burns et al., 2000). Позже, в 2001 и 2002 годах, исследователями получены соединения $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})](\text{H}_2\text{O})_{2.1}$ (Wang et al., 2002) и $\text{Na}_4[(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (Li et al., 2001), построенные на аналогичном уранил силикатном каркасе. Каркас образован объединением слоев $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ и тетрагональных дипирамид урана. В структуре

соединений слоистый комплекс состоит из четырех и восьмичленных колец, в которые объединяются тетраэдры SiO_4 через вершины (рис. 7в). Подобные слои описаны в структуре минерала апофиллита, $\text{KCa}_4[(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{F},\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_8$ (Liebau, 1985). Слои объединяются в каркас через свободные вершины силикатных тетраэдров, поделенные с экваториальными вершинами тетрагональных дипирамид урана (рис. 7в).

Таблица 3. Уранил силикаты с слоистыми комплексами.

Тип комплекса	Формула соединения	Пр. группа	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	Ссылка
[Si ₄ O ₁₀] ⁴⁻	$\text{KNa}_3[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2](\text{H}_2\text{O})_4$	<i>C2</i>	12.782	13.654 / 119.24	8.268	Burns et al., 2000
	$\alpha\text{-K}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	<i>P2₁/n</i>	8.297	7.7403 / 104.83	8.7906	Liu et al., 2016
	$\beta\text{-K}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$	<i>C2/c</i>	17.933	6.793 / 125.52	11.744	Li et al., 2019
	$\text{Na}_4[(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2](\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P2₁/n</i>	7.048	11.413 / 90.56	12.027	Li et al., 2001
	$\text{Na}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})](\text{H}_2\text{O})_{2.1}$	<i>C2/m</i>	12.772	13.614 / 119.26	8.247	Wang et al., 2002
[Si ₅ O ₁₃] ⁶⁻	Уиксит, $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_4$	<i>C2/m</i>	14.19	14.22	9.63	Plasil et al., 2012
	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_5\text{O}_{13}]$	<i>C222</i>	7.118	17.949	7.057	Babo et al, 2013
[Si ₈ O ₁₉] ⁶⁻	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_8\text{O}_{19}]$	<i>Pnma</i>	14.196	14.627	23.054	Babo et al, 2013
[Si ₈ O ₂₀] ⁸⁻	$\text{K}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{20})](\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P2₁</i>	14.179	14.179	14.965	Li et al., 2019
[Si ₁₀ O ₂₂] ⁴⁻	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_{10}\text{O}_{22}]$	<i>P2₁/c</i>	12.251	8.052 / 90.01	23.380	Liu et al., 2011

Структура минерала уиксита, $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_4$ (Fejfarová et al., 2012), содержит цепочки, аналогичные отмеченным в структуре хейвиита (Plášil et al., 2013) (рис. 5а). Такие цепочки соединяются через свободные вершины силикатных тетраэдров в слои, изображенные на рисунке 7г. Слои соединяются через пентагональные дипирамиды UrO_5 в каркас. Также известен безводный аналог минерала уиксит, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_5\text{O}_{13})]$ (Babo et al, 2013).

В структуре $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{19})]$ слои $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$ (рис. 8а), объединяясь через вершины силикатных тетраэдров образуют двойной слой $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$. Подобные слои наблюдаются в минерале уиксит. Двойные слои объединены цепочками урановых полиэдров, соединенных по ребрам, в каркас, изображенный на рисунке 8а (Babo et al., 2013).

Структура соединения $K_4[(UO_2)_2(Si_8O_{20})](H_2O)_4$ (Li et al., 2019) представляет собой микропористый каркас, образованный слоями $[Si_8O_{20}]^{8-}$, связанных изолированными полиэдрами UO_4 . Слой $[Si_8O_{20}]^{8-}$ образован соединением четырех и восьмиугольные кольца кремнекислородных тетраэдров (рис. 8в).

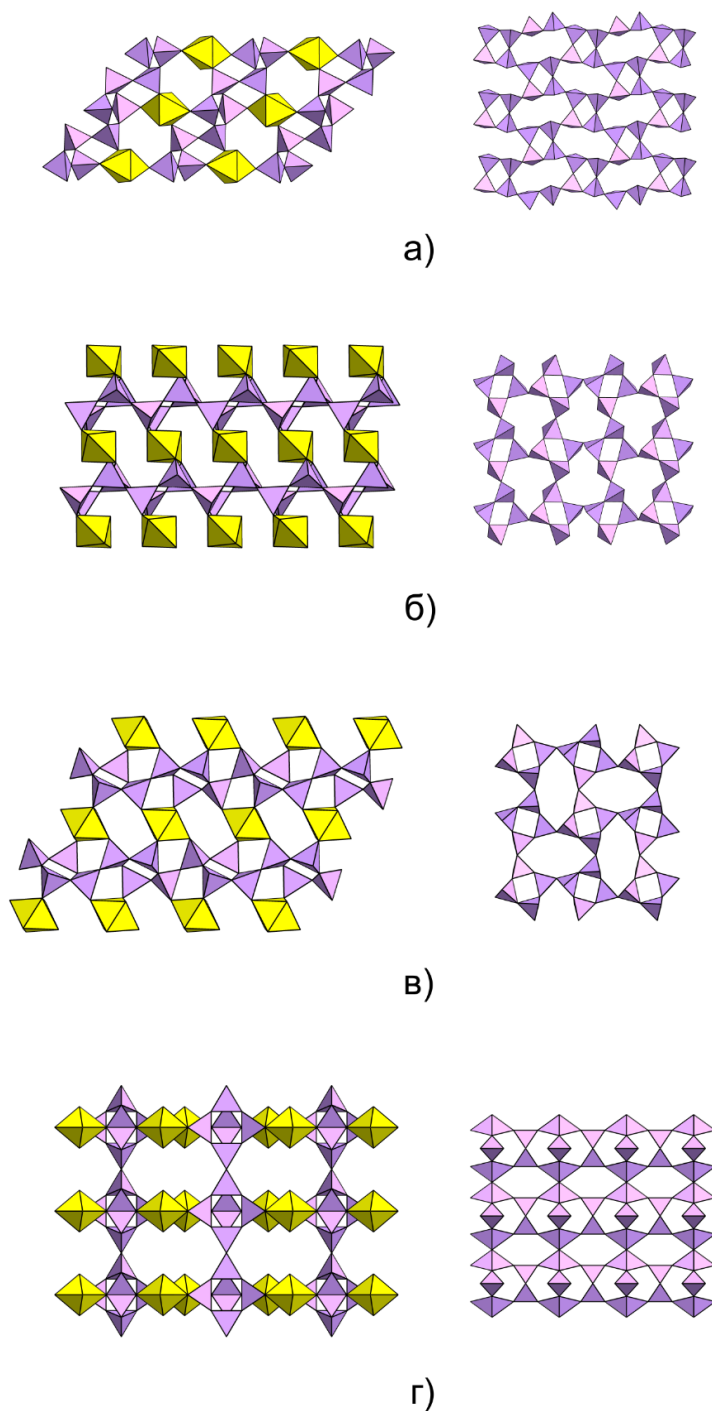


Рис. 7. Гетерополиэдрические комплексы в структурах α - $K_2[(UO_2)Si_4O_{10}]$ (а), β - $K_2[(UO_2)Si_4O_{10}]$ (б), $KNa_3[(UO_2)_2(Si_4O_{10})_2](H_2O)_4$ (в), уиксита (г).

Двойные силикатные слои $[\text{Si}_{10}\text{O}_{22}]^{4-}$ описаны в структуре соединения $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_{10}\text{O}_{22}]$ (Liu et al., 2011). Двойной слой образован соединением через свободные вершины силикатных тетраэдров двух слоев $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Микропористый каркас соединения образован объединением силикатных слоев с полиэдрами уранила (рис. 8б). В структуре наблюдается несколько типов каналов, в самых крупных – девятичленных, образованных полиэдрами урана и кремния, располагаются катионы Cs. Для соединений силикатов уранила это второй пример структуры с девятичленными каналами, после $\text{K}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH}))]$, описанного ранее.

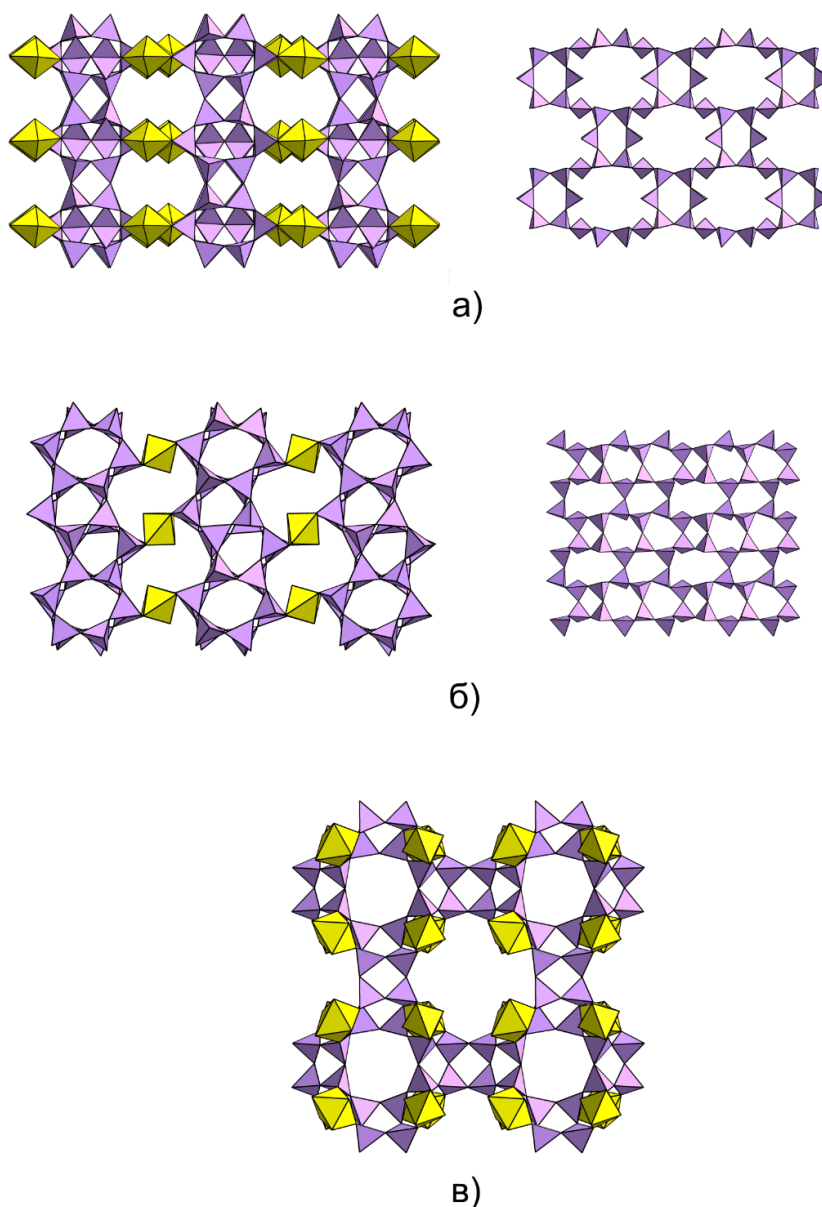


Рис. 8. Гетерополиэдрические комплексы в структурах $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_8\text{O}_{19}]$ (а), $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_{10}\text{O}_{22}]$ (б), $\text{K}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{20})](\text{H}_2\text{O})_4$ (в).

2. Методы синтеза и изучения силикатов уранила

Эксперименты по моделированию процессов окисления уранинита (Finch et al., 1992), а также изучение процессов, происходящих в зонах окисления урановых месторождений (Белова и др., 2003) позволили установить условия, необходимые для образования соединений уранила. К настоящему времени разработаны подходы к получению урановых соединений методами гидротермального (Li et al., 2018) и твердофазного синтеза (Babo et al., 2013), методом изотермического испарения (Mesbah et al., 2015) и методом кристаллизации из гелей (Locock et al., 2005). Большое внимание уделяется методу выращивания кристаллов с помощью флюса (Juillerat et al., 2019), позволяющему получать кристаллы сложных урансодержащих оксидов.

К основным методам получения силикатов урана относится гидротермальный синтез. Он широко используется для получения аналогов минералов. Исследователями разработан подход выращивания кристаллов уранофана, болтвудита, содиита и других урановых минералов при температуре 185°C и pH=7-12 (Vochten, 1997). Кроме аналогов минералов, в лабораторных условиях синтезировано несколько десятков новых соединений (Li et al., 2018; Liu et al., 2016; Chen et al., 2016). Эксперименты по синтезу силикатов уранила гидротермальным методом проводятся в двух диапазонах температур: 180-250°C (низкотемпературный гидротермальный синтез) и 500-750°C (высокотемпературный гидротермальный синтез). Методами гидротермального синтеза получены соединения $K_4[(UO_2)_2(Si_8O_{20})](H_2O)_4$ (Li et al., 2019), $K_5[(UO_2)_2(Si_4O_{12}(OH))]$ (Chen et al., 2005), $Rb_2[(UO_2)Si_4O_{10}]$ (Liu et al., 2016), а также соединения со смешанной валентностью урана $[Na_9F_2][(U^{5+}O_2)(U^{6+}O_2)_2(Si_2O_7)_2]$ (Chang et al., 2013) и $Na_7[U^{4+}O_2(U^{5+}O)_2(U^{6+}O_2)(Si_4O_{16})]$ (Lee et al., 2010).

Более 20 новых уранил силикатов были получены при синтезах с использованием флюса (Li et al., 2018; Babo et al., 2013; Read et al., 2015). Флюс позволяет понизить температуру плавления компонентов системы. В качестве флюсов используют фториды, хлориды и бромиды щелочных металлов. Однокомпонентные флюсы чаще всего приводят к кристаллизации уже известных соединений, так флюсы RbF и CsF способствуют получению $Rb_2[USiO_6]$ и $Cs_2[USiO_6]$ (Read et al., 2015). Для получения новых соединений рост кристаллов при помощи флюса проводится в смешанных, чаще всего фторсодержащих флюсах. Фтор способствует лучшему растворению кремнезема в расплаве (Juillerat et al., 2019).

Методы синтеза

В данной работе для получения силикатов уранила использовались два основных метода – высокотемпературный синтез из расплава и гидротермальный синтез.

Эксперименты по получению силикатов шестивалентного урана методом высокотемпературного синтеза из расплава проводились в интервале температур 750-900°C. Синтез проводился в вакуумированных кварцевых ампулах. В систему добавляли флюсы RbCl, CsCl, KCl, NaCl.

Синтезы проводились в системе $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6\text{-CsCl/RbCl-SiO}_2$, с использованием реагентов, произведенных компанией Вектон. Во все синтезы добавляли 0.01г SiO_2 . Все реагенты измельчались до получения однородной порошковой смеси и засыпались в кварцевые трубки. Трубки перед запаиванием вакуумировались. Печь нагревалась до заданной температуры со скоростью 150°C/ч и поддерживала такую температуру в течении последующих 24 часов. Далее печь охлаждалась со скоростью 10°C/ч. В системе проведено 50 синтезов (рис. 9). По итогам работы все полученные соединения были исследованы методом монокристаллической дифракции для определения известных и выявления новых соединений. В процессе работы в данной системе получено более 10 новых уранил силикатов, 4 соединения представлены в настоящей работе.

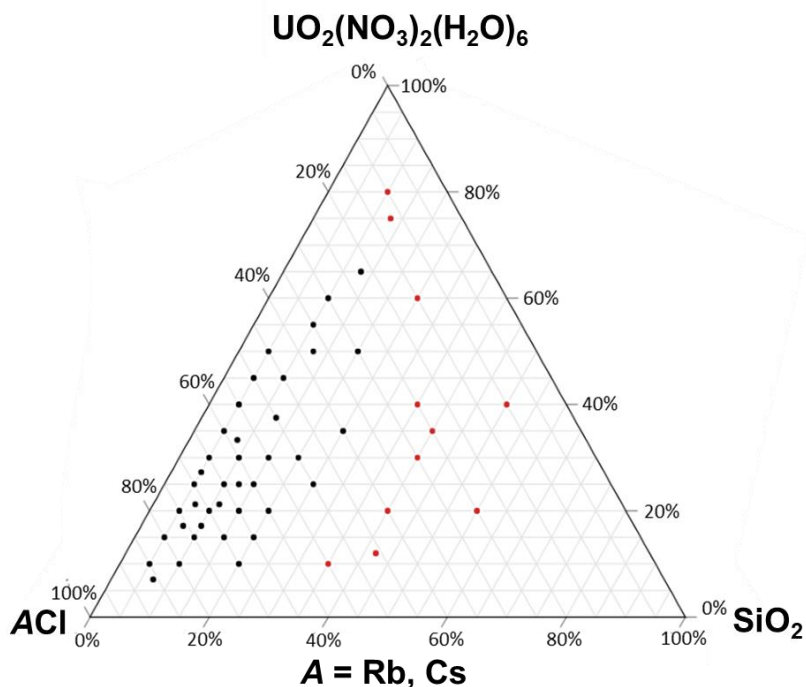


Рис. 9. Треугольная диаграмма исходных реагентов при проведении высокотемпературных синтезов из расплава. Черными точками показаны экспериментальные составы продуктивных синтезов, красными – составы синтезов, в результате которых образовались поликристаллические агрегаты, не пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Гидротермальные синтезы проводились в тефлоновых вкладышах, объемом 10 мл. Вкладыши помещались в стальные автоклавы. Заполняемость тефлонового вкладыша дистиллированной водой составляет 10 - 20%. Эксперименты проводились в системе $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{-CsCl/RbCl-SiO}_2$, с использованием реагентов компании Вектон. Синтез кристаллов проводился при температуре 200-220°C в течении 7 дней.

В системе проведено 27 синтезов (рис. 10). В ходе эксперимента определены наилучшие соотношения реагентов для получения силикатов уранила, получено несколько известных соединений силикатов и нитратов уранила, а также новые соединения, описываемые в разделе 3.

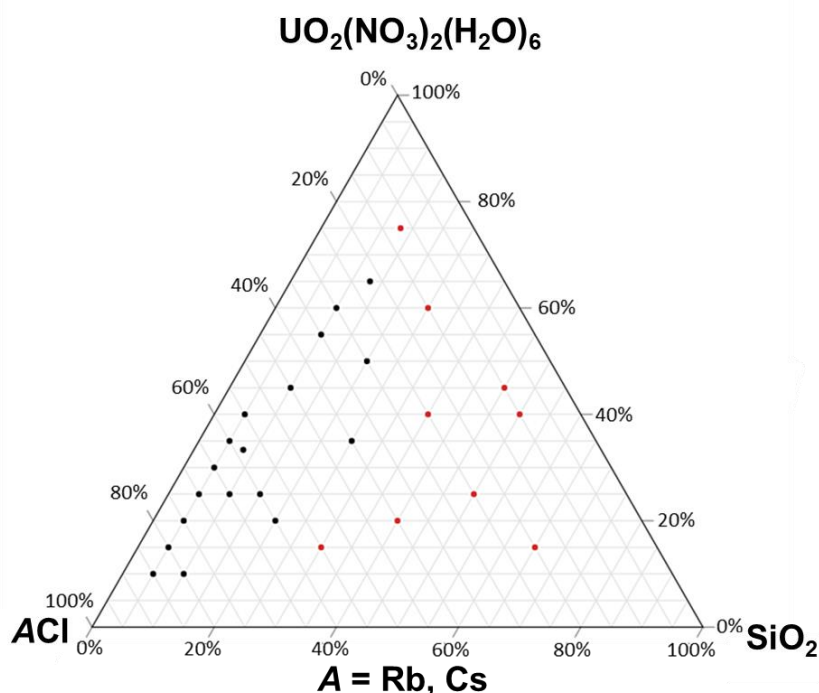


Рис. 10. Треугольная диаграмма исходных реагентов при проведении гидротермальных синтезов. Черными точками показаны экспериментальные составы продуктивных синтезов, красными – составы синтезов, в результате которых образовались поликристаллические агрегаты, не пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Методы исследования

Полученные в результате синтезов кристаллы изучены под оптическим микроскопом Leica и отобраны для дальнейших исследований. В качестве основного метода исследования кристаллических структур использовался рентгеноструктурный анализ. Эксперименты проводились на монокристаллических дифрактометрах Bruker Карра APEX DUO с микрофокусной рентгеновской трубкой, оснащенной CCD-детектором (MoK α) и Rigaku XtaLAB Synergy-S. Параметры элементарных ячеек рассчитывались методом наименьших квадратов. Массивы структурных факторов получены при помощи

программы APEX2 и CrysAlisPro после введение соответствующих поправок (Bruker., 2014). Структуры решены прямыми методами и уточнены с использованием программного комплекса WINGX (Sheldrick, 2015).

Для диагностики поликристаллических агрегатов и уточнения параметров элементарной ячейки использовался порошковый дифрактометр Rigaku Miniflex II с рентгеновской трубкой (CuK α). Диапазон углов съемки $2\theta = 5-80^\circ$, скорость сканирования - $2^\circ/\text{мин}$. Обработка результатов осуществлялась в программе PDXL.

Для определения качественного химического состава кристаллы были проанализированы на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с приставкой энергодисперсионного (EDS) микроанализа Oxford и Hitachi S-3400N с аналитической приставкой Oxford Instruments X-Max 20.

Эксперименты выполнялись на оборудовании Научного парка СПбГУ, ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Центр микроскопии и микроанализа», «Геомодель».

3. Новые структуры силикатов уранила

В результате проведенных синтезов получено более 10 новых силикатов уранила.

В данной работе будет освещено шесть соединений (табл. 4).

Таблица 4. Кристаллографические параметры $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$ (1), $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})](\text{H}_2\text{O})_3$ (2), $\text{K}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_{10}\text{O}_{22})]$ (3), $[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (4), $[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (5) и $\text{Rb}_2[\text{KCl}]_4[(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ (6).

Соединение	1	2	3	4	5	6
Сингония, пр. группа	Моноклинная, $C2/m$	Ромбическая, $Cmca$	Моноклинная, $C2/m$	Ромбическая, $Imma$	Ромбическая, $Imma$	Гексагональная, $P6/m$
$a, \text{Å}$	14.2938(16)	14.5795(2)	23.0027(8)	15.2712(12)	15.4148(8)	27.799(7)
$b, \text{Å}$	14.2272(17)	14.2083(2)	8.0983(3)	7.9647(8)	7.9229(4)	27.799(7)
$c, \text{Å}$	9.6365(11)	23.1412(4)	11.9736(4)	12.4607(9)	13.0214(7)	7.235(2)
$\beta, ^\circ$	111.717(2)		90.372(3)			
$V, \text{Å}^3$	1820.6(4)	4793.70(13)	2230.43(14)	1515.6(2)	1590.30(14)	4841.83(28)
λ (MoK α)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Размер кристалла, мм	$0.03 \times 0.15 \times 0.06$	$0.19 \times 0.31 \times 0.15$	$0.21 \times 0.13 \times 0.07$	$0.14 \times 0.18 \times 0.09$	$0.18 \times 0.15 \times 0.11$	$0.10 \times 0.19 \times 0.11$
h	$-18 \leq h \leq 10$	$-18 \leq h \leq 19$	$-27 \leq h \leq 29$	$-18 \leq h \leq 17$	$-17 \leq h \leq 16$	$-34 \leq h \leq 36$
k	$-10 \leq k \leq 18$	$-19 \leq k \leq 19$	$-10 \leq k \leq 9$	$-3 \leq k \leq 9$	$-10 \leq k \leq 7$	$-37 \leq k \leq 37$
l	$-12 \leq l \leq 12$	$-30 \leq l \leq 31$	$-15 \leq l \leq 15$	$-13 \leq l \leq 14$	$-15 \leq l \leq 13$	$-9 \leq l \leq 9$
Отражения: измеренные/не зависмые	2150 / 1644	3152 / 2821	2639 / 4875	753 / 664	906 / 2282	4402 / 3547
R_{int}	0.059	0.024	0.026	0.023	0.024	0.054
GoF	1.083	1.104	1.076	1.055	1.043	1.025
$R_I (F)$ для $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$	0.042	0.020	0.026	0.022	0.023	0.035
$R_w (F_o^2)$	0.106	0.070	0.065	0.047	0.051	0.086

3.1. Соединение $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$

Желто-зеленые пластинчатые кристаллы $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$ (1) получены в результате гидротермального синтеза при температуре 200°C из смеси состава 0.135 г $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Вектон, 99.7 %) и 0.050 г RbCl (Вектон, 99.7 %) и 0.012 г SiO_2 (Вектон, 99.7 %), растворенной в 10 мл дистиллированной воды. Автоклав выдерживали при заданной температуре в течении 120 часов, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. В результате в маточном растворе образовались кристаллы соединения 1. Исследование качественного состава полученного соединения с помощью электронного микроскопа подтвердило, что в структуре соединения присутствуют уран, кремний, рубидий (рис. 11).

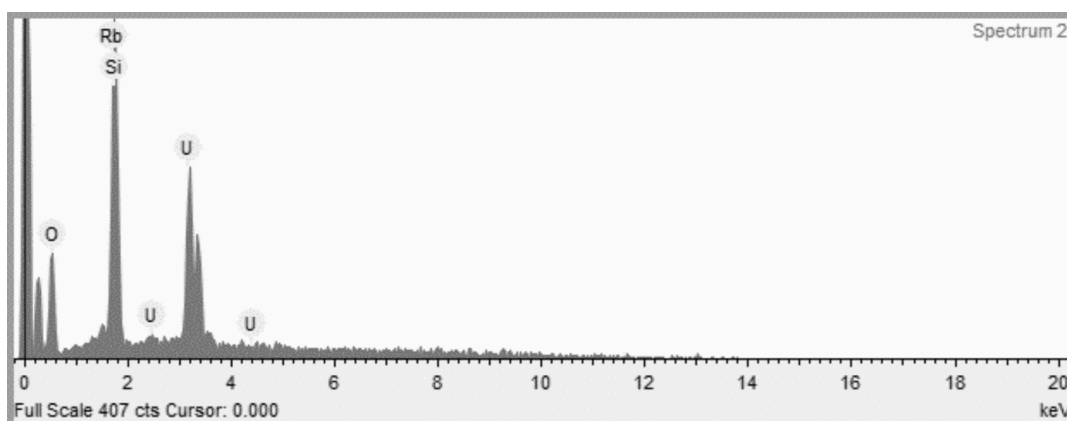


Рис. 11. Энергодисперсионный анализ соединения 1.

В кристаллической структуре соединения имеется один симметрично независимый атома урана, координированный в вертикальной плоскости двумя атомами кислорода с образованием уранил-иона (Ur) ($\langle U-O \rangle = 1.791 \text{ \AA}$). Уранил-ионы в экваториальной плоскости координируются пятью атомами кислорода, формируя пентагональные дипирамиды UrO_5 ($\langle U - O \rangle = 2.381 \text{ \AA}$) (рис. 12а). Три симметрично независимых атома кремния координированы тетраэдрически с образованием групп SiO_4 ($\langle Si - O \rangle = 1.607 \text{ \AA}$). Два симметрично независимых атома рубидия координируются атомами кислорода ($\langle Rb-O \rangle = 3.134 \text{ \AA}$) и двумя молекулами воды (рис. 12б, в).

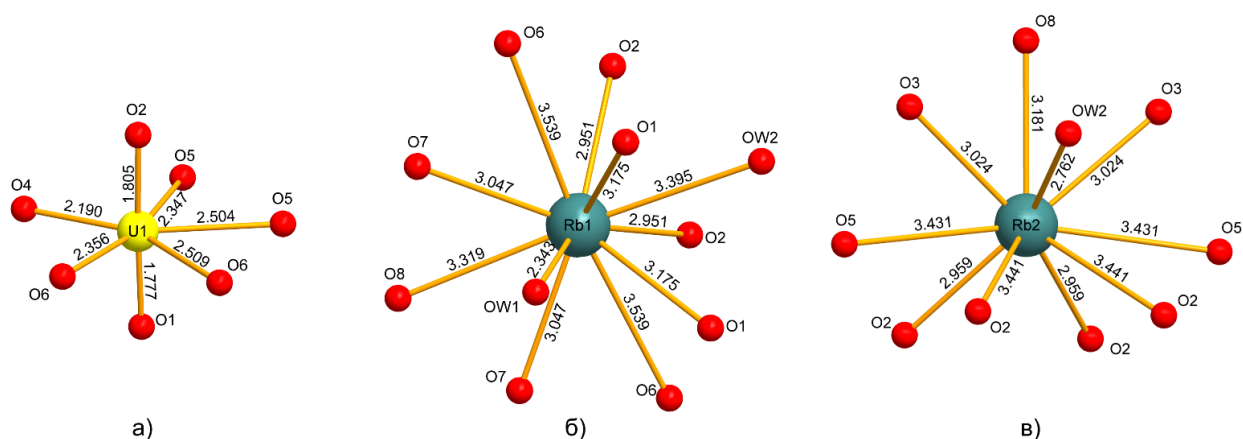


Рис. 12. Координация атомов урана (а) и рубидия (б, в) в структуре 1.

Локальный баланс валентности рассчитывался с учетом параметров, взятых из работы (Gagne, Hawthorne, 2015). Полученные значения хорошо согласуются с ожидаемыми валентностями атомов в структуре (табл. 5).

Таблица 5. Расчет баланса валентностей в соединении $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$.

	U1	Si1	Si2	Si3	Rb1	Rb2	Σ_a
O1	1.77				0.08		1.93
					0.08		
O2	1.66				0.14	0.13	1.93
					0.14	0.13	
						0.05	
						0.05	
O3			0.98	1.09		0.12	2.07
						0.12	
O4	0.74	1.03					1.77
		1.03					
O5	0.53		1.08			0.05	1.99
	0.38					0.05	
O6	0.52		1.13		0.04		2.10
	0.38				0.04		
O7			1.00	0.95	0.11		1.95
					0.11		
O8				0.99 ^{*2}	0.06	0.08	1.98
O9		0.96		1.09			2.05
		0.96					
OW1					0.48		0.48
OW2					0.05	0.20	0.25
Σ_k	5.97	3.98	4.19	4.12	0.96	0.98	

В структуре **1** дипирамиды UrO_5 объединяются по ребрам в цепочки, декорированные кремнекислородными тетраэдрами. Образовавшиеся цепочки связываются в слой через дополнительные ступенчатые цепочки силикатных тетраэдров (рис. 13а). Слои соединяются через свободные вершины тетраэдров SiO_4 в каркас (рис. 13б). Уранил силикатный каркас в структуре **1** аналогичен каркасу в минерале уиксит, $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$ (Fejfarová et al., 2012). В каналах каркаса **1** располагаются атомы рубидия.

Различие в параметрах элементарной ячейки соединения **1** и уиксита проявляются в параметре a и угле β . В рубидиевом соединении $a = 14.294 \text{ \AA}$, $\beta = 111.72^\circ$, в минерале $a = 14.196 \text{ \AA}$, $\beta = 111.58^\circ$. Увеличение параметра и соответственно объема элементарной ячейки, связано с увеличением радиуса катиона в каналах.

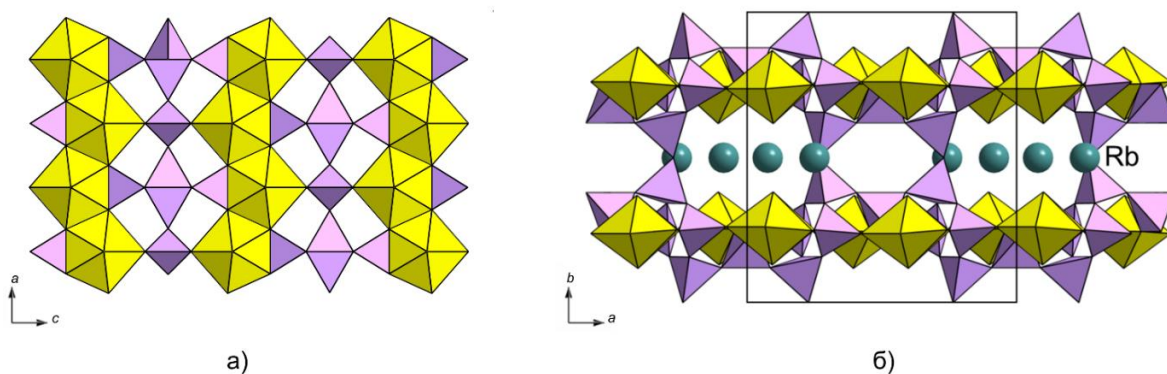


Рис. 13. Проекция кристаллической структуры **1** на плоскость *ac* (**а**) и *ab* (**б**), желтым цветом показаны полиэдры урана, фиолетовым – кремния.

3.2. Соединение $Rb_2[(UO_2)_2(Si_8O_{19})](H_2O)_4$

Желтые призматические кристаллы $Rb_2[(UO_2)_2(Si_8O_{19})](H_2O)_4$ (**2**) (рис. 14) получены в результате твердофазного синтеза из расплава в вакууме из смеси составом состава 0.135 г U_3O_8 и 0.024 г $RbCl$ (Вектон, 99.7 %) и 0.067 г PbO (Вектон, 99.7 %), Смесь реагентов нагревали в вакуумированной кварцевой трубке до $900^\circ C$, выдерживали 2 суток и охлаждали со скоростью $10^\circ C/час$. В результате на стенке трубки были получены кристаллы **2**. Исследование качественного состава полученного соединения подтвердило, что в структуре соединения присутствуют уран, рубидий и кремний (рис. 15).

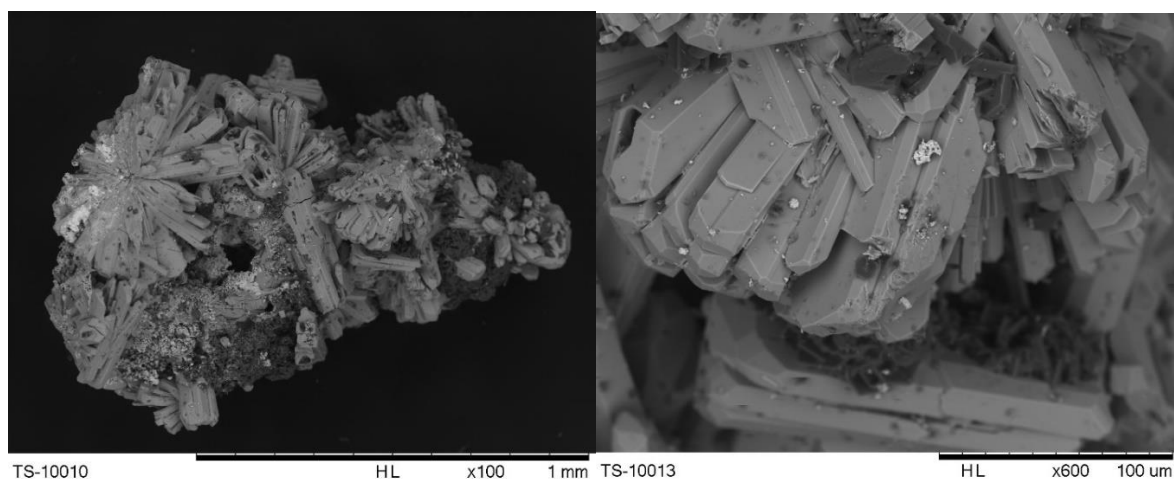


Рис. 14. Микроэлектронные изображения кристаллов **2**.

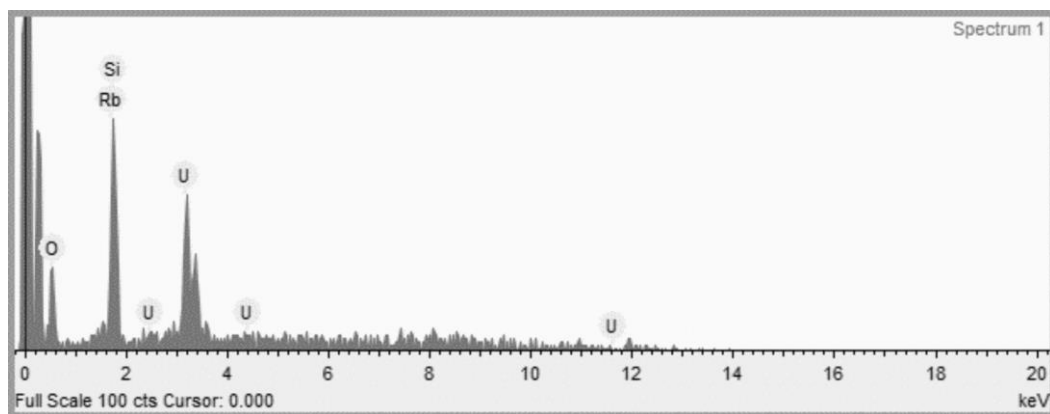


Рис. 15. Энергодисперсионный анализ соединения **2**.

В кристаллической структуре **2** имеется один симметрично независимый атом урана, координированный в вертикальной плоскости двумя атомами кислорода, с образованием уранил-иона (Ur) ($\langle U-O \rangle = 1.805 \text{ \AA}$). Уранил-ионы в экваториальной плоскости координируются пятью кислородами, формируя пентагональные дипирамиды UrO_5 ($\langle U-O \rangle = 2.373 \text{ \AA}$) (рис. 16а). Четыре симметрично независимых атома кремния координированы тетраэдрически с образованием анионов SiO_4 ($\langle Si-O \rangle = 1.607 \text{ \AA}$). Два симметрично независимых атома рубидия координируются атомами кислорода ($\langle Rb-O \rangle = 3.151 \text{ \AA}$) и четырьмя молекулами воды (рис. 16б,в).

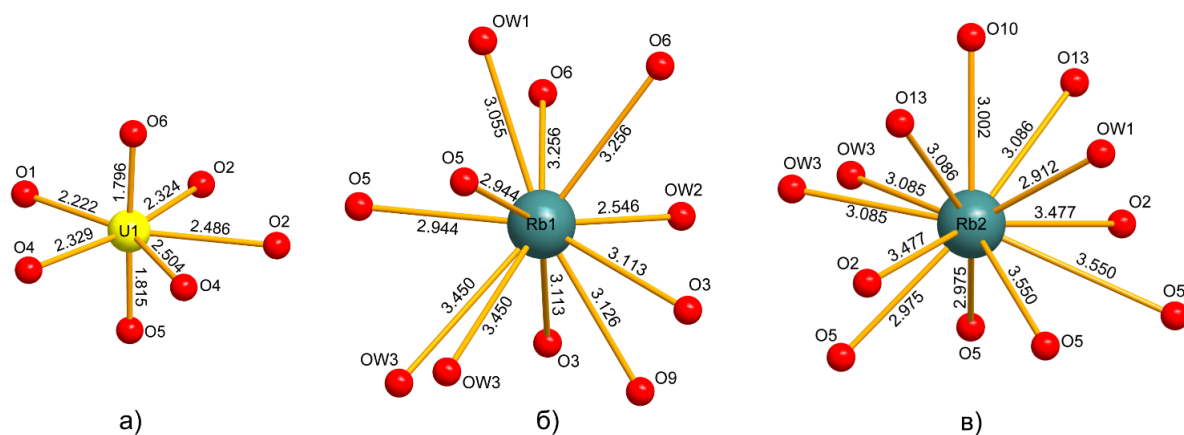


Рис. 16. Координация атомов урана (а) и рубидия (б, в) в структуре **2**.

Локальный баланс валентности рассчитывался с учетом параметров, взятых из работы (Gagne, Hawthorne, 2015) (табл. 6).

Таблица 6. Расчет баланса валентностей в соединении **2**.

	U1	Si1	Si2	Si3	Si4	Rb1	Rb2	Σ_a
O1	0.69	1.09						1.78
O2	0.55		1.03				0.04	2.13
							0.04	
O3			1.01		1.04	0.10		2.05
						0.10		
O4	0.55		1.04					1.97
	0.38							
O5	1.63					0.14	0.13	1.94
						0.14	0.13	
							0.04	
							0.04	
O6	1.69					0.07		1.76
						0.07		
O7				1.03	1.05			2.08
O8		1.08 ^{×2}						2.16
O9					1.04 ^{×2}	0.09		2.08
O10				1.03 ^{×2}			0.12	2.06
O11		1.02			1.09			2.11
O12		1.00		1.09				2.09
O13			1.01	1.04			0.10	2.05
							0.10	
OW1						0.11	0.15	0.26
OW2						0.31		0.31
OW3						0.05	0.10	0.30
OW4						0.05	0.10	
Σ_k	6.05	4.08	4.09	4.09	4.12	0.87	0.68	

В структуре **2** тетраэдры SiO₄ объединяясь по вершинам образуют слои [Si₈O₂₂]¹²⁻, построенные из двух типов кремнекислородных колец. Малые кольца образованы объединением шести, а большие четырнадцать тетраэдров SiO₄ (рис. 17б). Такие слои соединяются друг с другом через вершины с некоторым смещением, образуя двойные слои [Si₈O₁₉]⁶⁻ (рис. 17б).

Слои объединяются в микропористый каркас за счет цепочек, построенных при объединении полиэдров урана по ребрам вдоль оси **b** (рис. 17а). В каналах каркаса располагаются атомы рубидия, координированные кислородами каркаса и молекулами воды.

Соединение с подобным уранил силикатным каркасом описано в работе Альбрехта Шмидта и соавторов (Babo et al., 2013). В статье представлен безводный цезиевый аналог. Катионы цезия находятся в шести различных позициях, некоторые из которых не упорядочены и имеют четыре различных положения (рис. 17в). Изменение положения катионов в структуре Cs₂[(UO₂)₂Si₈O₁₉] приводит понижению симметрии с *Stca*, характерной для соединения **2**, к *Pnma*. Пустоты в каналах велики для вхождения

других катионов, авторами статьи были проделаны опыты по синтезу и ионному обмену $A_2[(UO_2)_2Si_8O_{19}]$ ($A = Ag, K, Rb, Tl$), которые не принесли результатов.

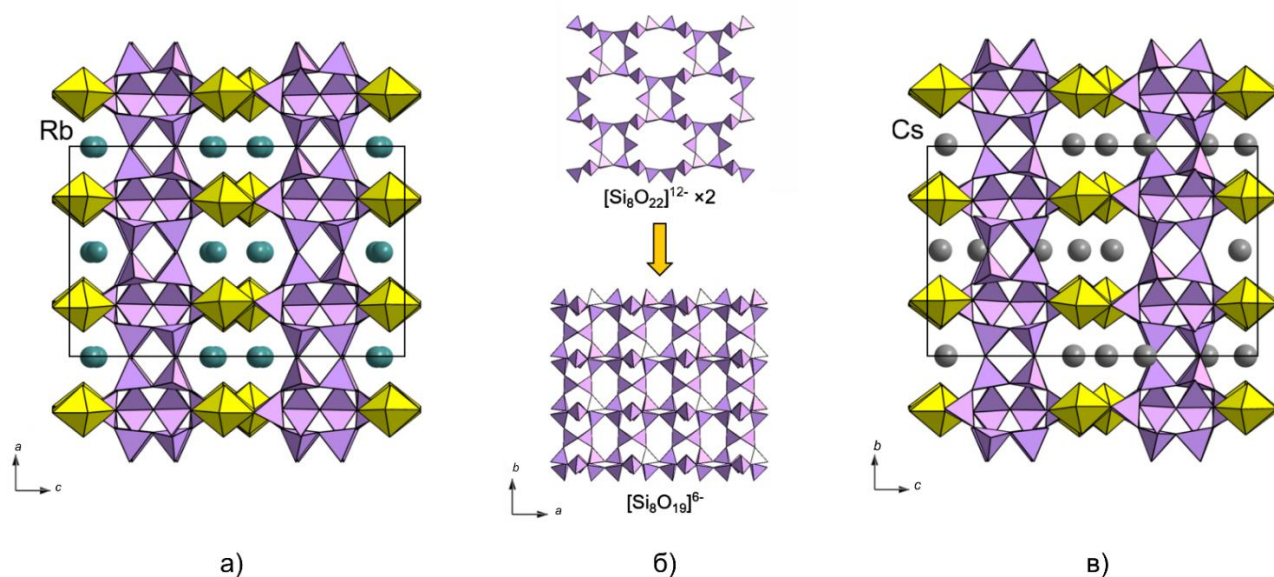


Рис. 17. Проекция кристаллической структуры соединения **2** на плоскость ac (**а**), одиночный слой $[Si_8O_{22}]^{12-}$ и двойной слой $[Si_8O_{19}]^{6-}$ (**б**), проекция кристаллической структуры $Cs_2[(UO_2)_2(Si_8O_{19})](H_2O)_4$ на плоскость bc (**в**); желтым цветом показаны полиэдры урана, фиолетовым – кремния.

3.3. Соединение $K_2[(UO_2)(Si_{10}O_{22})]$

Кристаллы $K_2[(UO_2)(Si_{10}O_{22})]$ (**3**) получены в результате высокотемпературного синтеза из расплава при температуре $900^\circ C$ из смеси состава 0.037 г KCl, 0.252 г U_3O_8 и 0.018 г SiO_2 (Вектон, 99.7 %). Смесь реагентов нагревали в вакуумированной кварцевой трубке до $900^\circ C$, выдерживали 3 суток и охлаждали с скоростью $10^\circ C/час$. В результате на стенке трубки были получены кристаллы соединения **3**.

В кристаллической структуре **3** имеется два симметрично независимых атома урана, координированных в вертикальной плоскости двумя атомами кислорода, с образованием уранил-иона (Ur) ($\langle U-O \rangle = 1.79 \text{ \AA}$) (рис. 18а). Уранил-ионы в экваториальной плоскости координируются пятью кислородами, формируя тетрагональные дипирамиды UrO_4 ($\langle U-O \rangle = 2.27 \text{ \AA}$). Пять симметрично независимых атомов кремния координированы тетраэдрически с образованием анионов SiO_4 ($\langle Si-O \rangle = 1.60 \text{ \AA}$). Два симметрично независимых атома калия координируются атомами кислорода ($\langle Rb-O \rangle = 2.90 \text{ \AA}$) (рис. 18б).

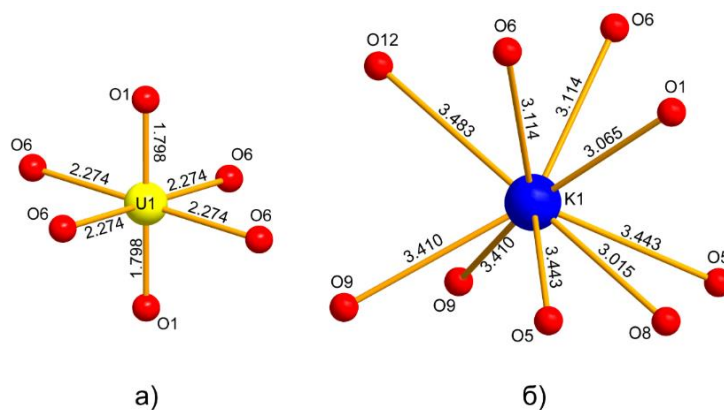


Рис. 18. Координация атомов урана (а) и калия (б) в структуре 3.

Кристаллическая структура соединения построена на основе каркаса (рис. 19а), образованного двойными слоями $[\text{Si}_{10}\text{O}_{22}]^{4-}$ и полиэдрами урана UrO_4 . Двойные слои располагаются в плоскости bc , каждый двойной слой можно рассмотреть, как объединение одиночных слоев, изображенных на рисунке 19б. Каркас имеет девятичленные каналы, в которых располагаются атомы калия.

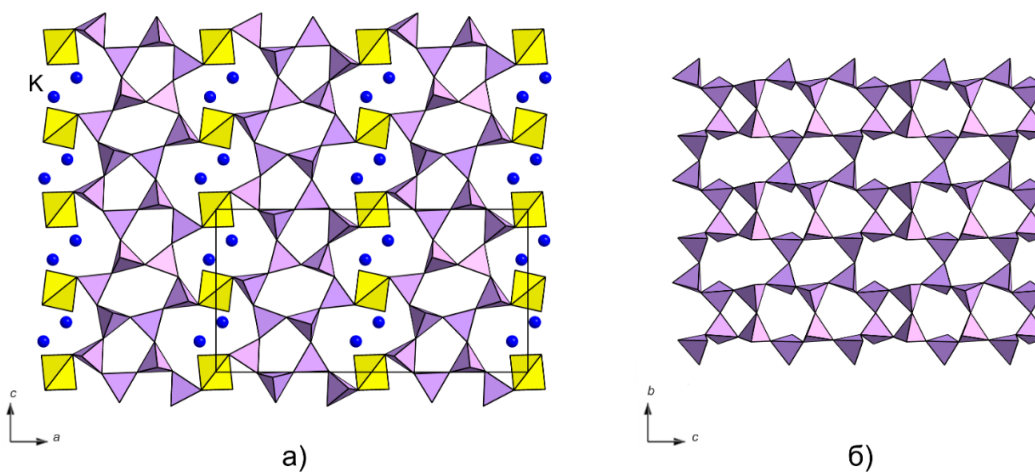


Рис. 19. Проекция кристаллической структуры соединения 3 на плоскость ac (а), одиночный слой (б); желтым цветом показаны полиэдры урана, фиолетовым – кремния.

Соединение $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_{10}\text{O}_{22})]$ (Liu et al., 2011) является геометрическим изомером полученного нами соединения 3. Пространственные группы, в которых были решены структуры $C2/m$ и $P2_1/c$ для калиевого и рубидиевого соединений соответственно. Разница в пространственных группах соединений обусловлена изменениями в геометрии силикатного комплекса. В структуре калиевой фазы двойные слои располагаются точно друг по другом, а в цезиевом соединении со смещением. При этом позиции атомов урана и щелочных катионов полностью совпадают (рис. 20).

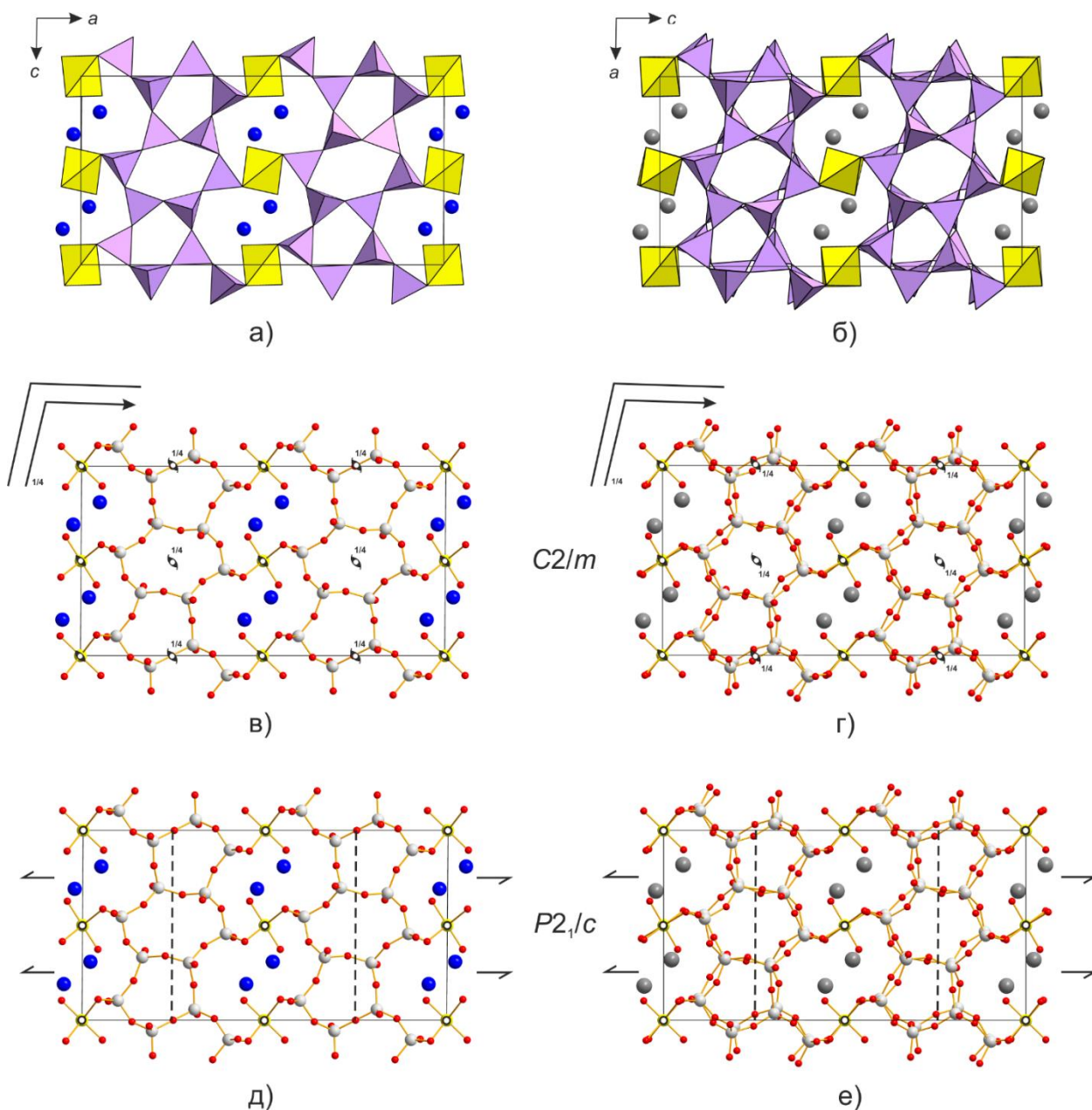


Рис. 20. Проекция кристаллических структур $K_2[(UO_2)(Si_{10}O_{22})]$ (а) и $Cs_2[(UO_2)(Si_{10}O_{22})]$ (б) на плоскость ac , наложение пространственной группы $C2/m$ на проекцию калиевого (в) и цезиевого (г) соединений, наложение пространственной группы $P2_1/c$ на проекцию калиевого (д) и цезиевого (е) соединений.

3.4. Соединение $[Cs_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$ и $[Rb_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$

Соединения $[Rb_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$ (4) и $[Cs_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$ (5) получены в ходе экспериментов методом высокотемпературного синтеза из расплава в вакуумированных трубках (рис. 21). Исследование качественного состава подтвердило наличие и рубидиевой, и цезиевой фазы.

Желтые призматические кристаллы $[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (**5**) (рис.21) получены в ходе синтеза методом газовой-транспортных реакций при температуре 700°C из смеси 0.048 г RbCl (Вектон, 99.7 %) и $0.054\text{ г U}_3\text{O}_8$ и 0.090 г PbO (Вектон, 99.7). Смесь реагентов нагревали в вакуумированной кварцевой трубке до 900°C , выдерживали 2 суток и охлаждали с скоростью $10^\circ\text{C}/\text{час}$. Желтые призматические кристаллы $[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (**5**) получены в результате высокотемпературного синтеза из расплава при температуре 900°C из смеси состава $0.068\text{ г U}_3\text{O}_8$, 0.105 г CsCl и 0.014 г SiO_2 .

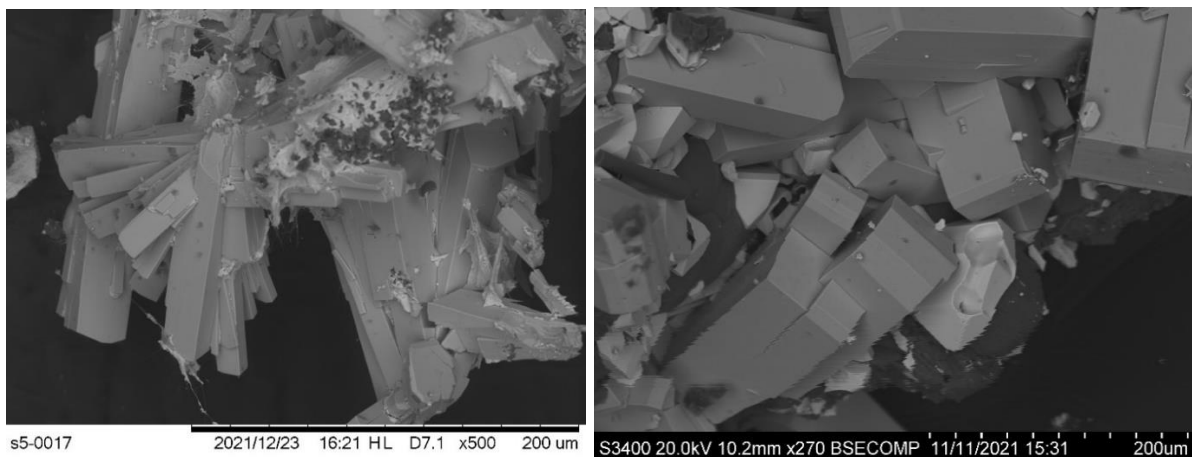


Рис. 21. Микроэлектронные изображения кристаллов соединения $[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (слева) и $[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ (справа).

В кристаллической структуре соединения **5** имеется один симметрично-независимый атом урана, координированный двумя кислородами с образованием уранил-иона (Ur) ($\langle\text{U-O}\rangle = 1.800\text{ \AA}$) (рис. 22а). Уранил-ион в экваториальной плоскости образует четыре связи с атомами кислорода, формируя тетрагональную дипирамиду UrO_4 ($\langle Ur-O\rangle = 2.254\text{ \AA}$). Симметрично независимые атомы кремния координированы тетраэдрически с образованием анионов SiO_4 ($\langle\text{Si-O}\rangle = 1.604\text{ \AA}$).

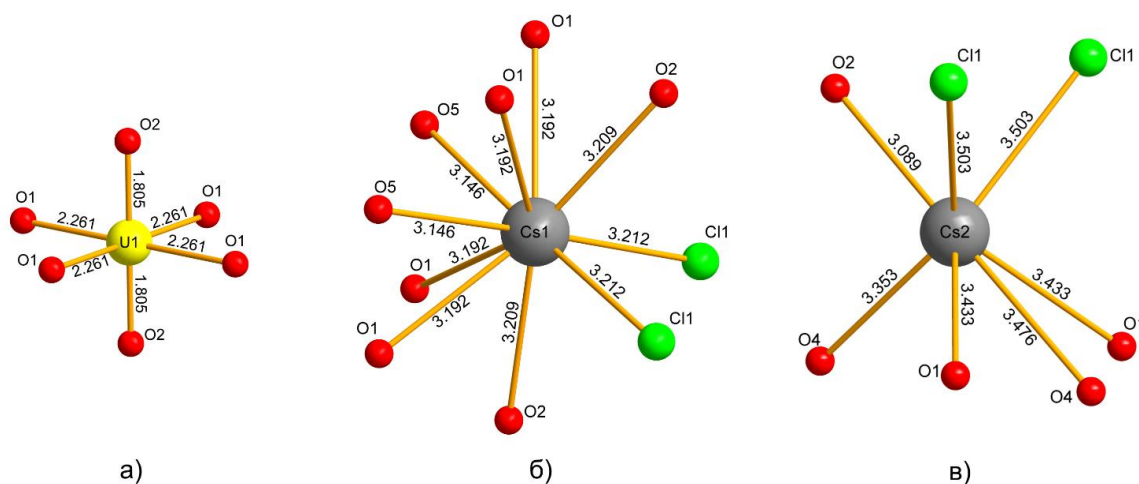


Рис. 22. Координация атомов урана (а) и цезия (б, в) в структуре **5**.

Кристаллические структуры соединений **4** и **5** построены на основе одного типа уранил силикатного каркаса. Кремнекислородные тетраэдры, объединяясь по вершинам, образуют зигзагообразные цепочки, расположенные вдоль оси *b*. Цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ связываются в микропористый каркас за счет полиэдров урана (рис. 23а). Величина экваториального ребра урановой дипирамиды почти точно совпадает с размером дигруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$, что позволяет дипирамидам урана располагаться в изгибах зигзагообразных цепей силикатных тетраэдров (рис. 23б).

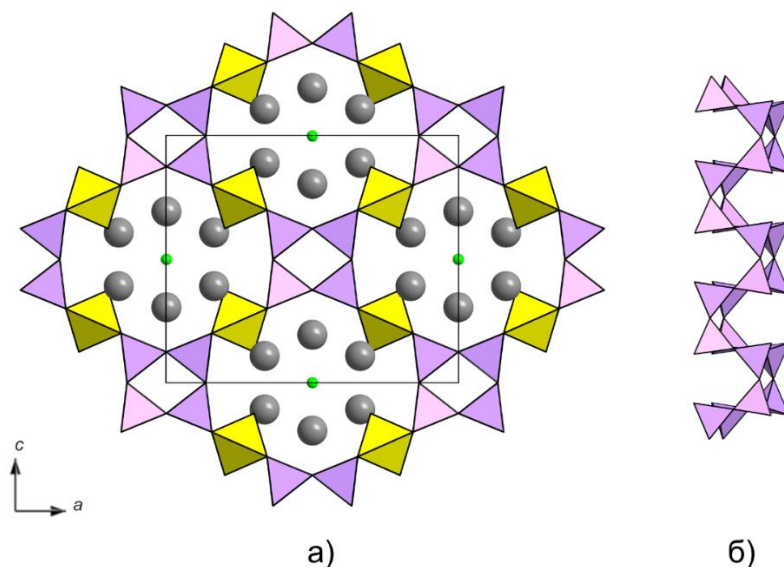


Рис. 23. Проекция кристаллической структуры соединений $[\text{A}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}$) на плоскость *ac* (а), кремнекислородная цепочка $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ (б); желтым цветом показаны полиэдры урана, фиолетовым – кремния, серые – атомы цезия, зеленые – хлора.

Каждый атом кремния делит три кислорода с другими кремнекислородными тетраэдрами и один атом с полиэдром уранила. Длина связи Si-O с атомом кислорода, принадлежащим дипирамиде заметно меньше, чем с другими атомами кислорода.

В каналах каркаса располагаются атомы цезия, рубидия и хлора. Цур Лое (Morrison et al., 2016) рассматривает подобные группировки атомов, как соли включения. Соли включения достаточно распространены в структурах уранил силикатов (Lee et al., 2009; Morrison et al., 2016; Chang et al., 2013). В структурах уранил силикатов атомы галогенов могут войти либо в координацию уранил-иона, либо в каналы каркаса. В соединении **4** и **5** все экваториальные кислороды уранил-иона входят в координацию кремния, что делает невозможным вхождение хлора. Примером, где галоген входит в координацию урана является соединение $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2]$ (Blaton et al., 1999).

Соединение с аналогичным уранил силикатным каркасом описано в работе (Morrison et al., 2016). В соединении $[\text{Cs}_3\text{F}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ в каналах каркаса располагаются атомы цезия и фтора. Изоморфные замещения хлора на фтор приводят к изменениям параметров элементарной ячейки (табл. 5).

Таблица 5. Сравнение параметров элементарных ячеек $[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$, $[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ и $[\text{Cs}_3\text{F}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$.

Соединение	$[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$	$[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$	$[\text{Cs}_3\text{F}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$
Пр. группа	<i>Imma</i>	<i>Imma</i>	<i>Imma</i>
<i>a</i> , Å	15.2712(12)	15.4148(8)	15.4758(4)
<i>b</i> , Å	7.9647(8)	7.9229(4)	7.8147(2)
<i>c</i> , Å	12.4607(9)	13.0214(7)	12.7559(4)
<i>V</i> , Å ³	1515.6(2)	1590.30(14)	1542.68(7)

3.5. Соединение $\text{Rb}_2[\text{KCl}]_4[(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$

Кристаллы $\text{Rb}_2[\text{KCl}]_4[(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ (**6**) (рис. 24) получены в результате высокотемпературного синтеза в вакууме из смеси состава 0.010 г KCl, 0.078 г RbCl, 0.179 г U_3O_8 и 0.010 г SiO_2 (Вектон, 99.7 %). Смесь реагентов нагревали в вакуумированной кварцевой трубке до 900°C, выдерживали 3 суток и охлаждали с скоростью 10°C/час. В результате на стенке трубки были получены кристаллы соединения **6**.

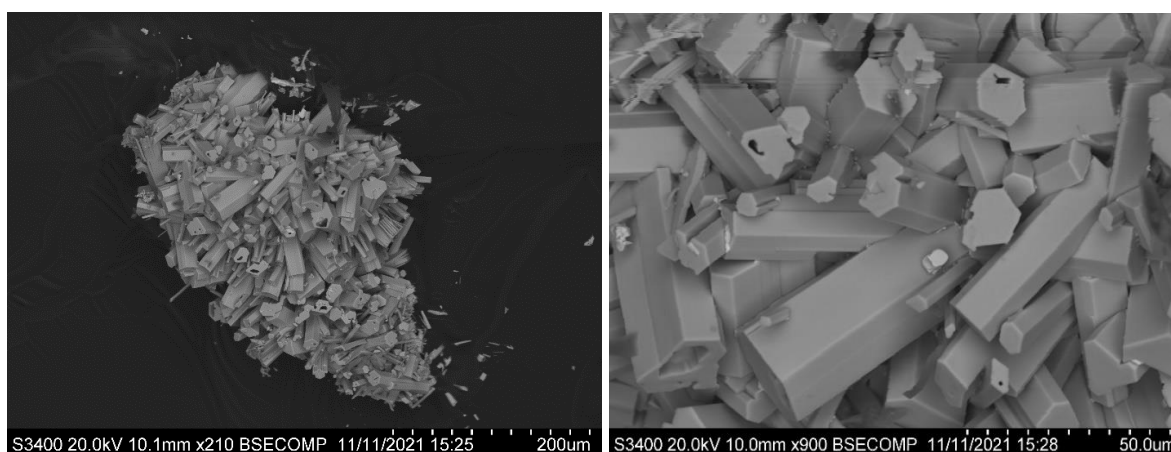


Рис. 24. Микроэлектронные изображения кристаллов **6**.

В кристаллической структуре **6** имеется четыре симметрично независимых атома урана, координированные в вертикальной плоскости двумя атомами кислорода, с образованием уранил-иона (Ur) ($\langle U-O \rangle = 1.81 \text{ \AA}$). Уранил-ионы в экваториальной плоскости координируются четырьмя атомами кислорода с образованием тетрагональной дипирамиды UrO_4 ($\langle U-O \rangle = 2.22 \text{ \AA}$) и пятью атомами кислорода, формируя пентагональные дипирамиды UrO_5 ($\langle U-O \rangle = 2.36 \text{ \AA}$). Четыре симметрично независимых атома кремния координированы тетраэдрически с образованием анионов SiO_4 ($\langle Si-O \rangle = 1.61 \text{ \AA}$). Один симметрично независимый атом рубидия координирован кислородами урановых полиэдров. Три симметрично независимых атома калия координируются атомами хлора и молекулами воды.

Кремнекислородные тетраэдры, объединяясь по вершинам образуют цепочки $[Si_6O_{16}]^{8-}$, вытянутые вдоль оси c (рис. 25). Цепочки, объединяясь с тетрагональными дипирамидами урана образуют стенки крупных каналов, которые могут быть условно рассмотрены как нано трубки (рис. 25). Пентагональные дипирамиды урана объединяясь по ребрам образуют слои с крупными полостями (рис. 26а). Слои урановых полиэдров нанизываются на описанные нанотрубки с образованием каркаса (рис. 26б).

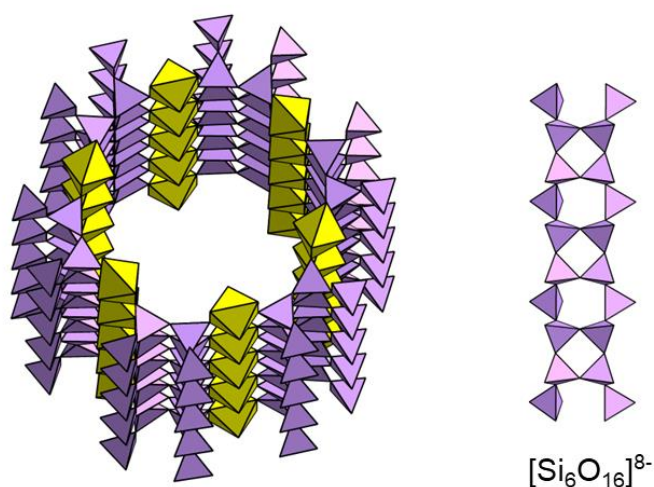


Рис. 25. Уранил силикатные трубки в кристаллической структуре соединения $Rb_2[KCl]_4[(UO_2)_4(Si_6O_{16})(OH)_2](H_2O)$; желтым цветом показаны полиэдры урана, фиолетовым – кремния.

В каналах трубок располагаются атомы рубидия, в пространстве между полиэдрами UrO_5 – атомы калия (рис. 26б.). В межслоевом пространстве находятся разупорядоченные атомы калия, хлора и молекулы воды (рис. 27).

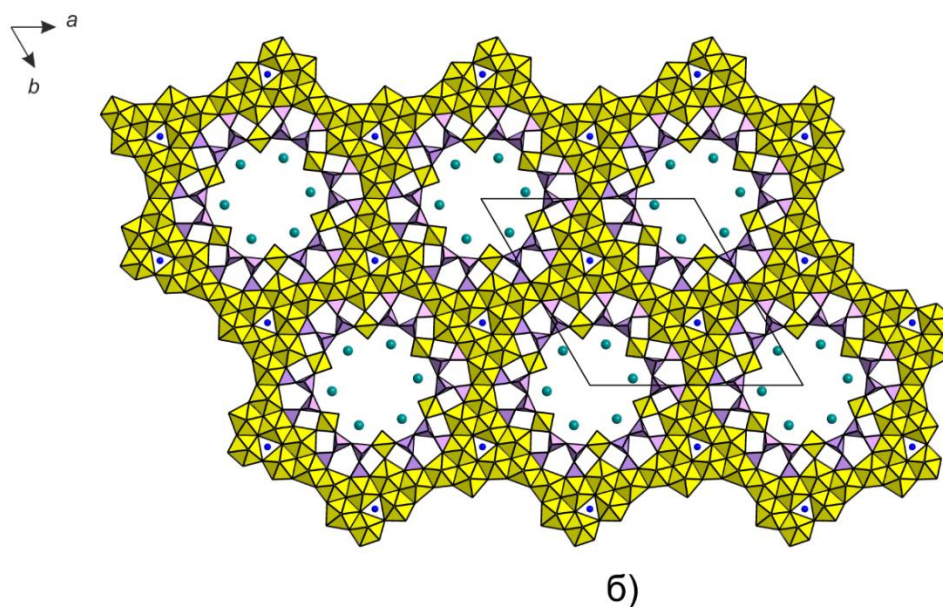
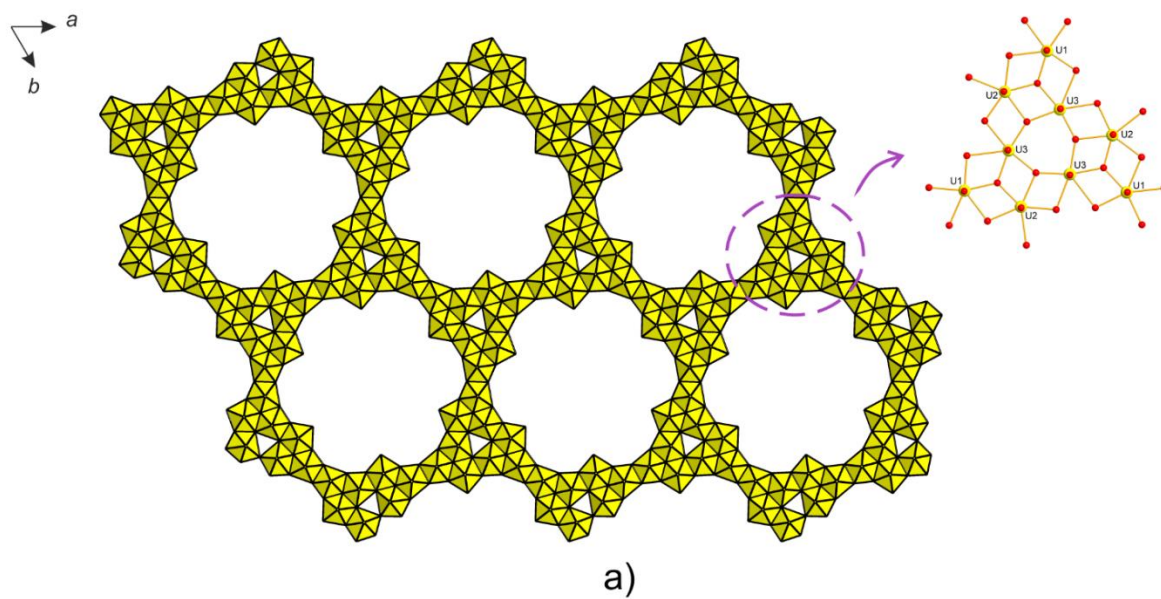


Рис. 26. Проекция уранильного слоя в структуре соединения **6** на плоскость ab (а), проекция уранил силикатного каркаса на плоскость ab (б).

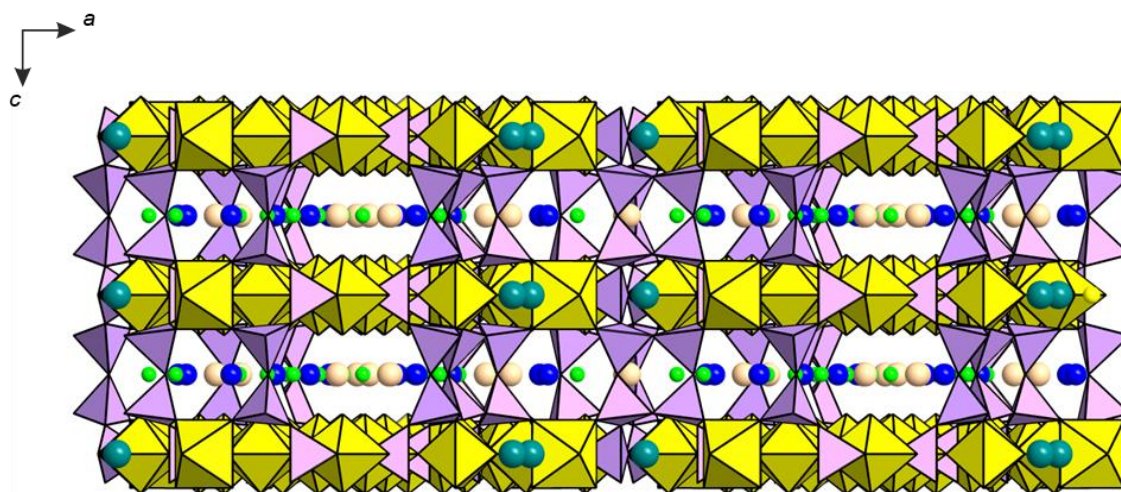


Рис. 27. Проекция соединения **6** на плоскость ab (б).

4. Заключение

В ходе настоящего исследования была достигнута поставленная цель и выполнены все задачи. Сделаны следующие выводы:

1. На основании литературных данных проведено систематическое описание структур уранил силикатов. Классификация соединений основана на размерности кремнекислородного комплекса.
2. Проведено 60 синтезов в системе $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6\text{-CsCl/RbCl-SiO}_2$, получено более 10 новых соединений.
3. Разработана методика получения силикатов уранила гидротермальным методом и синтезом из расплава в вакууме. Экспериментальным путем установлены необходимые параметры синтезов и соотношения исходных компонентов.
4. Получены и структурно охарактеризованы шесть новых силикатов уранила: $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})](\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{K}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_{10}\text{O}_{22})]$, $[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$, $[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$ и $\text{Rb}_2[\text{KCl}]_4[(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$.
5. Кристаллическая структура соединения $\text{Rb}_2[\text{KCl}]_4(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ является новым структурным типом.
6. Доказана возможность получения минералоподобных силикатов уранила с катионами щелочных металлов (K, Rb, Cs). Получены и структурно охарактеризованы синтетические аналоги минералов содиита и уиксита.

Список литературы

- Белова Л.Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. *Недра, Москва*, **1975**, 158.
- Белова Л.Н., Дойникова О.А. Условия образования урановых минералов в зоне окисления урановых месторождений. *Геология рудных месторождений*, **2003**, 45, 148-152.
- Кривовичев С.В., Кривовичев В.Г. Минералогия и кристаллохимия урана. *СПб.: «Соло»*, **2006**, 160.
- Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. *М., Атомиздат*, **1978**, 216.
- Babo J., Albrecht-Schmitt T.E. High temperature synthesis of two open-framework uranyl silicates with ten-ring channels: $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$ and $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$. *J. Solid State Chem.*, **2013**, 197, 186-190.
- Basso R., Lucchetti G., Palenzona A., Zefiro L. Haradaite from the Gambatesa mine, eastern Liguria, Italy. *Neues Jb. Miner. Monat.*, **1995**, 281-288.
- Blaton N., Vochten R., Peeters O.M., van Springel K. The crystal structure of $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4\text{F}_2$, a compound structurally related to soddyite, and formed during uranyl silicate synthesis in Teflonlined Bombs. *Neues Jb. Miner. Monat.*, **1999**, 253-264.
- Bruker. APEX2. *Bruker-AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA*, **2014**.
- Burns P. The structure of boltwoodite and implications of solid solution toward sodium boltwoodite. *Can. Mineral.*, **1998**, 36, 1069-1075.
- Burns P., Krivovichev S. Structural chemistry of inorganic actinide compounds. *Elsevier*, **2007**, 4, 95-182.
- Burns P., Olson R., Finch R., Hanchar J., Thibault Y. $\text{KNa}_3(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, a new compound formed during vapor hydration of an actinide-bearing borosilicate waste glass. *J. Nucl. Mater.*, **2000**, 278, 290-300.
- Burns P.C. The crystal chemistry of uranium. *Rev. Mineral.*, **1999b**, 38, 23-90.
- Burns P.C., Finch R.J. Wyartite: crystallographic evidence for the first pentavalent-uranium mineral. *Am. Mineral.*, **1999**, 84, 1456-1460.
- Chang Y.C., Chang W.J., Boudin S., Lii K.H. High-temperature, high-pressure hydrothermal synthesis and characterization of a salt-inclusion mixed-valence uranium (V, VI) silicate: $[\text{Na}_9\text{F}_2][(\text{U}^{(\text{V})}\text{O}_2)(\text{U}^{(\text{VI})}\text{O}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 7230-7235.
- Chen C.S., Chiang R.K., Kao H.M., Lii K.H. High-Temperature, high-pressure hydrothermal synthesis, crystal structure, and solid-state NMR spectroscopy of $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6)$ and variable-temperature powder x-ray diffraction study of the hydrate phase $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3914-3918.

Chen C.S., Kao H.M., Lii, K.H. $K_5(UO_2)_2[Si_4O_{12}(OH)]$: A uranyl silicate containing chains of four silicate tetrahedra linked by $SiO \cdots HOSi$ hydrogen bonds. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 935-940.

Chen Y.H., Liu H.K., Chang W.J., Lii D., Lii K.H. High-temperature, high-pressure hydrothermal synthesis, characterization, and structural relationships of mixed-alkali metals uranyl silicates. *Sol. St. Chem.*, **2016**, 236, 55-60.

Chernikov A.A., Shaskin D.P., Gavrilova I.N. Sodium boltwoodite. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1975**, 221, 195-197.

Cumberland A.S., Douglas G., Grice K., Moreau J.W. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth Sci. Rev.*, **2016**, 159, 160-185.

Deliens M., Piret P. La swamboïte, nouveau silicate d'uranium hydraté du shaba, Zaïre. *Can. Mineral.*, **1981**, 19, 553-557.

Deliens M., Piret P. L'oursinite $(Co_{0,86}Mg_{0,10}Ni_{0,04})O \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$, nouveau mineral de Shinkolobwe, Shaba, Zaïre. *B. Mineral.*, **1983**, 106, 305-308.

Espriu-Gascon A., Giménez J., Casas I., Pablo J. Retention of cesium and strontium by uranophane, $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2(H_2O)$. *J. Hazard. Mater.*, **2018**, 353, 431-435.

Evans H.T. Uranyl ion coordination. *Science*, **1963**, 141, 154-158.

Ewing R.C., Weber W.J., Clinard Jr.F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for highlevel radioactive waste. *Prog. Nucl. Energy.*, **1995**, 29, 63-127.

Fejfarová K., Plášil J., Yang H., Cejka J., Dušek M., Downs R., Barkley M., Škoda R. Revision of the crystal structure and chemical formula of weeksite, $K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 4H_2O$. *Am. Mineral.*, **2012**, 97, 750-754.

Felipe-Sotelo M., Hinchliff J., Field L.P., Milodowski A.E., Preedy O., Read D., Retardation of uranium and thorium by a cementitious backfill developed for radioactive waste disposal. *Chemosphere*, **2017**, 179, 127-138.

Finch R.J., Buck E.C., Finn P.A., Bates J.K. Scientific basis for nuclear waste management. *XXII, Materials Research Society Symposium Proceeding, Materials Research Society, Warrendale. PA.*, **1999a**, 556, 431-438.

Finch R.J., Ewing R.C. Alteration of natural UO_2 under oxidizing conditions from Shinkolobwe, Katanga, Zaire: a natural analogue for the corrosion of spent fuel. *Radiochim. Acta.*, **1991**, 52-53, 395-402.

Finch R.J., Ewing R.C. The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. *J. Nucl. Mater.*, **1992**, 190, 133-156.

Frondel C. Systematic mineralogy of uranium and thorium. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **1958**, 1064, 400.

Frondel C., Ito J. Boltwoodite, a new uranium silicate. *Science*, **1956**, 124, 931-931.

Gagne O.C., Hawthorne F.C. Derivation of bond-valence parameters. *Acta Crystallogr.*, **2015**, B71, 562-578.

Hazen R.M., Ewing R.C., Sverjensky D.A. Evolution of uranium and thorium minerals. *Am. Mineral.*, **2009**, 94, 1293-1311.

Huang J., Wang X., Jacobson A. J. Hydrothermal synthesis and structures of the new open-framework uranyl silicates $\text{Rb}_4(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{20})$ (USH-2Rb), $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (USH-4Rb) and $\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (USH-5A; A = Rb, Cs). *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 191-196.

Juillerat A.C., Klepov V.V., Morrison G., Pace K.A., Loye H.C. Flux crystal growth: a versatile technique to reveal the crystal chemistry of complex uranium oxides. *Dalton T.*, **2019**, 48, 31-62.

Kabatko K.A., Burns P.C. A novel arrangement of silicate tetrahedra in the uranyl silicate sheet of oursinite, $(\text{Co}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_6$. *Am. Mineral.*, **2006**, 91, 333-336.

Kampf A.R., Plášil J., Olds T.A., Nash B.P., Marty J. Uranoclite, a new uranyl chloride mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineral. Mag.*, **2021**, 85, 438-443.

Krivovichev S.V., Plášil J. In Uranium: Cradle to Grave. *Mineralogical Association of Canada.*, **2013**, 43, 15-120.

Lee C.S., Lin C., Wang, S.L., Lii K.H. $[\text{Na}_7\text{U}^{(\text{IV})}\text{O}_2(\text{U}^{(\text{V})}\text{O})_2(\text{U}^{(\text{V}/\text{VI})}\text{O}_2)_2\text{Si}_4\text{O}_{16}]$: A mixed-valence uranium silicate. *Angew. Chem.*, **2010**, 49, 4254-4256.

Lee C.S., Wang S.L., Chen Y.H., Lii K.H. Flux synthesis of salt-inclusion uranyl silicates: $[\text{K}_3\text{Cs}_4\text{F}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ and $[\text{NaRb}_6\text{F}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8357-8361.

Li H., Kegler P., Bosbach D., Alekseev E.V. Hydrothermal synthesis, study, and classification of microporous uranium silicates and germanates. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 8, 4745-4756.

Li H., Kegler P., Klepov V.V., Klinkenberg M., Bosbach D., Alekseev E.V. Comparison of uranium(VI) and thorium(IV) silicates synthesized via mixed fluxes techniques. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 6734-6745.

Li H., Langer E.M., Kegler P., Alekseev E.V. Structural and spectroscopic investigation of novel 2D and 3D uranium oxo-silicates/germanates and some statistical aspects of uranyl coordination in oxo-salts. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 15, 10333-10345.

Li Y., Burns P.C. The structures of two sodium uranyl compounds relevant to nuclear waste disposal. *J.Nucl. Mater.*, **2001b**, 299, 219-226.

Liebau F. Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification; *Springer-Verlag: New York*, **1985**, 347.

Liu C.L., Liu H.K., Chang W.J., Lii K.H. $K_2Ca_4[(UO_2)(Si_2O_7)_2]$: A Uranyl silicate with a one-dimensional chain structure. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 8165-8167.

Liu H.K., Chang W.J., Lii K.H. High-Temperature, high-pressure hydrothermal synthesis and characterization of an open-framework uranyl silicate with nine-ring channels: $Cs_2UO_2Si_{10}O_{22}$. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 11773-11776.

Liu H.K., Peng C.C., Chang W.J., Lii, K.H. Tubular chains, single layers, and multiple chains in uranyl silicates: $A_2[(UO_2)Si_4O_{10}]$ ($A = Na, K, Rb, Cs$). *Cryst. Growth. Des.*, **2016**, 16, 5268-5272.

Locock A.J., Burns P.C., Flynn T.M. Structures of strontium-and barium-dominant compounds that contain the autunite-type sheet. *Can. Mineral.*, **2005**, 43, 721-733.

McBurney T.C., Murdoch J. Haiweeite, a new uranium mineral from California. *Am. Mineral.*, **1959**, 44, 839-843.

Mereiter K. Crystal structure and crystallographic properties of a schröckingerite from Joachimsthal. *Tscher. Miner. Petrog.*, **1986**, 35, 1-18.

Mesbah A., Szenknect S., Clavier N., Lozano-Rodriguez J., Poinssot C., Auwer D.C., Ewing R.C., Dacheux N. Coffinite, $USiO_4$, Is abundant in nature: So why is it so difficult to synthesize? *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 6687-6696.

Moore P.B. Crystal chemistry of the basic iron phosphates. *Am. Mineral.*, **1970**, 55, 135-169.

Morrison G., Smith M. D., zur Loye H.C. Understanding the formation of salt-inclusion phases: an enhanced flux growth method for the targeted synthesis of salt-inclusion cesium halide uranyl silicates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 7121-7129.

Morrison G., Smith M.D., Tran T.T., Halasyamani P.S., zur Loye H.C. Synthesis and structure of the new pentanary uranium (VI) silicate, $K_4CaUSi_4O_{14}$, a member of a structural family related to fresnoite. *Cryst. Eng. Comm.*, **2015**, 17, 4218-4224.

Morrison G., Smith M.D., zur Loye H.C. Flux versus hydrothermal growth: polymorphism of $A_2(UO_2)Si_2O_6$ ($A = Rb, Cs$). *Inorg. Chem.*, **2016**, 56, 1053-1056.

Morrison G., Tran T.T., Halasyamani P.S., zur Loye H.C. $K_8(K_5F)U_6Si_8O_{40}$: An intergrowth uranyl silicate. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 3215-3217.

Morrison G., zur Loye H.C. Flux Growth of $[\text{NaK}_6\text{F}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$ and $[\text{KK}_6\text{Cl}][(\text{UO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$: The effect of surface area to volume ratios on reaction products. *Cryst. Growth. Des.*, **2016**, 16, 1294- 1299.

Nováček R. Study of some secondary uranium minerals, *Vestn. Král. Ces. Spol. Nauk*, **1935**, 7, 1-36.

Plaisier J.R., Ijdo D.J. W., de Mello Donega C., Blasse G. Structure and luminescence of barium uranium disilicate ($\text{BaUO}_2\text{Si}_2\text{O}_6$). *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 738-743.

Plášil J. Structural complexity of uranophane and uranophane- β : implications for their formation and occurrence. *Eur. J. Mineral.*, **2018**, 30, 253-257.

Plášil J., Fejfarová K., Čejka J., Dušek M., Škoda R., Sejkora J. Revision of the crystal structure and chemical formula of haiweeite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{12})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$. *Am. Mineral.*, **2013**, 98, 718-723.

Plášil J., Petříček V., Locock A.J., Škoda R., Burns P.C. The (3+3) commensurately modulated structure of the uranyl silicate mineral swamboite-(Nd), $\text{Nd}_{0.333}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_{2.41}$. *Z. Kristallogr.*, **2018**, 233, 223-231.

Pozas J.M., Rossi G., Tazzoli V. Re-examination and crystal structure analysis of litidionite. *Am. Mineral.*, **1975**, 60, 471-474.

Read C. M., Smith M. D., Withers R., zur Loye H.C. Flux crystal growth and optical properties of two uranium-containing silicates: A_2USiO_6 ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$). *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 4520-4525.

Schoep A. La soddite, nouveau minéral radioactif, *CR Hebd. Acad. Sci.*, **1922**, 174, 1066-1067.

Schoep A. Sur la kasolite, nouveau minéral radioactif. *CR Acad. Sci. B Phys.*, **1921**, 173, 1476-1477.

Schoep A. Sur la sklodowskite, nouveau minéral uranifère; ses analogies avec l'uranotile, *B. Soc. Fr. Mineral. Cr.*, **1924**, 47, 162-172.

Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.*, **2015**, 71, 3-8.

Smith D.K. Uranium mineralogy. Uranium geochemistry, mineralogy, geology, exploration and resources. *Inst. Mining and Metallurgy, London*, **1984**, 43-88.

Vaes J.P. Sur un minéral de Kalongwe (Katanga). *Ann. Soc. Geol. Bel.*, **1933**, 56, 331-332.

Vochten R., Blaton N., Peeters O., Van Springel K., Van Haverbeke L. A new method of synthesis of boltwoodite and of formation of sodium boltwoodite, uranophane, sklodowskite and kasolite from boltwoodite. *Can. Mineral.*, **1997**, 35, 735-741.

Wang X., Huang J., Liu L., Jacobson A.L. The novel open-framework uranium silicates $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ (USH-1) and $\text{RbNa}(\text{UO}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USH-3). *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 406-410.

Websky M. Ueber die geognostischen Verhältnisse der Erzlagerstätten von Kupferberg und Rudelstadt in Schlesien, *Z. Dtsch. Ges. Geowiss.*, **1853**, 5, 373-438.

Wright A.F., Lehmann M.S. The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction. *J. Solid State Chem.*, **1981**, 36, 371-380.