

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

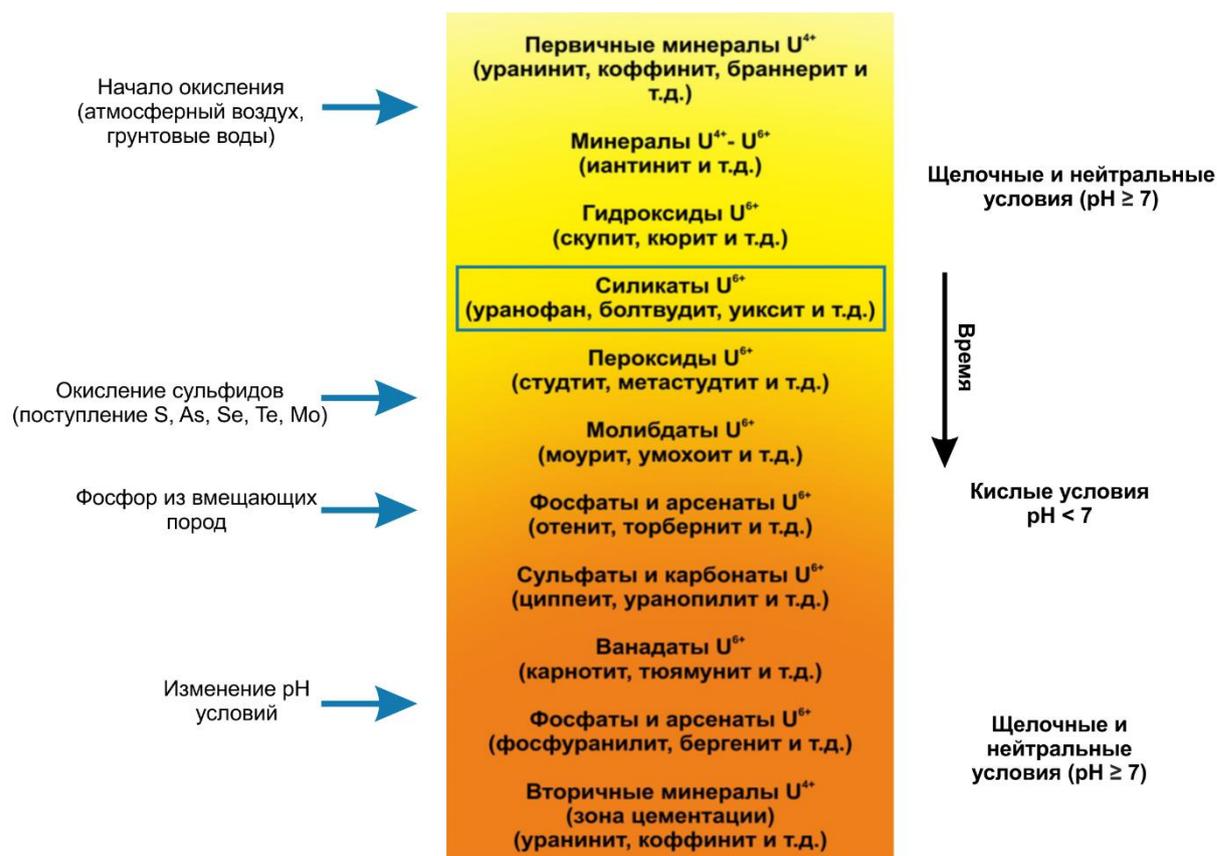
На протяжении нескольких столетий большой интерес представляет изучение минеральных парагенезисов урановых месторождений. На сегодняшний день известно 296 минералов четырех, пяти и шестивалентного урана. В природе наиболее устойчивыми являются четырех и шестивалентные формы. Минералы четырехвалентного 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  $\text{Ca}(\text{Gd},\text{Dy})_2(\text{UO}_2)_{24}(\text{SiO}_4)_4(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{48}$  (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 содиита 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, PbO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, (UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. Методы синтеза подробно описаны в разделе 2.

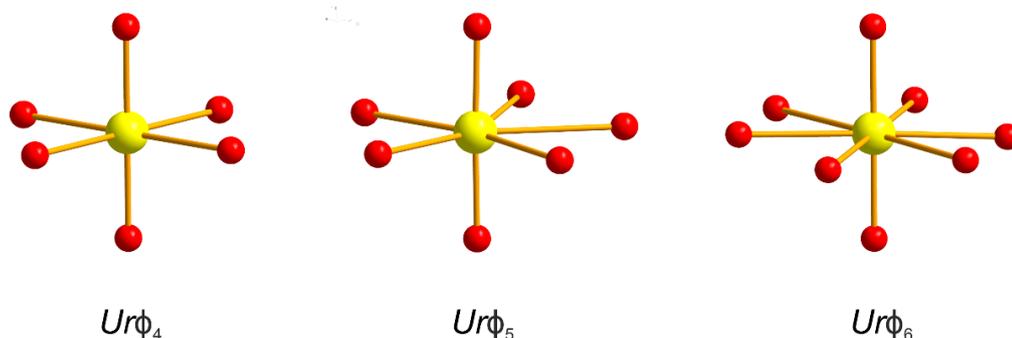
В качестве методов исследования полученных соединений использовались монокристаллическая и порошковая дифрактометрия, электронно-зондовый микроанализ, оптические исследования. Монокристаллические эксперименты проводились на дифрактометрах Bruker Каппа APEX DUO и Rigaku XtaLAB Synergy-S. Электронно-зондовый 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  $\text{U}^{3+}$  - 1.03 Å,  $\text{U}^{4+}$  - 0.93 Å,  $\text{U}^{5+}$  - 0.87 Å,  $\text{U}^{6+}$  - 0.79 Å (Сидоренко, 1980). Значения электроотрицательности для  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$  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  $\text{U}^{6+}$  является образование линейного комплекса, получившего в работах Эванса (Evans, 1963) название уранил-иона ( $\text{UO}_2^{2+}$  – *Ur*). В уранил-ионе два кислорода располагаются в вертикальной плоскости, угол связи O–U–O около  $180^\circ$ , 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 SiO<sub>4</sub> 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 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup>, [Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sup>8-</sup>, [Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub>]<sup>10-</sup>, одна структура может содержать несколько типов силикатных блоков (табл. 1).

**Таблица 1.** Силикаты уранила с островными кремнекислородными комплексами.

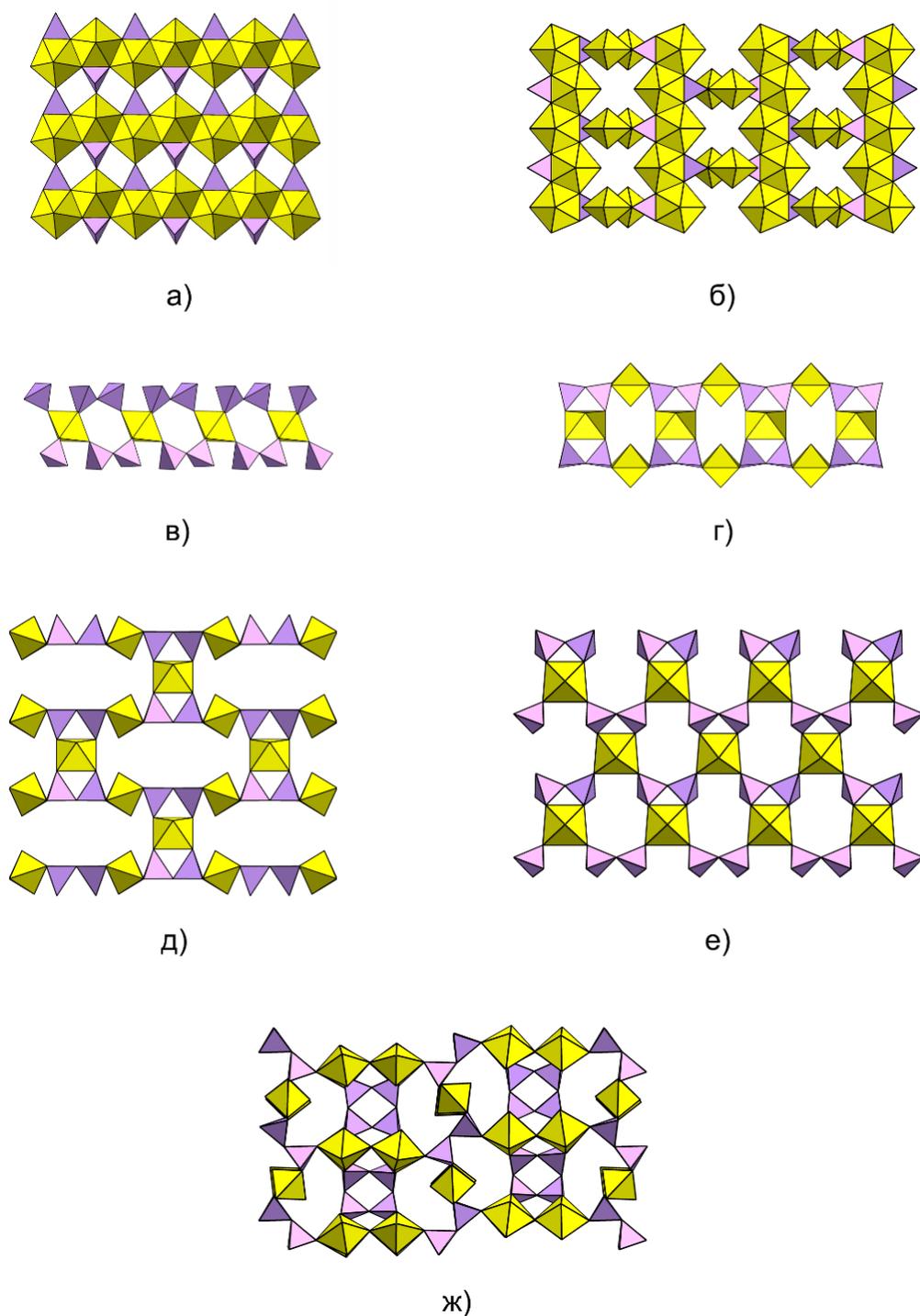
Тип комплекса	Формула соединения	Пр. группа	a, Å / α, °	b, Å / β, °	c, Å / γ, °	Ссылка
[SiO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	α-уранофан, Ca[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub>	15.909	7.002 / 97.27	6.665	Plasil, 2018
	β-уранофан, Ca[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub> /a	13.966	15.443 / 91.38	6.632	Plasil, 2018
	Казолит, Pb[(UO <sub>2</sub> )(SiO <sub>4</sub> )](H <sub>2</sub> O)	P2 <sub>1</sub> /c	6.70	6.93 / 105.00	13.28	Plasil et al, 2010
	Болтвудит, K[(UO <sub>2</sub> )(SiO <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub>	P2 <sub>1</sub> /m	7.077	7.060 / 104.98	6.648	Burns, 1998
	Натроболтвудит, Na[(UO <sub>2</sub> )(SiO <sub>3</sub> OH)](H <sub>2</sub> O)	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	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 <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	Складовскит, Mg[(UO <sub>2</sub> )(SiO <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	<i>C2/m</i>	17.382	7.047 / 105.88	6.610	Burns, 1998	
	Купроскладовскит, Cu[(UO <sub>2</sub> )(SiO <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	<i>P-1</i>	7.052 / 109.23	9.267 / 89.84	6.655 / 110.01	Burns, 1998	
	Урсинит, Co[(UO <sub>2</sub> )(SiO <sub>3</sub> OH)] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	<i>Cmca</i>	7.04	17.55	12.73	Kabatko et al., 2006	
	Свамбоит, Nd <sub>0.333</sub> [(UO <sub>2</sub> )(SiO <sub>3</sub> OH)](H <sub>2</sub> O) <sub>2.41</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	6.65	6.98 / 102.59	8.80	Plasil et al., 2018	
	Соддит, [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	<i>Fddd</i>	8.334	11.212	18.668	Colmenero et al., 2017	
	Na <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )F <sub>2</sub> ]	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	6.975	6.975	18.31	Blaton et al., 1999	
[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	Na <sub>6</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>C2/m</i>	22.323	7.463 / 99.377	5.777	Li et al., 2019	
	[Na <sub>3</sub> K <sub>3</sub> ][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	<i>P-1</i>	5.798 / 103.59	7.588 / 102.88	12.807 / 90.06	Chen et al., 2016	
	[Na <sub>3</sub> Rb <sub>3</sub> ][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P-1</i>	5.799 / 78.265	7.575 / 79.14	12.937 / 89.94	Chen et al., 2016	
	[K <sub>3</sub> Cs <sub>4</sub> F][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	7.809	22.282	14.086	Lee et al., 2009	
	[NaRb <sub>6</sub> F][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>Pnmm</i>	11.143	13.515	7.887	Lee et al., 2009	
	[NaK <sub>6</sub> F][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>Pnmm</i>	11.082	13.115	7.842	Morrison et al., 2016	
	[KK <sub>6</sub> Cl][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>Pnmm</i>	11.083	13.585	7.869	Morrison et al., 2016	
	[Cs <sub>2</sub> Cs <sub>5</sub> F][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	7.556	9.864 / 91.71	18.554	Morrison et al., 2016	
	[K <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> ][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>P-1</i>	6.635 / 98.32	6.679 / 93.62	9.699 / 112.31	Liu et al., 2015	
	[K <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> ][(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	<i>C2/m</i>	13.154	15.159 / 104.64	5.824	Liu et al., 2018	
	[K <sub>8</sub> K <sub>5</sub> F][U <sub>6</sub> (Si <sub>8</sub> O <sub>40</sub> )]	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	11.803	13.698	26.679	Morrison et al., 2016	
	[Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>8-</sup>	Cs <sub>2</sub> [USiO <sub>6</sub> ]	<i>Immm</i>	8.581	13.001	13.881	Read et al., 2015
		Rb <sub>2</sub> [USiO <sub>6</sub> ]	<i>Immm</i>	8.492	12.668	13.508	Read et al., 2015
Rb <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )](H <sub>2</sub> O)		<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	7.699	20.97 / 97.92	12.05	Huang et al., 2002	
[RbNa][(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )](H <sub>2</sub> O)		<i>P-1</i>	7.367 / 78.02	7.869 / 75.01	8.177 / 83.74	Wang et al., 2002	
[K <sub>4</sub> Ca][U(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]		<i>P-1</i>	6.635 / 98.32	6.679 / 93.62	9.699 / 112.31	Liu et al., 2015	
[K <sub>8</sub> K <sub>5</sub> F][U <sub>6</sub> (Si <sub>8</sub> O <sub>40</sub> )]		<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	11.803	13.698	26.679	Morrison et al., 2016	
[Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>8-</sup>	[Cs <sub>9</sub> Cs <sub>6</sub> Cl][(UO <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> )]	<i>P-1</i>	7.350 / 89.29	15.332 / 89.99	17.255 / 76.45	Morrison et al., 2016	
[Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (OH)] <sup>9-</sup>	K <sub>5</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (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  $\alpha$ -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  $\text{SiO}_4$ . В 1935 году описан  $\beta$ -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  $\text{SiO}_4$  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  $\alpha$ - и  $\beta$ -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), складовскит,  $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_6$  (Schoep, 1924), купроскладовскит,  $\text{Cu}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2(\text{H}_2\text{O})_6$  (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  $\text{SiO}_4$ . Минерал был впервые описан в 1922 году (Schoer, 1922). Структура минерала представляет собой каркас (рис. 3б), образованный уранил силикатными цепочками, подобным цепочкам в  $\alpha$ -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  $\text{UrO}_4\text{F}$ .

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  $\text{TO}_4$  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  $\text{UrO}_4$  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).

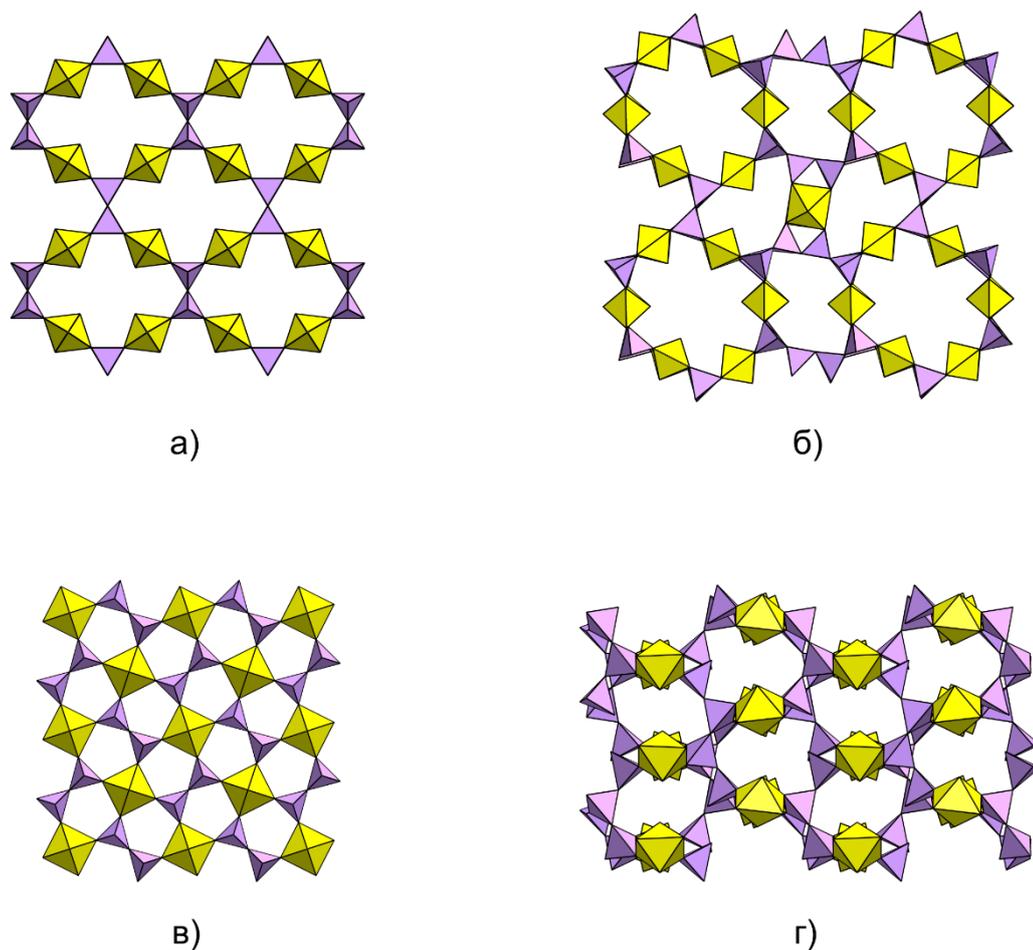
Кристаллические структуры двух силикатов  $\text{Cs}_2[\text{USiO}_6]$  и  $\text{Rb}_2[\text{USiO}_6]$ , описанных в работе группы (Read et al., 2015), состоит из десятичленных колец, образованных объединением полиэдров  $\text{UrO}_4$  и групп  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  (рис. 4а). Данные соединения 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  $\text{SiO}_4$  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  $\text{TO}_4$  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  $\alpha$ - и  $\beta$ - $Cs_2[(UO_2)(Si_2O_6)]$  является морфология силикатных цепочек. Аналогичный полиморфизм наблюдается в паре  $\beta$ -кварц –  $\beta$ -тридимит (Wright et al., 1981): при  $870^\circ C$   $\beta$ -кварц превращается в  $\beta$ -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 <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	K <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	<i>C2/c</i>	21.695	14.416 / 136.71	16.073	Li et al., 2018
	Ba[(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )]	<i>Cmcm</i>	5.703	16.464	7.496	Plasier et al., 1995
	α-Cs <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )]	<i>Ibca</i>	15.137	15.295	16.401	Chen et al., 2005
	Rb <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )](H <sub>2</sub> O) <sub>0.5</sub>	<i>Pbca</i>	14.627	15.145	16.645	Huang et al., 2002
	Cs <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )](H <sub>2</sub> O) <sub>0.5</sub>	<i>Pbca</i>	15.047	15.427	16.732	Huang et al., 2002
	Rb <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	<i>I2/a</i>	14.993	14.803 / 90.72	16.238	Morrison et al., 2017
	β-Cs <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )]	<i>C2</i>	12.136	10.043 / 95.85	7.789	Morrison et al., 2017
[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	[Cs <sub>3</sub> F][(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	<i>Imma</i>	15.476	7.815	12.756	Morrison et al., 2016
	Na <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )](H <sub>2</sub> O) <sub>0.5</sub>	<i>I4/mcm</i>	18.033	18.033	7.775	Liu et al., 2016
	Cs <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	<i>Cmca</i>	7.72	19.87	24.02	Liu et al., 2016
	Rb <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	10.348	23.730 / 110.48	7.628	Liu et al., 2016
[Si <sub>5</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>6-</sup>	Хейвинит, Ca[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Si <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )(OH) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	<i>Pbcn</i>	18.30	14.23	17.92	Plasil et al., 2013
[Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> ] <sup>10-</sup>	[Cs <sub>2</sub> Cs <sub>5</sub> F][(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> )]	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	10.374	19.280	7.180	Morrison et al., 2016
	[Cs <sub>9</sub> Cs <sub>6</sub> Cl][(UO <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> )]	<i>P-1</i>	7.350 / 89.29	15.332 / 89.99	17.255 / 76.45	Morrison et al., 2016
[Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ] <sup>8-</sup>	Rb <sub>4</sub> [(UO <sub>2</sub> )(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )]	<i>P-1</i>	6.844 / 72.79	8.314 / 88.74	11.273 / 77.95	Huang et al., 2002
[Si <sub>10</sub> O <sub>30</sub> ] <sup>20-</sup>	K <sub>14</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>30</sub> ]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	12.902	11.125 / 90.80	13.952	Li et al., 2018

Соединение Ba[(UO<sub>2</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)] является слоистым силикатом уранила (Plasier et al, 1995). Слои, изображенные на рисунке 5в, образованы цепочками [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> и полиэдрами U<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Подобные слои наблюдаются в структуре минерала харадаита, Sr[V<sup>4+</sup>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)] (Basso et al., 1995).

В структурах Cs<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)](H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub> и Rb<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)](H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub> (Huang et al., 2002) представлен еще один вид цепочек [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, изображенный на рисунке 5г. Такие цепочки соединяются с полиэдрами урана и образуют микропористый каркас, подобный каркасу в соединении Cs<sub>2</sub>[USiO<sub>6</sub>] (Read et al., 2015).

В работе китайских ученых было описано три силиката уранила с комплексом [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>. Соединения с общей формулой A<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)] (A = Na, Rb, Cs) имеют разную структуру (Liu et al., 2016). Рубидиевая и цезиевая фаза образуют топологические эквивалентные каркасы, кремнекислородными цепочками [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>, 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  $\text{UrO}_4$  с образованием 12-членных уранил силикатных колец, в каналах которых располагаются атомы цезия и фтора.

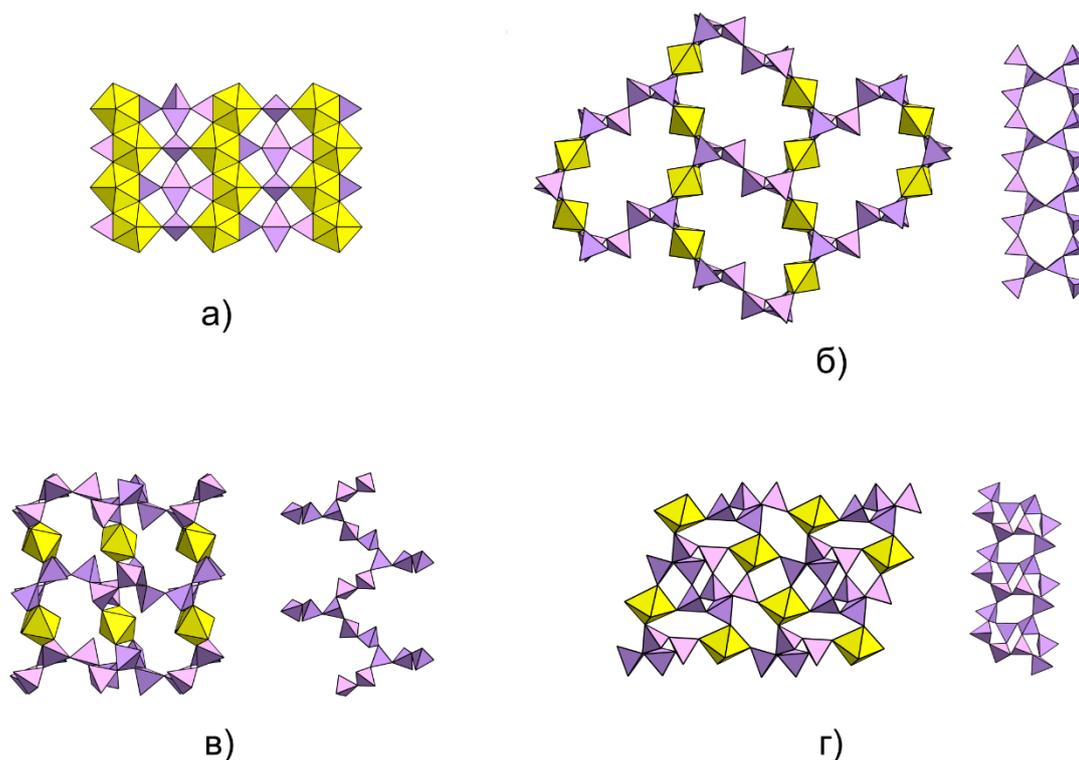
Минерал хейвиит,  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{12})(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_6$ , впервые был описан в 1959 году (McBurney et al., 1959) и с тех пор его структура уточнялась несколько раз в связи с проблемой определения пространственной группы (Plasil et al., 2013). Минерал 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  $\text{UrO}_4$  (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.



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  $\text{UO}_4$  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  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{K}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  (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  $200^\circ\text{C}$  (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  $\text{SiO}_4$  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).

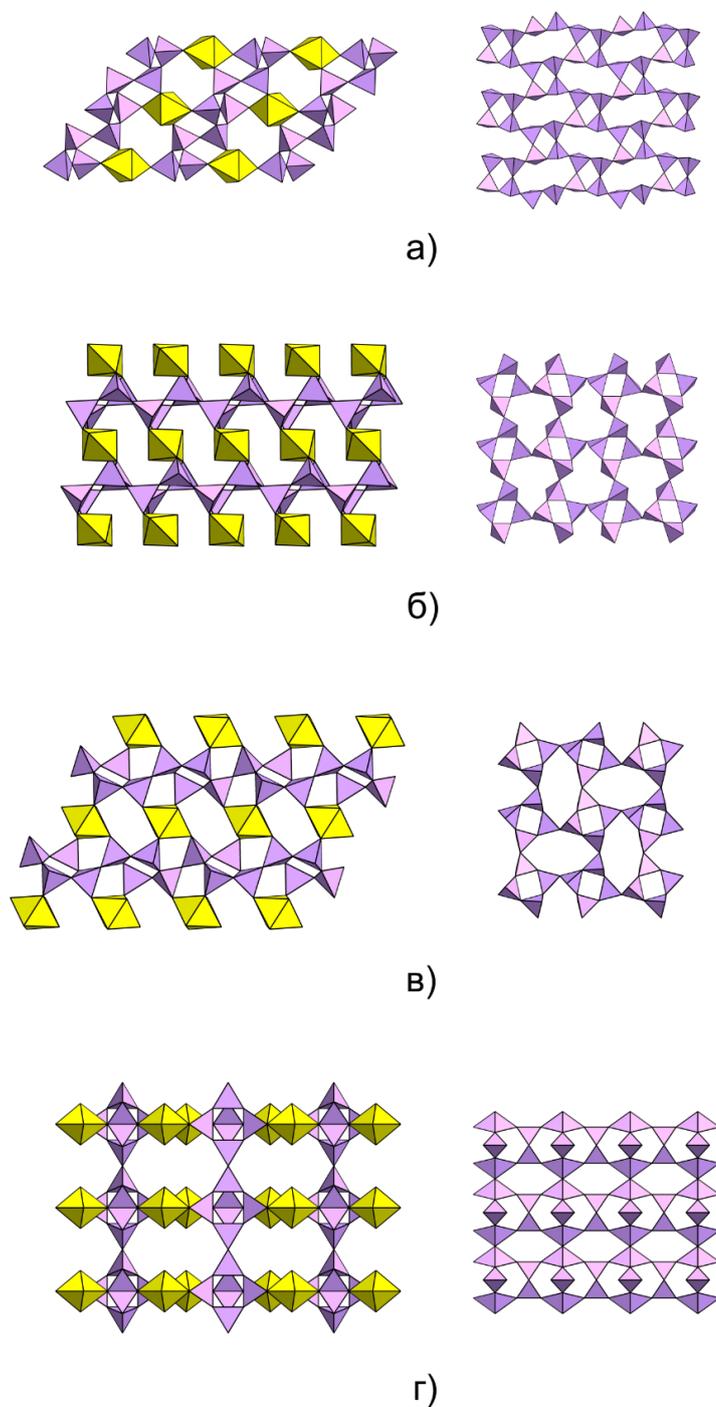
**Таблица 3.** Уранил силикаты с слоистыми комплексами.

Тип комплекса	Формула соединения	Пр. группа	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	Ссылка
[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] <sup>4-</sup>	$\text{KNa}_3[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2](\text{H}_2\text{O})_4$	<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>P2<sub>1</sub>/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>P2<sub>1</sub>/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 <sub>5</sub> O <sub>13</sub> ] <sup>6-</sup>	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 <sub>8</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>6-</sup>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_8\text{O}_{19}]$	<i>Pnma</i>	14.196	14.627	23.054	Babo et al, 2013
[Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ] <sup>8-</sup>	$\text{K}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{20})](\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P2<sub>1</sub></i>	14.179	14.179	14.965	Li et al., 2019
[Si <sub>10</sub> O <sub>22</sub> ] <sup>4-</sup>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{Si}_{10}\text{O}_{22}]$	<i>P2<sub>1</sub>/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  $\text{UrO}_5$  в каркас. Также известен безводный аналог минерала уиксит,  $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_5\text{O}_{13})]$  (Babo et al, 2013).

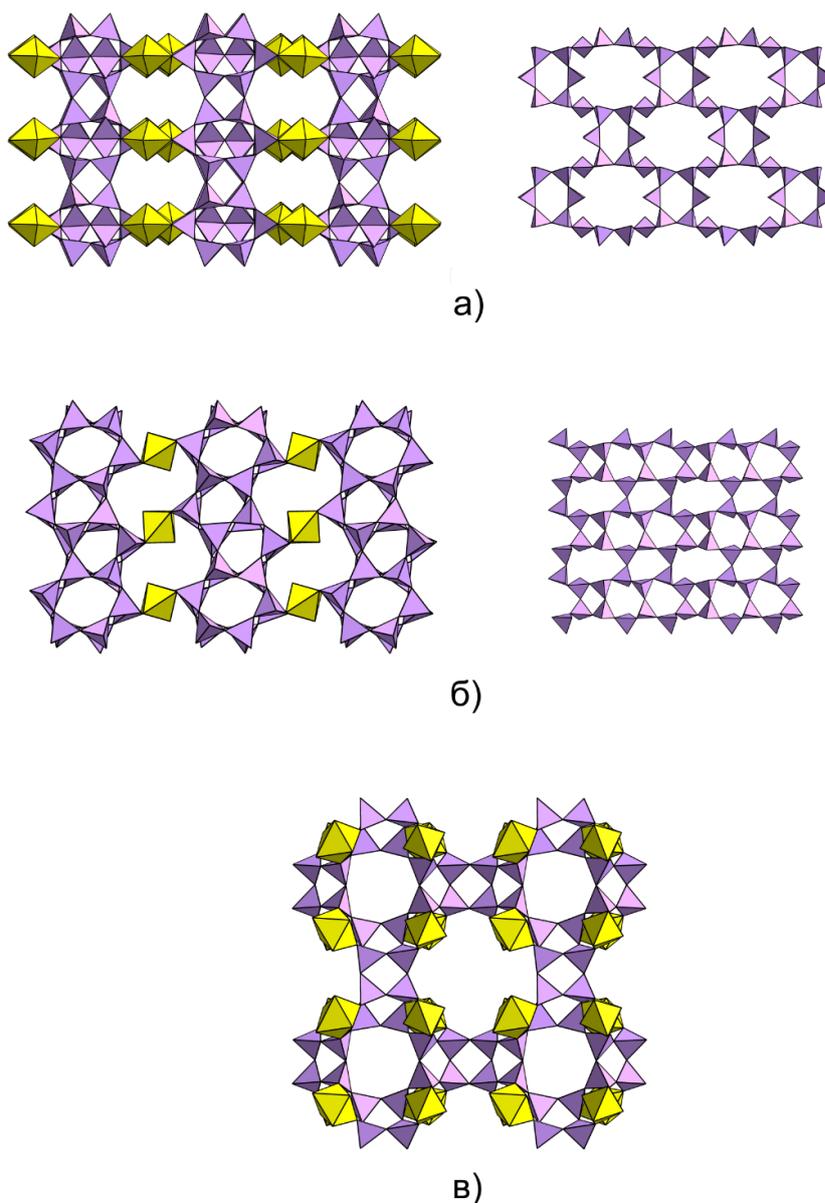
В структуре  $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_8\text{O}_{19})]$  слои  $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$  (рис. 8а), объединяясь через вершины силикатных тетраэдров образуют двойной слой  $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$ . Подобные слои наблюдаются в минерале уиксит. Двойные слои объединены цепочками 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  $\alpha$ - $K_2[(UO_2)Si_4O_{10}]$  (а),  $\beta$ - $K_2[(UO_2)Si_4O_{10}]$  (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, соддиита 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).

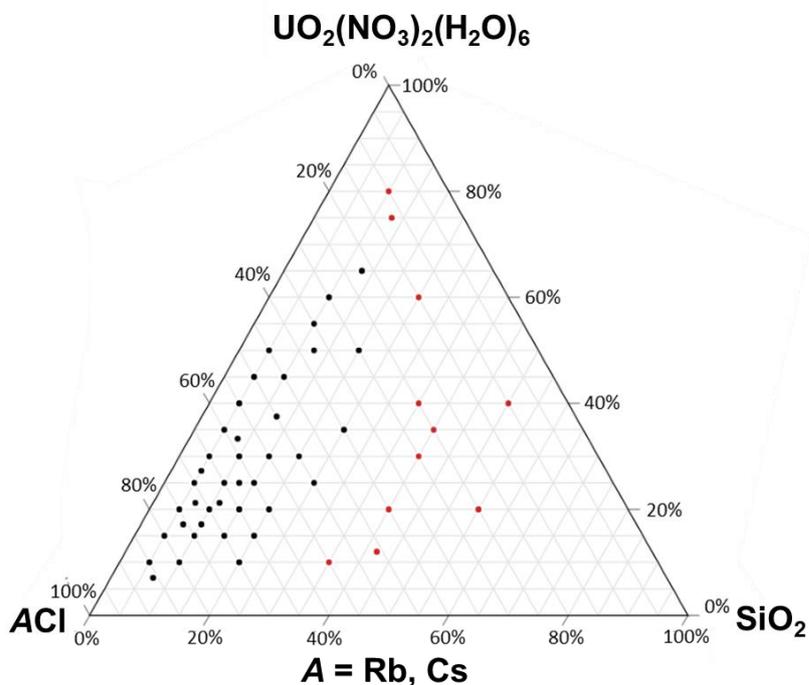
Более 20 новых уранил силикатов были получены при синтезах с использованием флюса (Li et al., 2018; Babo et al., 2013; Read et al., 2015). Флюс позволяет понизить температуру плавления компонентов системы. В качестве флюсов используют фториды, хлориды и бромиды щелочных металлов. Однокомпонентные флюсы 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.

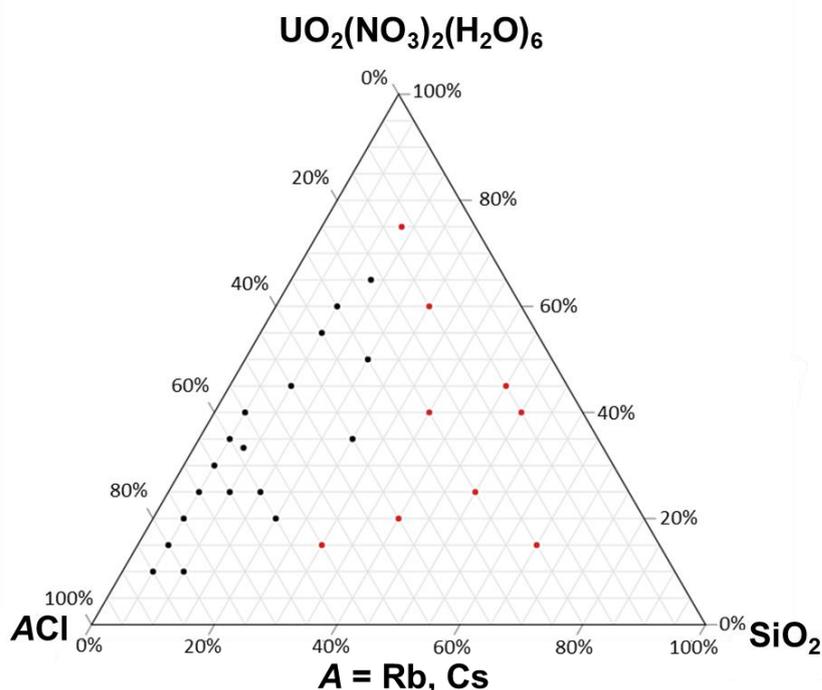
Синтезы проводились в системе  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6\text{-CsCl/RbCl-SiO}_2$ , с использованием реагентов, произведенных компанией Вектон. Во все синтезы добавляли 0.01г  $\text{SiO}_2$ . Все реагенты измельчались до получения однородной порошковой смеси и засыпались в кварцевые 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 $\alpha$ ) 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 $\alpha$ ). 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)
$\lambda$ (MoK $\alpha$ )	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 зависимые	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  $\text{RbCl}$  (Вектон, 99.7 %) и 0.012 г  $\text{SiO}_2$  (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).

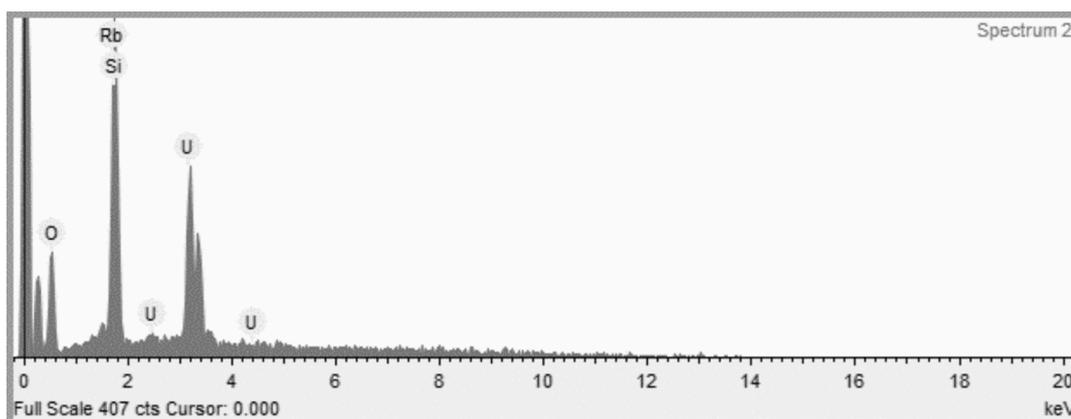


Рис. 11. Энергодисперсионный анализ соединения 1.

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).

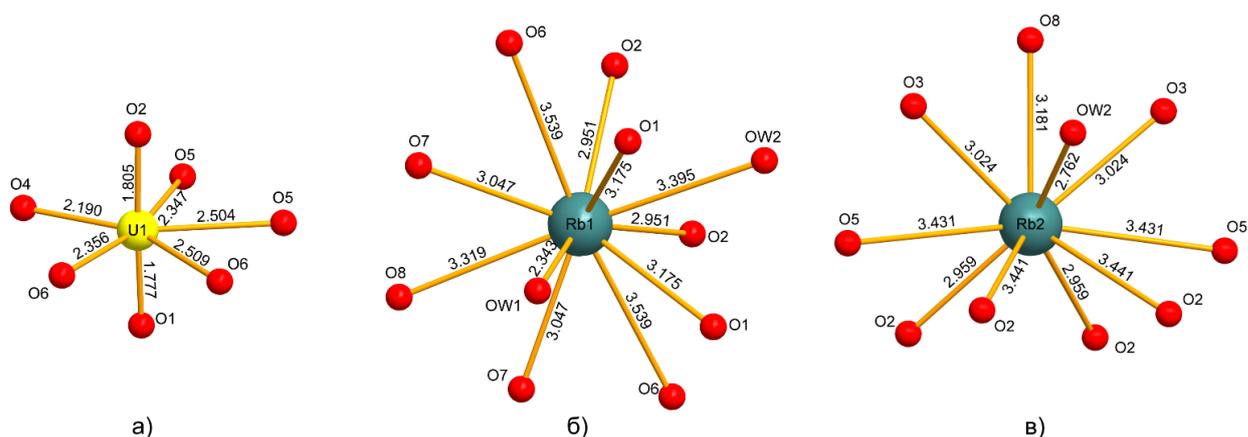


Рис. 12. Координация атомов урана (а) и рубидия (б, в) в структуре 1.

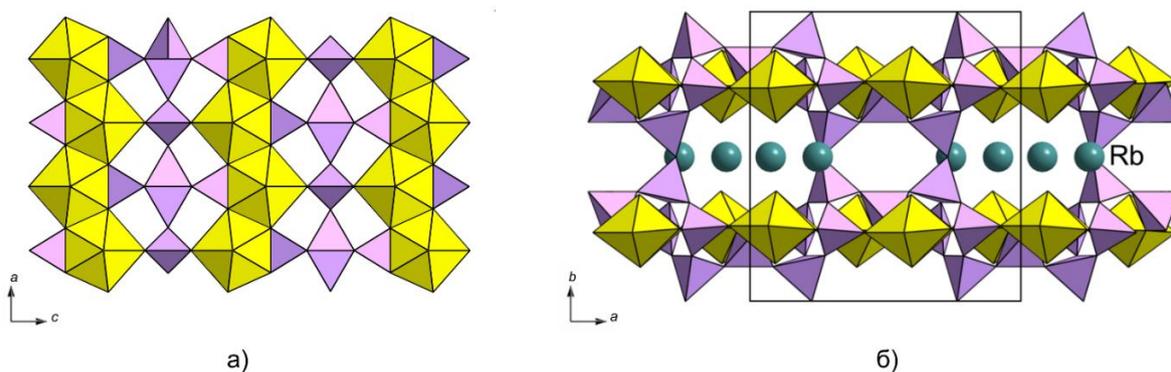
Локальный баланс валентности рассчитывался с учетом параметров, взятых из работы (Gagne, Hawthorne, 2015). Полученные значения хорошо согласуются с ожидаемыми валентностями атомов в структуре (табл. 5).

**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	$\Sigma_a$
O1	1.77				0.08		<b>1.93</b>
					0.08		
O2	1.66				0.14	0.13	<b>1.93</b>
					0.14	0.13	
						0.05	
						0.05	
O3			0.98	1.09		0.12	<b>2.07</b>
						0.12	
O4	0.74	1.03					<b>1.77</b>
		1.03					
O5	0.53		1.08			0.05	<b>1.99</b>
	0.38					0.05	
O6	0.52		1.13		0.04		<b>2.10</b>
	0.38				0.04		
O7			1.00	0.95	0.11		<b>1.95</b>
					0.11		
O8				0.99 <sup>*2</sup>	0.06	0.08	<b>1.98</b>
O9		0.96		1.09			<b>2.05</b>
		0.96					
OW1					0.48		<b>0.48</b>
OW2					0.05	0.20	<b>0.25</b>
$\Sigma_k$	<b>5.97</b>	<b>3.98</b>	<b>4.19</b>	<b>4.12</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	

В структуре **1** дипирамиды  $\text{UrO}_5$  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  $\text{SiO}_4$  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.

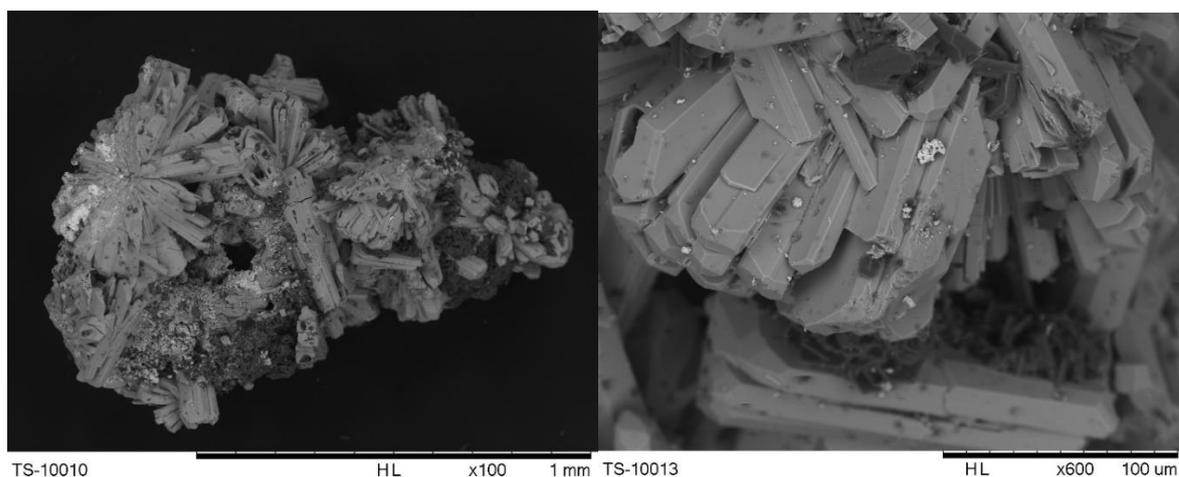
Различие в параметрах элементарной ячейки соединения **1** и уиксита проявляются в параметре  $a$  и угле  $\beta$ . В рубидиевом соединении  $a = 14.294 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.72^\circ$ , в минерале  $a = 14.196 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.58^\circ$ . Увеличение параметра и соответственно объема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

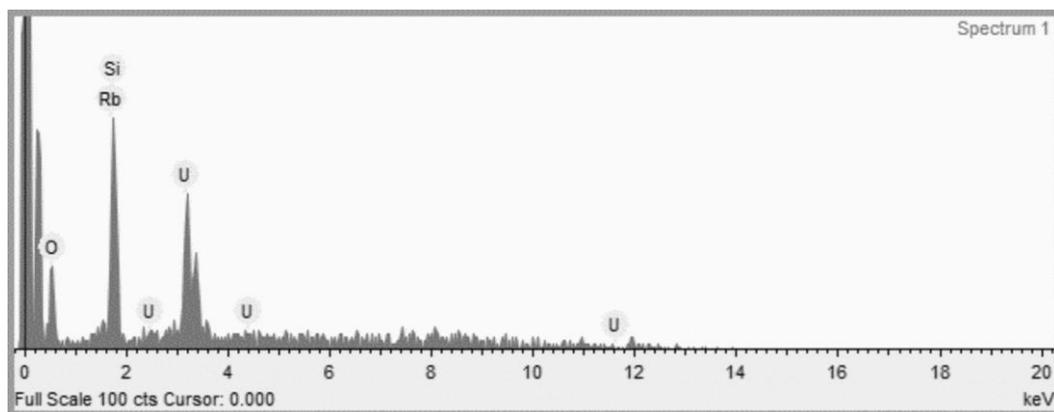


Рис. 15. Энергодисперсионный анализ соединения **2**.

В кристаллической структуре **2** имеется один симметрично независимый атома 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).

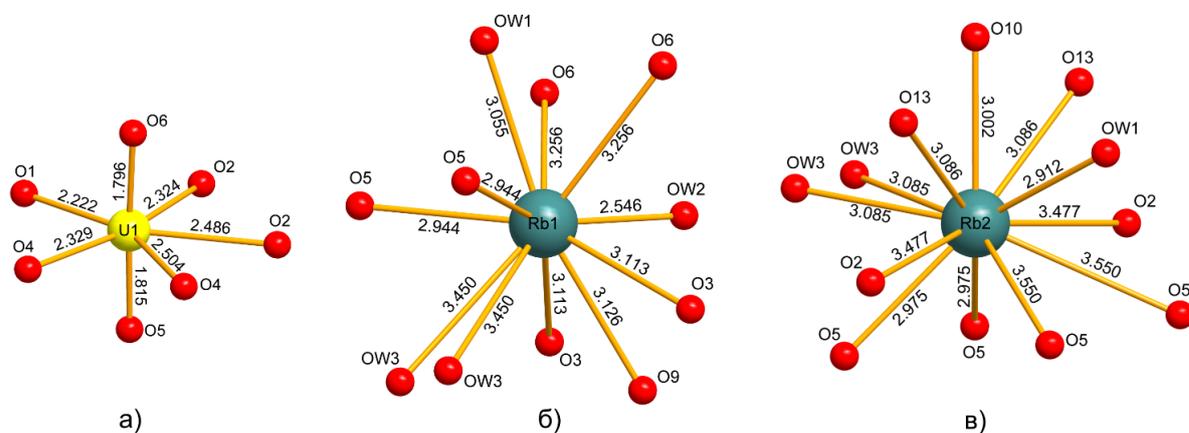


Рис. 16. Координация атомов урана (а) и рубидия (б, в) в структуре **2**.

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

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

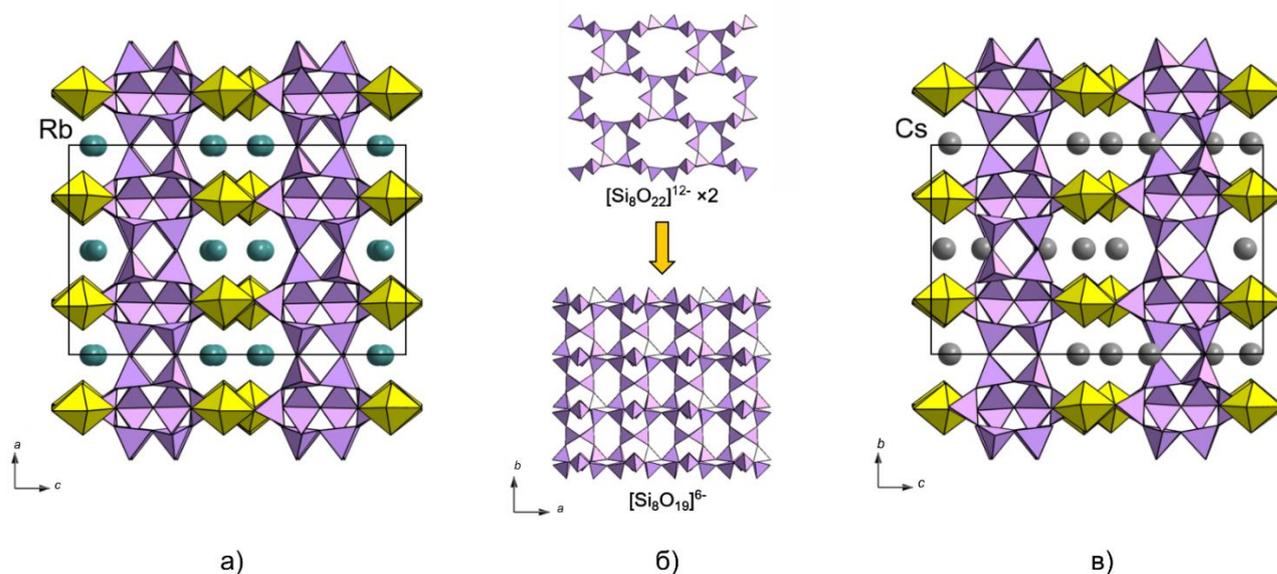
	U1	Si1	Si2	Si3	Si4	Rb1	Rb2	$\Sigma_a$
O1	0.69	1.09						<b>1.78</b>
O2	0.55		1.03				0.04	<b>2.13</b>
	0.55						0.04	
O3			1.01		1.04	0.10		<b>2.05</b>
						0.10		
O4	0.55		1.04					<b>1.97</b>
	0.38							
O5	1.63					0.14	0.13	<b>1.94</b>
						0.14	0.13	
							0.04	
							0.04	
O6	1.69					0.07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

В структуре **2** тетраэдры SiO<sub>4</sub> объединяясь по вершинам образуют слои [Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>]<sup>12-</sup>, построенные из двух типов кремнекислородных колец. Малые кольца образованы объединением шести, а большие четырнадцать тетраэдров SiO<sub>4</sub> (рис. 17б). Такие слои соединяются друг с другом через вершины с некоторым смещением, образуя двойные слои [Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>]<sup>6-</sup> (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 Cs<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>] 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).

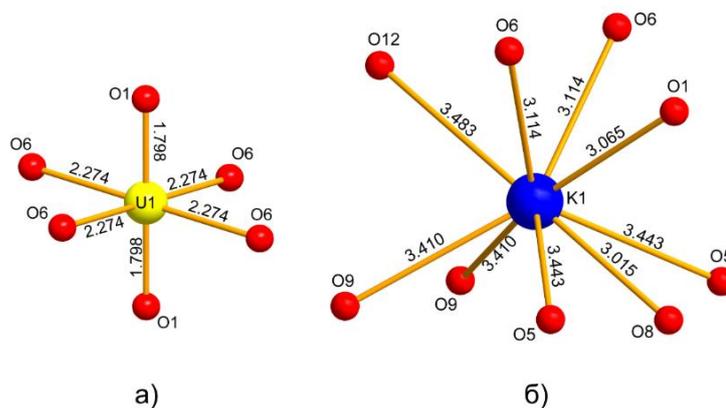


Рис. 18. Координация атомов урана (а) и калия (б) в структуре 3.

Кристаллическая структура соединения построена на основе каркаса (рис. 19а), образованного двойными слоями  $[\text{Si}_{10}\text{O}_{22}]^{4-}$  и полиэдрами урана  $\text{U}\text{rO}_4$ . 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.

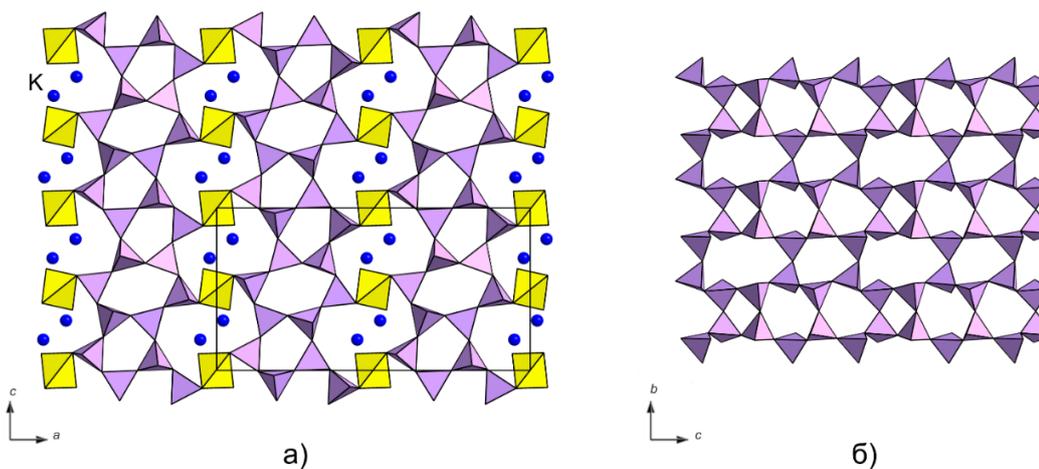
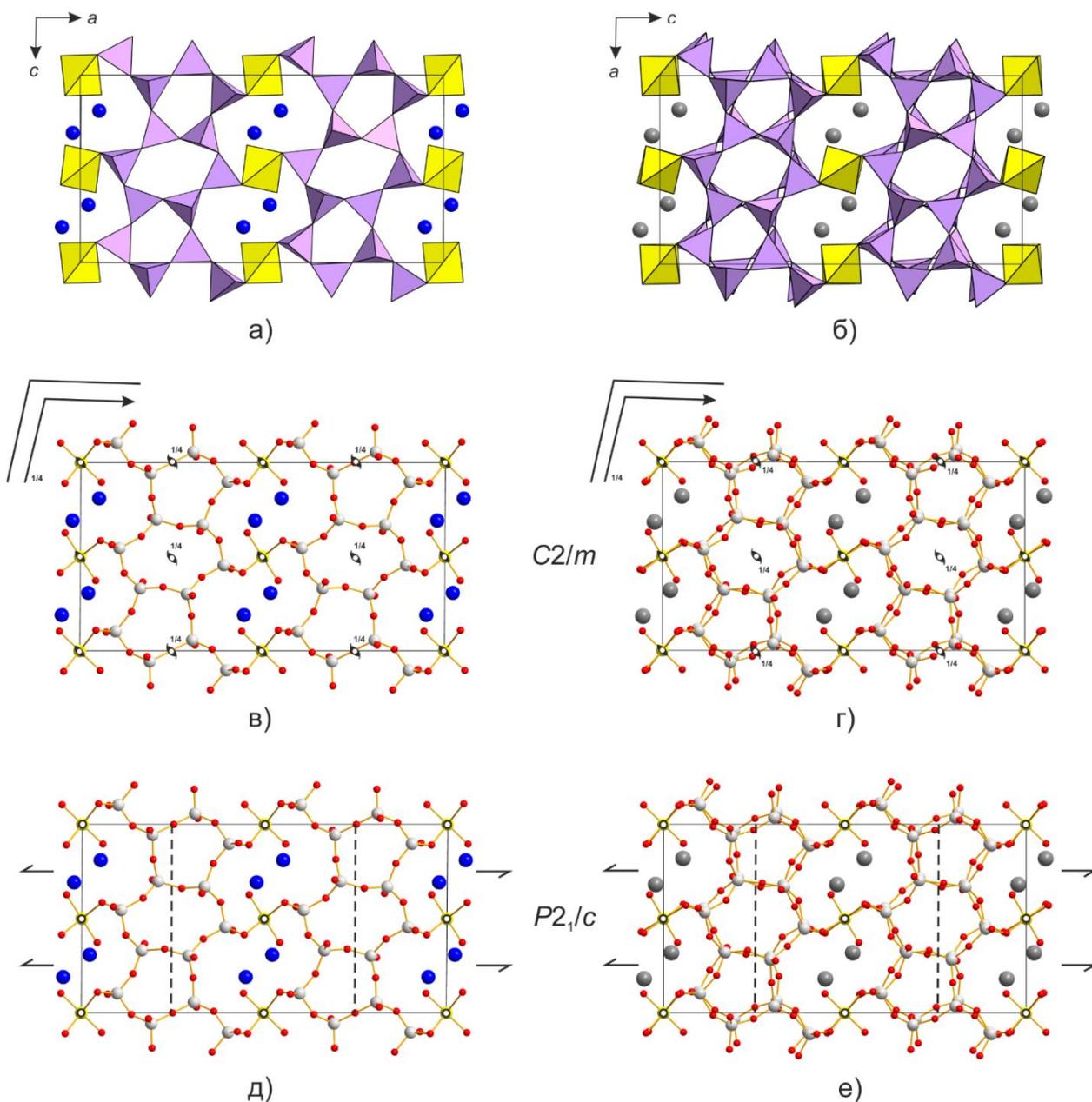


Рис. 19. Проекция кристаллической структуры соединения 3 на плоскость  $ac$  (а), одиночный слой (б); желтым цветом показаны полиэдры урана, фиолетовым – кремния.

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).

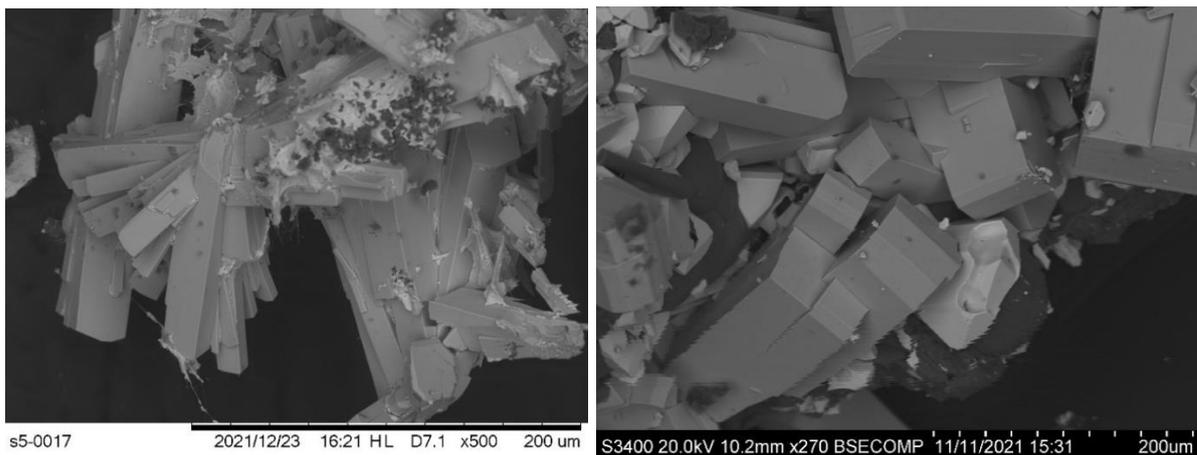


**Рис. 20.** Проекция кристаллических структур  $K_2[(UO_2)(Si_{10}O_{22})]$  (а) и  $Cs_2[(UO_2)(Si_{10}O_{22})]$  (б) на плоскость  $ac$ , наложение пространственной группы  $C2/m$  на проекцию калиевого (в) и цезиевого (г) соединений, наложение пространственной группы  $P2_1/c$  на проекцию калиевого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

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

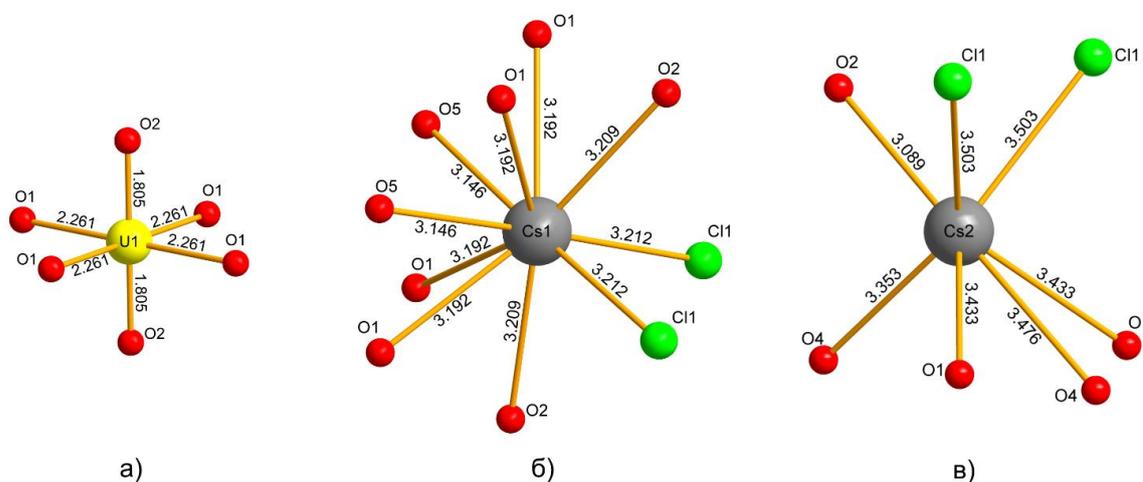
Соединения  $[Rb_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$  (4) и  $[Cs_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$  (5) получены в ходе экспериментов методом высокотемпературного синтеза из расплава в вакуумированных трубках (рис. 21). Исследование качественного состава подтвердило наличие и рубидиевой, и цезиевой фазы.

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  $700^\circ\text{C}$  из смеси  $0.048\text{ г RbCl}$  (Вектон, 99.7 %) и  $0.054\text{ г U}_3\text{O}_8$  и  $0.090\text{ г PbO}$  (Вектон, 99.7). Смесь реагентов нагревали в вакуумированной кварцевой трубке до  $900^\circ\text{C}$ , 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  $900^\circ\text{C}$  из смеси состава  $0.068\text{ г U}_3\text{O}_8$ ,  $0.105\text{ г CsCl}$  и  $0.014\text{ г SiO}_2$ .



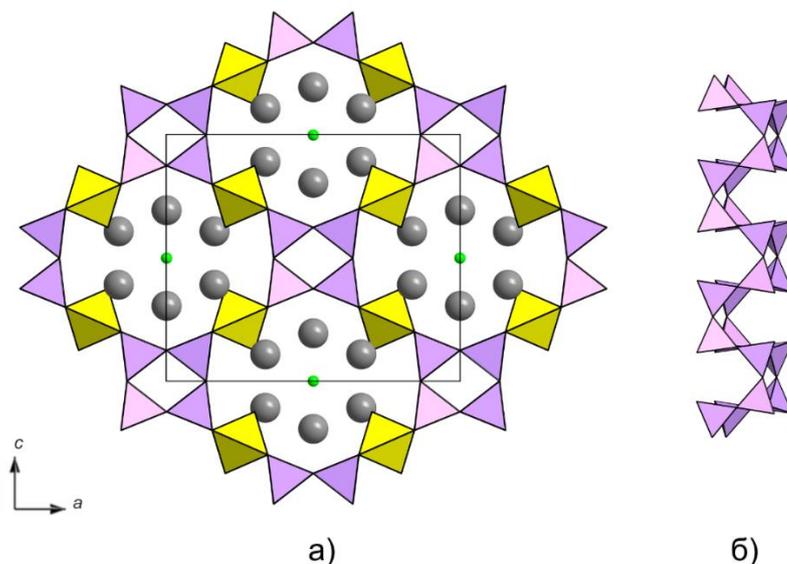
**Рис. 21.** Микроэлектронные изображения кристаллов соединения  $[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  (слева) и  $[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  (справа).

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 образуют четыре связи с атомами кислорода, формируя тетрагональную дипирамиду  $\text{UrO}_4$  ( $\langle\text{Ur-O}\rangle = 2.254\text{ \AA}$ ). Симметрично независимые атомы кремния координированы тетраэдрически с образованием анионов  $\text{SiO}_4$  ( $\langle\text{Si-O}\rangle = 1.604\text{ \AA}$ ).



**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).

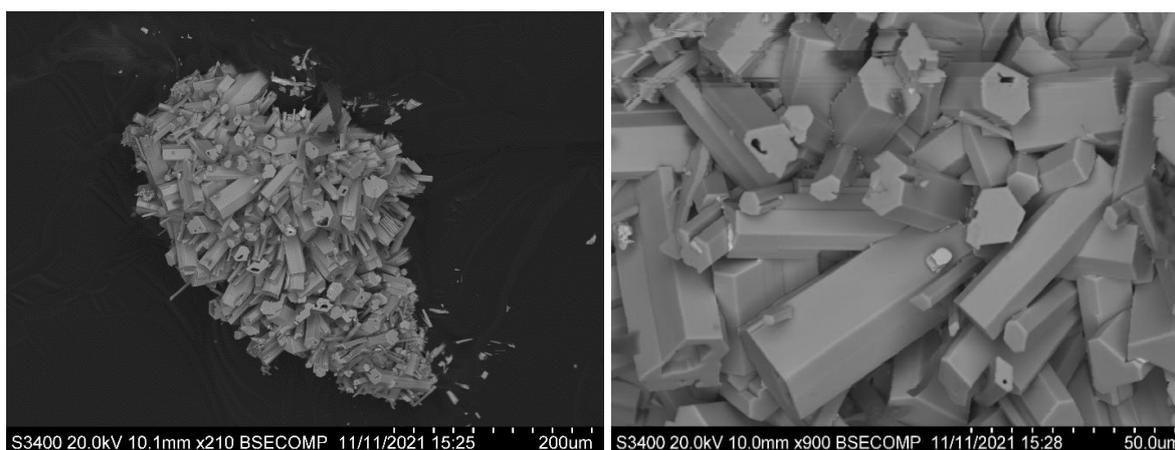
Соединение с аналогичным уранил силикатным каркасом описано в работе (Morrison et al., 2016). В соединении  $[\text{Cs}_3\text{F}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$  в каналах каркаса располагаются атомы цезия и фтора. Изоморфные замещения хлора на фтор приводят к изменениям параметров элементарной 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 <sup>3</sup>	1515.6(2)	1590.30(14)	1542.68(7)

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

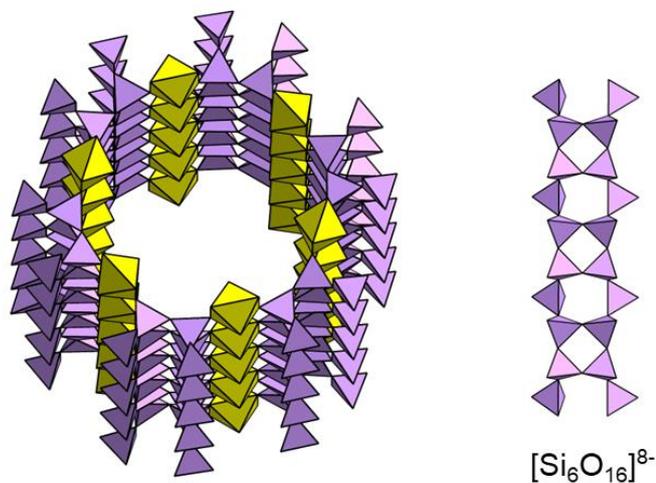
Кристаллы  $\text{Rb}_2[\text{KCl}]_4[(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$  (**6**) (рис. 24) получены в результате высокотемпературного синтеза в вакууме из смеси состава 0.010 г KCl, 0.078 г RbCl, 0.179 г  $\text{U}_3\text{O}_8$  и 0.010 г  $\text{SiO}_2$  (Вектон, 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**.

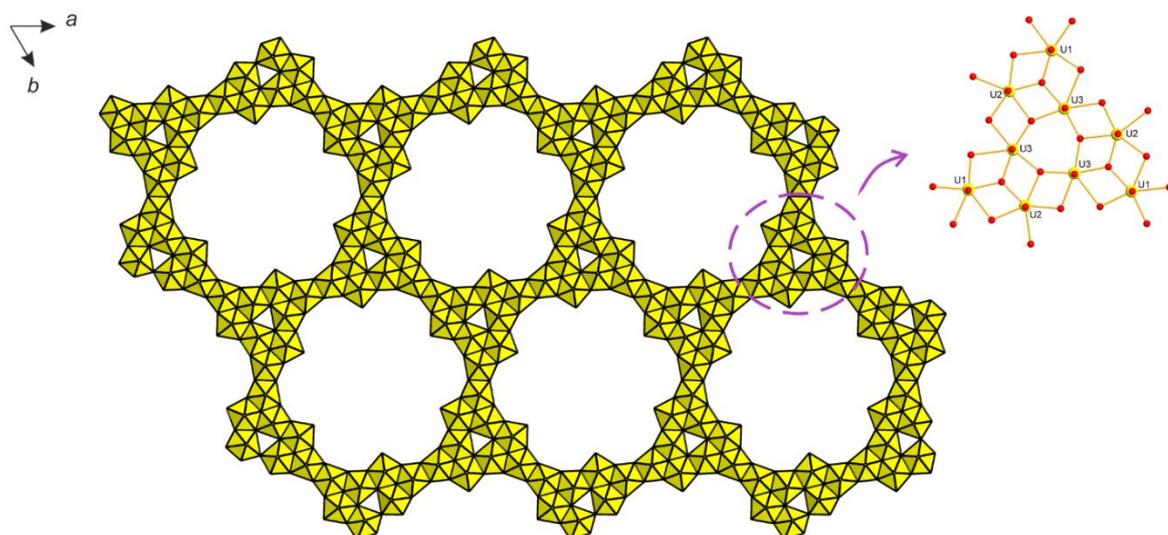
В кристаллической структуре **6** имеется четыре симметрично независимых атома урана, координированные в вертикальной плоскости двумя атомами кислорода, с образованием уранил-иона (*Ur*) ( $\langle \text{U-O} \rangle = 1.81 \text{ \AA}$ ). Уранил-ионы в экваториальной плоскости координируются четырьмя атомами кислорода с образованием тетрагональной дипирамиды  $\text{UrO}_4$  ( $\langle \text{U-O} \rangle = 2.22 \text{ \AA}$ ) и пятью атомами кислорода, формируя пентагональные дипирамиды  $\text{UrO}_5$  ( $\langle \text{U-O} \rangle = 2.36 \text{ \AA}$ ). Четыре симметрично независимых атома кремния координированы тетраэдрически с образованием анионов  $\text{SiO}_4$  ( $\langle \text{Si-O} \rangle = 1.61 \text{ \AA}$ ). 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  $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ , 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).

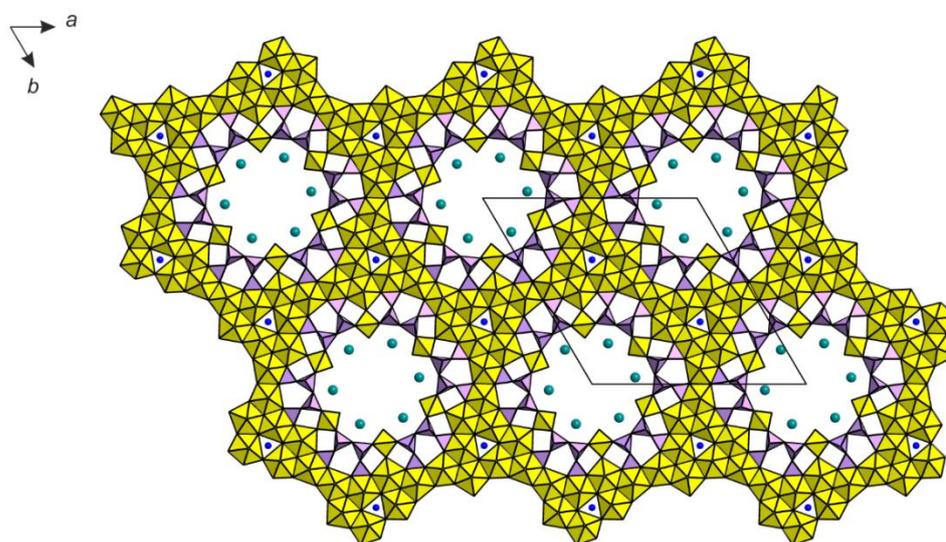


**Рис. 25.** Уранил силикатные трубки в кристаллической структуре соединения  $\text{Rb}_2[\text{KCl}]_4[(\text{UO}_2)_4(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ ; желтым цветом показаны полиэдры урана, фиолетовым – кремния.

В каналах трубок располагаются атомы рубидия, в пространстве между полиэдрами  $\text{UrO}_5$  – атомы калия (рис. 26б.). В межслоевом пространстве находятся разупорядоченные атомы калия, хлора и молекулы воды (рис. 27).



а)



б)

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

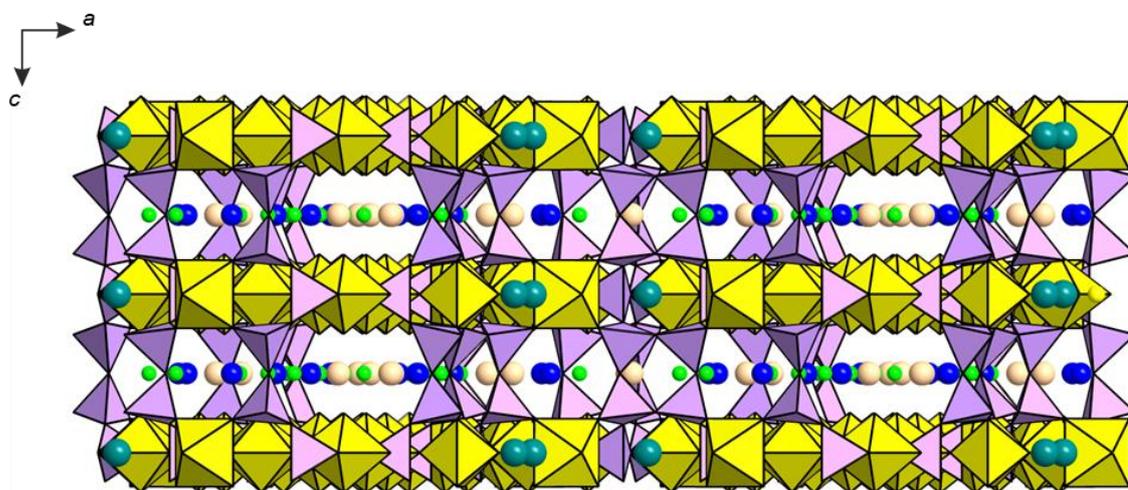


Рис. 27. Проекция соединения **6** на плоскость  $ab$  (б).

## 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 соддиита 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- $\beta$ : 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:  $\text{A}_2\text{USiO}_6$  ( $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ). *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.