

Санкт-Петербургский Государственный Университет

***САМАРКИНА Настасья Константиновна***

**Выпускная квалификационная работа**

***Изоморфизм в смешанных сульфат-селенатах уранила с рубидием***

Бакалавриат:

Направление *05.03.01 «Геология»*

Основная образовательная программа *СВ.5018. «Геология»*

Научный руководитель:

доцент кафедры кристаллографии,  
доктор геолого-минералогических наук  
Гуржий Владислав Владимирович

Рецензент:

СПбГУ, профессор кафедры радиохимии,  
доктор химических наук  
Мирославов Александр Евгеньевич

Санкт-Петербург

2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	4
1.1 Уранил-ион .....	4
1.2 Зоны окисления урановых месторождений.....	5
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	7
2.1 Природные минералы сульфаты уранила.....	7
2.2 Синтетические сульфаты и селенаты уранила .....	11
2.3 Смешанные сульфат-селенаты уранила с щелочными катионами .....	12
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	15
3.1 Синтетические эксперименты.....	15
3.2 Рентгенно-структурный анализ .....	16
3.3 Спектроскопические исследования.....	16
4 РЕЗУЛЬТАТЫ .....	18
4.1 Описание структуры .....	18
5 ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФАТ-СЕЛЕНАТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ.....	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	23
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	24

## ВВЕДЕНИЕ

Разведка и эксплуатация урана имеют важное значение для многих стран мира, поскольку спрос на использование урана в качестве источника энергии наиболее вероятно будет становиться всё более глобальным. Кроме того, атомная энергетика одна из самых экологичных с точки зрения выбросов углекислого газа.

Тем не менее, утилизация и переработка ядерных отходов являются необходимыми. Приповерхностный перенос урана представляет собой серьезную экологическую угрозу. Уран, как радиотоксин и тяжёлый металл, потенциально может вызвать негативные последствия для здоровья человека. Именно поэтому разработка безопасных и долгосрочных стратегий утилизации отработанного ядерного топлива является важной задачей.

Процесс изменения отработанного ядерного топлива и урана в природе приводят к одним и тем же продуктам выветривания. Таким образом, изучая процессы, происходящие в природных условиях, можно научиться предотвращать негативные последствия при обращении с радиоактивными материалами.

Целями данной работы являются подробное рассмотрение структур образованных  $U^{6+}$ , в частности, соединений с сульфатными и селенатными оксоанионами, а также катионами щелочных металлов для изучения фазообразования в системе с  $Rb^+$

К основным задачам относятся изучение вторичных минералов урана, а также условий их образования; проведение анализа всех известных минералов сульфата уранила и исследование синтетических соединений, в том числе смешанных сульфат-селенатов  $K^+$  и  $Cs^+$ .

В качестве практической составляющей, для изучения в системы с  $Rb^+$  лично автором поставлены синтетические эксперименты, сделан рентгенофазовый анализ, проведены фазовые анализы и интерпретация кристаллических структур. Соединения исследованы с помощью рамановской спектроскопии, микрозондового анализа, структуры получены проведением рентгеноструктурного анализа.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Уранил-ион

Наиболее устойчив в природе уран со степенью окисления 6+. Катион  $U^{6+}$  обычно встречается в кристаллических структурах будучи частью иона уранила  $UO_2^{2+}$  (Burns et al., 1997). Уранил представляет из себя линейную структуру  $O=U=O$ , где угол редко бывает меньше  $176^\circ$ . Длины U-O связей, в среднем, составляют 1.78-1.81 Å, что указывает на множественные связи (Burns et al., 1997). Перпендикулярно оси уранила в экваториальной плоскости координируются 4-6 лигандов, в большинстве структур этим лигандом является кислород:  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ; однако иногда это место занимают галогены (Peter C. BURNS, MARK L. MILLER, 1996). Образующиеся бипирамиды классифицируют следующим образом: тетрагональная, пентагональная и гексагональная (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Для экваториальных кислородов длины с связей с ураном составляют 2,264(64) Å, 2.368(100) Å и 2.460(107) Å, в тетрагональных, пентагональных и гексагональных пирамидах соответственно.

Лиганды обычно недонасыщены с точки зрения их требований к валентности связи и имеют тенденцию к полимеризации с дополнительными катионами, чаще всего координированными в тетраэдрические анионные группы ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ) (Lussier et al., 2016). Полиэдры уранила могут образовывать 5 типов соединений: изолированные полиэдры, конечные кластеры, цепи, листы и каркасы. Поскольку требования к валентности связи  $O=U$  удовлетворяются без дальнейшего связывания, а экваториальные анионы располагаются в плоскости, наиболее часто преобладают цепочечные и слоистые структуры (Burns et al., 1997).

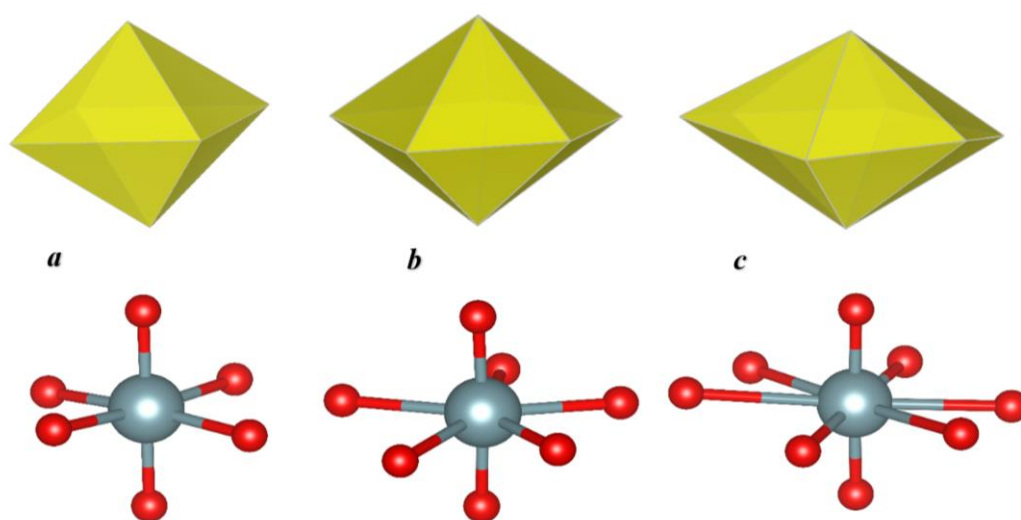


Рисунок 1. а. структура тетрагональной бипирамиды, б. структура пентагональной бипирамиды, с. структура гексагональной бипирамиды

## 1.2 Зоны окисления урановых месторождений

В природе более устойчив уран со степенями окисления 6+ и 5+, уран  $U^{5+}$  крайне неустойчив (Lussier et al., 2016).  $U^{4+}$  чаще всего встречается в природе в виде уранинита – оксида урана -  $UO_{2-x}$ , также известного, как минерал настуран (Finch & Ewing, 1992). Во влажной окисленной среде, в процессе коррозии происходит разложение минералов, главным образом, окислением  $U^{4+}$  до  $U^{6+}$ , такое окисление делится на несколько стадий (Burns et al., 1997).

1. Уранинит  $UO_{2-x}$ , коффинпит  $U_5SiO_4$  и браннерит  $UTi_2O_6$  – первичные минералы зоны окисления урановых месторождений, а также важнейшие руды на уран. На первой стадии изменяются до не содержащего металлических катионов минерала иантинита  $[U^{4+}(UO_2)_4O_6(OH)_4(H_2O)_4](H_2O)_5$  (Burns et al., 1997), а за тем до скупита  $(UO_2)_8O_2(OH)_{12}(H_2O)_{12}$  (Finch & Ewing, 1992). После следуют оксогидросиды уранила. Поскольку подземные воды обычно содержат некоторое количество растворенного кремнезема, кристаллизация ураниловых оксигидроксидов сопровождается образованием силикатов уранила, таких как соддиит, уранофан, складовскит, касолит и другие (Krivovichev, Sergey Plasil, 2013). Для этой фазы характерны нейтральные или щелочные условия, вызванные присутствием карбонатов и щелочей в жильном материале (Burns et al., 1997). Здесь же стоит упомянуть про гуммит – породу, представляющую из себя смесь скрытокристаллических агрегатов и включающую в себя гидроокислы и некоторые гидросиликаты урана (Finch & Ewing, 1992).

2. Следующая фаза начинается с окисления сульфидов, что приводит к образованию серной кислоты и, как следствие, понижению pH среды. Разрушение первичных сульфидов обеспечивает обогащение растворов различными катионами и анионами, включая  $Mo^{6+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и т.д. (Plášil, 2014). Весьма вероятно, что уранилмолибдаты, такие как мурит, умохоит и иригинит также образуются на этой стадии (Krivovichev, Sergey Plasil, 2013). Для этого этапа характерно образование фосфатов и арсенатов групп отенита, метаотенита, так называемых «урановых слюдок». В этот момент существенное количество  $U^{6+}$  может переносится за пределы зоны реакции, вплоть до полного вымывания урана (Plášil, 2014). В целом, состав парагенетических ассоциаций в зоне окисления зависит от соотношения между первичными минералами урана и сульфидами. Когда преобладают последние, высококислотные условия могут привести к полному удалению U из зоны окисления. Если же относительное количество сульфидов невелико, их окисление и растворение сопровождается изменением pH с кислого на нейтральный или слабощелочной, что является началом третьей стадии развития зоны окисления (Plášil, 2014).

3. Стадия, наступающая после растворения сульфидов, характеризуется образованием сульфатов и карбонатов, а после ванадатов и минералов группы фосфатов уранила, таких как арсенатуранила, бергенит и др. (Krivovichev, Sergey Plasil, 2013; Plášil, 2014).

4. В некоторых случаях в сильно восстановленных щелочных или нейтральных условиях могут образовываться вторичные  $U^{4+}$  минералы, такие как коффинит, нингиоит, лермонтовит, вячеславит и т.д. (Krivovichev, Sergey Plasil, 2013; Plášil, 2014). Осаждение этих минералов приводит к образованию руд с высокой концентрацией U, что называется вторичным обогащением или зоной цементации (Krivovichev, Sergey Plasil, 2013).

Следует отметить, что развитие конкретной геохимической среды в зонах окисления месторождений минералов U зависит от ряда факторов: минерального состава первичного месторождения, химического состава горных пород и подземных вод. Зоны окисления гидротермальных U месторождений были классифицированы Беловой (Белова, 1975) на бессульфидные, U-сульфидные и сульфидно-урановые

## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Природные минералы сульфаты уранила

Шестивалентная сера  $S^{6+}$  не только широко известна в природе, но и является одной из наиболее распространённых групп среди синтетических соединений  $U^{6+}$  наряду с селеном  $Se^{6+}$ . Интересно, что уранил-селенатов  $U-Se^{6+}$  в природе нет, хотя известно 7 природных селенитов. Минералы сульфата уранила являются одной из самых распространённых и представительных групп, на данный момент их известно 62 (Таблица 1).

Таблица 1. Минералы сульфата уранила и их параметры

Минерал Формула	Пр.гр.	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	Ссылка
Адольфпатераит $K(UO_2)(SO_4)(OH)(H_2O)$	$P2_1/c$	8.0462(1) / 90.0	7.9256(1) / 107.726(2)	11.3206(2) / 90.0	687.65(2)	(Plasil et al., 2012)
Альвилкинсит-(Y) $Y(H_2O)_7[(UO_2)_3(SO_4)_2O(OH)_3] \cdot 7H_2O$	$P2_12_12_1$	11.6194(5) / 90.0	12.4250(6) / 90.0	19.4495(14) / 90.0	19.4495(14)	(Kampf, Plášil, Čejka, et al., 2017)
Аммониматезиусит $(NH_4)_5(UO_2)_4(SO_4)_4(VO_5) \cdot 4H_2O$	$P4/n$	14.9405(9) / 90.0	14.9405(9) / 90.0	7.1020(5) / 90.0	1585.3(2)	(Kampf, Plášil, Nash, et al., 2019)
Аммониициппеит $(NH_4)_2[(UO_2)_2(SO_4)_2O_2] \cdot H_2O$	$Ccmb$	8.7944(3) / 90.0	14.3296(7) / 90.0	17.1718(12) / 90.0	2164.0(2)	(Kampf, Plášil, Olds, et al., 2018)
Белаковскит $Na_7(UO_2)(SO_4)_4(SO_3OH)(H_2O)_3$	$P-1$	5.4581(3) / 104.786(7)	11.3288(6) / 90.092(6)	18.4163(13) / 96.767(7)	1092.76(11)	(Kampf et al., 2014)
Бехункит $U(SO_4)_2(H_2O)_4$	$Pnma$	14.6464(3) / 90.0	11.0786(3) / 90.0	5.6910(14) / 90.0	923.43(4)	(Plášil et al., 2011)
Бештаутит $(NH_4)_2(UO_2)(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$P2_1/b$	7.7360(8) / 90.0	7.3712(5) / 102.123(8)	20.856(2) / 90.0	1162.76(19)	(Pekov et al., 2014)
Блюлизардит $Na_7(UO_2)(SO_4)_4Cl(H_2O)_2$	$C2/c$	21.1507(6) / 90.0	5.3469(12) / 104.913(3)	34.6711(9) / 90.0	3788.91(17)	(Plášil et al., 2014)
Бобкуит $NaAl(UO_2)_2(SO_4)_4 \cdot 18H_2O$	$P-1$	7.7912(2) / 68.961(5)	10.5491(3) / 70.909(5)	11.2451(8) / 87.139(6)	812.79(8)	(Kampf, Plášil, Kasatkin, & Marty, 2015)
Ветериллит $Na_2Mg(UO_2)_2(SO_4)_4 \cdot 18H_2O$	$P2_1/c$	20.367(1) / 90.0	6.8329(1) / 107.879(10)	12.903(3) / 90.0	1709.0(5)	(Kampf, Plášil, Kasatkin, & Marty, 2015)
Гешиберит $K_2(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)_2$	$Pna2_1$	13.7778(3) / 90.0	7.2709(4) / 90.0	11.5488(2) / 90.0	1156.92(7)	(Plášil, Hloušek, Kasatkin, Škoda, et al., 2015)

Гринлизардит (NH <sub>4</sub> )Na(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	<i>P1</i>	6.83617(17) / 98.636(7)	9.5127(3) / 93.713(7)	13.8979(10) / 110.102(8)	832.49(8)	(Kampf, Plášil, Nash, et al., 2018a)
Гуржиит Al(UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F·10H <sub>2</sub> O	<i>P-1</i>	7.193(2) / 67.20(3)	11.760(2) / 107.76(3)	11.792(2) / 89.99(3)	867.7(4)	(Kasatkin et al., 2022)
Дилиенсит Fe[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub>	<i>Pnn2</i>	15.8514(9) / 90.0	16.2478(7) / 90.0	6.8943(3) / 90.0	1775.6(1)	(Renaud Vochten et al., 1997)
Ежекит Na <sub>8</sub> [(UO <sub>2</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	<i>P6<sub>3</sub>m</i>	9.0664(11) / 90.0	9.0664(11) / 90.0	6.9110(6) / 120.0	491.97(12)	(Plášil, Hloušek, Kasatkin, Belakovskiy, et al., 2015)
Йоханнит Cu(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	<i>P-1</i>	8.903(2) / 109.87(1)°	9.499(2) / 112.01(1)°	6.812(2) / 112.01(1)	1907.93	(Haidinger W, 1830)
Клапротит Na <sub>6</sub> (UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	9.8271(4) / 90.0	9.7452(3) / 104.092(19)	20.8725(15) / 90.0	2121.41	(Kampf, Plášil, Kasatkin, Marty, & Čejka, 2017)
Кобальтциппеит Co(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	<i>B2/m</i>	8.650(4) / 90.0	14.252(9) / 104.092(19)	17.742(10) / 90.0	2121.41	(Frondel C et al., 1976)
Кокониноит Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O	<i>C2/c</i>	12.45(6) / 90.0	12.96(3) / 105.7	17.22(5) / 90.0	2674.82	(Young E J et al., 1966)
Лейдетит Fe(UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub>	<i>C2/c</i>	11.3203(3) / 90.0	7.7293(2) / 102.402(3)	21.8145(8) / 90.0	1864.18(10)	(J. Plášil et al., 2013)
Либбит [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	<i>P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	10.7037(11) / 90.0	10.7037(11) / 90.0	31.824(2) / 90.0	3646.0(8)	(Kampf et al., 2023)
Люссерит Na <sub>10</sub> [(UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	11.3173 / 90.0	7.7258 / 102.383	21.8121 / 90.0	1862.78	(Kampf, Olds, Plášil, Nash, et al., 2019)
Магнезиолейдетит Mg(UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·11H <sub>2</sub> O	<i>B2/b</i>	11.3513(3) / 90.0	7.7310(2) / 102.387(7)	21.7957(15) / 90.0	1868.20	(Kampf, Plášil, Kasatkin, et al., 2019)
Магнезиоциппеит Mg(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	<i>B2/m</i>	8.6514(4) / 90.0	14.1938(7) / 104.131(1)	17.7211(9) / 90.0	2110.24	(Frondel C et al., 1976)
Марекоттит Mg <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ·28H <sub>2</sub> O	<i>P-1</i>	10.815 / 66.224	11.249 / 72.412	13.852 / 69.995	1422.1	(Brugger et al., 2003)
Матезнусит K <sub>5</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (VO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	<i>P4/n</i>	14.9704(10) / 90.0	14.9704(10) / 90.0	6.8170(5) / 90.0	1527.78(18)	(Plašil et al., 2014)
Мейссерит Na <sub>5</sub> (UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>3</sub> OH)(H <sub>2</sub> O)	<i>P-1</i>	5.32317(10) / 102.864(7)	11.5105(2) / 97.414(7)	13.5562(10) / 91.461(6)	801.74(6)	(Plášil et al., 2013)
Мейтрениит (NH <sub>4</sub> )(UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> )(OH)·2H <sub>2</sub> O	<i>P1</i>	6.7964(2) / 113.284(8)	8.0738(3) / 99.065(7)	9.2997(7) / 105.289(7)	431.96(5)	(Kampf, Plášil, Nash, et al., 2018b)
Метауранопилит (UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>10</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Не уточнялись					(Nováček R, 1935)
Навроцкиит K <sub>2</sub> Na <sub>10</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<i>Pbcm</i>	5.446(1) / 90.0	21.328(5) / 90.0	33.439(8) / 90.0	3884.02	(Frondel C et al., 1976)



Натрийциппеит $\text{Na}_5(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)_4\text{O}_5(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$	17.6425(11) / 90.0	14.6272(9) / 104.461(1)	17.6922(11) / 90.0	4421.01	(Frondel C et al., 1976)
Никельциппеит $\text{Ni}_2(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Не уточнялись					(Frondel C et al., 1976)
Нитшеит $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	17.3982(4) / 90.0	12.8552(3) / 96.649(7)	17.4054(12) / 90.0	3866.7(3)	(Kampf, Olds, et al., 2022)
Олдсит $\text{K}_2\text{Fe}^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_8$	$Pmn2_1$	12.893(3) / 90.0	8.276(2) / 90.0	11.239(2) / 90.0	1199.2(5)	(Plášil et al., 2023)
Оппенгеймерит $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P-1$	7.9576(6) / 65.967(5)	8.1952(6) / 70.281(5)	9.8051(7) / 84.516(6)	549.10(8)	(Kampf, Plášil, Kasatkin, Marty, et al., 2015)
Оттоханит $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$P-1$	9.97562(19) / 113.518(8)	11.6741(2) / 104.282(7)	14.2903(10) / 91.400(6)	1464.59(14)	(Kampf, Plášil, Kasatkin, Marty, & Čejka, 2017)
Пелиготит $\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$	$P-1$	9.81511(18) / 88.680(6)	9.9575(2) / 73.990(5)	10.6289(8) / 89.205(6)	998.22(8)	(Kampf, Plášil, Kasatkin, Marty, & Čejka, 2017)
Плавноит $\text{K}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	8.6254(16) / 90.0	14.258(3) / 104.052(18)	17.703(4) / 90.0	2122.0(8)	(Plášil et al., 2017)
Плазилит $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	8.7122(6) / 90.0	13.8368(4) / 112.126(8)	7.0465(2) / 90.0	786.89(7)	(Kampf, Kasatkin, et al., 2015)
Псевдойоханнит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P1$	10.027(1) / 87.97(1)	10.822(1) / 109.20(1)	13.396(1) / 90.89(1)	1371.9(5)	(Brugger, 2006)
Псевдомейссерит $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	13.1010(3) /	10.0948(2) / 104.285(7)	19.4945(14) /	2498.5(2)	(Kampf et al., 2020)
Рабежаит $\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_8$	$P1$	8.7434(11) / 77.86(2)	8.309(3) / 104.635(11)	8.8693(10) / 82.935(18)	598.84	(Deliens & Piret, 1993)
Редканьонит $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4$	$C2/m$	8.6572(17) / 90.0	14.155(3) / 104.117(18)	8.8430(19) / 90.0	1050.9(4)	(Olds et al., 2018)
Ритвелдит $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$	$Pmn2_1$	12.9577(9) / 90.0	8.3183(3) / 90.0	11.2971(5) / 90.0	1217.7(1)	(Kampf, Sejkora, et al., 2017)
Сворностит $\text{K}_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$Pmn2_1$	12.7850(3) / 90.0	8.2683(4) / 90.0	11.2163(3) / 90.0	1185.68(7)	(Plášil, Hlouchek, Kasatkin, Novák, et al., 2015)
Сейкораит-(Y) $\text{Y}_2[(\text{UO}_2)_8\text{O}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$P1$	13.949(1) / 107.440(4)	14.329(1) / 95.751(5)	15.104(1) / 102.515(4)	2767.15	(Plasil et al., 2011)
Сиборгит $\text{LiK}_2\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_5(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$	$P-1$	5.4511(4) / 76.295(5)	14.4870(12) / 81.439(6)	15.8735(15) / 85.511(6)	1203.07(18)	(Kampf et al., 2021)
Страссманнит $\text{Al}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$B2/b$	11.0187(5) / 90.0	8.3284(3) / 97.426	26.673(2) / 90.0	2427.20	(Kampf, Plášil,

						Kasatkin, et al., 2019)
Сценицит [(UO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	<i>Pca2</i> <sub>1</sub>	21.2144(15) / 90.0	6.8188(3) / 90.0	11.2554(6) / 90.0	1628.18(16)	(Kampf, Plášil, et al., 2022)
Сянцзянит Fe <sup>3+</sup> (UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH)·22H <sub>2</sub> O	<i>C2/c</i>	7.17 / 90.0	7.17 / 90.0	22.22 / 90.0	1142.31	(Hunan 230 Institute X-ray Laboratory Wuhan Geologic College, 1987)
Тристрамит (Ca,U <sup>4+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> )(PO <sub>4</sub> ,SO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	<i>P6</i> <sub>2</sub> <sub>2</sub>	6.913(6) / 90.0	6.913(6) / 90.0	6.422(6) / 120.0	265.79	(Atkin D et al., 1983)
Уранопилит (UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ·14H <sub>2</sub> O	<i>P1</i>	8.896(2) / 96.610(4)	14.029(3) / 98.472(4)	14.339(3) / 99.802(4)	1726.03	(Čejka J et al., 1996)
Фейнманит Na(UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> )(OH)·3.5H <sub>2</sub> O	<i>P2/n</i>	6.927(3) / 90.0	8.355(4) / 90.543(4)	16.210(7) / 90.0	938.1	(Kampf, Olds, Plášil, Marty, et al., 2019)
Фермиит Na <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	<i>Pmn</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	11.8407(12) / 90.0	7.8695(5) / 90.0	15.3255(19) / 90.0	1428	(Kampf, Plášil, Kasatkin, Marty, et al., 2015)
Цинкорьетвельдит Zn(UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	<i>Pmn</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	12.8712(9) / 90.0	8.3148(4) / 90.0	11.2959(4) / 90.0	1208.90	(Miyawaki et al., 2022)
Цинкциппеит Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	<i>B2/m</i>	8.6437(10) / 90.0	14.1664(17) / 104.041(3)	17.701(2) / 90.0	2102.73	(Frondel C et al., 1976)
Циппеит K <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	<i>B2</i>	8.7524(4) / 90.0	13.9197(7) / 104.178(1)	17.6972(8) / 90.0	2090.39	(Haidinger W, 1845)
Ченоветит Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	<i>Cmcm</i>	6.951(2) / 90.0	19.053(6) / 90.0	16.372(5) / 90.0	2168.27	(Kampf, Jakub Plášil, et al., 2022)
Шинарумпит [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O))]·4H <sub>2</sub> O	<i>P2</i> <sub>1</sub> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	21.0549(15) / 90.0	6.8708(3) / 96.678(7)	12.9106(5) / 90.0	1855.03	(Kampf A R et al., n.d.)
Шрекингерит NaCa <sub>5</sub> (UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F·10H <sub>2</sub> O	<i>P1</i>	9.634(1) / 91.41(1)	9.635(1) / 92.33(1)	14.391(2) / 120.26(1)	1151.29	(Schrauf A, n.d.)
Шумвайит [(UO <sub>2</sub> )(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	<i>P2</i> <sub>1</sub> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	6.74747(15) / 90.0	12.5026(3) / 90.919(6)	16.9032(12) / 90.0	1425.79(11)	(Kampf, Plášil, Kasatkin, Marty, Čejka, et al., 2017)
Яхимовит (UO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>14</sub> ·13H <sub>2</sub> O	<i>P2</i> <sub>1</sub> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	18.553(8) / 90.0	9.276(2) / 125.56(2)	13.532(7) / 90.0	1894.52	(Čejka J et al., 1996)

Среди известных 62 минералов сульфата уранила структура уточнена для 60. Основная масса минералов найдена в шахтах в Чехии (Яхимов) и США (Ред-Каньон), большинство из них являются вторичными в зонах окисления урановых месторождений. Все минералы имеют общую характерную окраску – жёлто-зелёную или жёлто-оранжевую, агрегаты часто лучистые или пластинчатые. В состав более трети минералов

входят щелочные катионы Na и K, а наиболее распространённая группа – циппеита (7 минералов).

## 2.2 Синтетические сульфаты и селенаты уранила

Также широко известны и синтетические соединения сульфата уранила – порядка 159. Поскольку для солей серной и селеновой кислот характерен совершенный изоморфизм, можно было предположить замещение серы селеном и в уранилсодержащих соединениях. Однако, проведённые исследования показали, что для соединений  $U^{6+}$  существуют кристаллохимические ограничения.

Так, среди органических темпантированных соединений уранил сульфатов и селенатов известно 194, при этом существование изотипических фаз на сегодняшний день подтверждено только для 24. Наиболее распространённый топологический тип  $cc2-2:3-10$ ,  $cc2-1:2-2$  и  $cc2-2:3-4$ .

Для синтетических соединений с двухвалентными катионами металлов кристаллохимия  $M^{2+}[(UO_2)(T^{6+}O_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$  ( $M^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ;  $T^{6+} = S, Se$ ) характеризуется тремя различными типами структур, основанных на общих принципах. Уранильные сульфатно-селенатные цепи соединяются в псевдослоистые комплексы посредством водородных связей, различия заключаются в последовательности укладки слоёв и относятся к  $1M$ ,  $2O$  и  $2M$  политипическим модификациям (Kornyaakov et al., 2021).

В системе  $Mg[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$  ( $T = S, Se$ ) синтетически полученных соединений (Gurzhiy et al., 2019a) наблюдаются политипические фазовые переходы. В зависимости от соотношения Se:S в водном растворе в системе кристаллизуются три различных типа структур. Так, при соотношениях  $Se/(Se + S)$  0–9, 16–47 и 58–100 в мольных процентах кристаллизуются в пространственные группы  $P2_1$ ,  $Pmn2_1$  и  $P2_1/c$ , соответственно. Структуры основаны на уранил сульфат-селенатных цепочках, которые через водородные связи соединяются в псевдослои, а в межслоевом пространстве катионы  $Mg^{2+}$ . В трёх разных типах структур сложены одними и теми же слоями, но расположенными в разной последовательности, такие структуры относятся к  $1M$ ,  $2O$  и  $2M$  политипным модификациям. В данной работе (Gurzhiy et al., 2019a) также подтверждается склонность  $Se^{6+}$  занимать позиции менее ограниченные.

Ni-содержащие уранил сульфат-селенатные системы кристаллизуются в двух пространственных группах  $Pmn2_1$  и  $P2_1/c$  при содержании селена в растворе от 0-55 и 55-100, соответственно. Чистые Ni- и Zn-содержащий уранилсульфат кристаллизуется в виде  $2O$  политипа, а чистый уранил селенат – в виде  $2M$  (Kornyaakov et al., 2021).

В работах указано, что кристаллизация политипов определяется взаимодействием ионных радиус катионов  $M^{2+}$  и  $T^{6+}$ , а pH исходного раствора влияет на скорость их кристаллизации (Gurzhiy et al., 2019a; Korniyakov et al., 2021).

В ходе исследований для синтетических двухвалентных соединений непрерывных изоморфных рядов не обнаружено. Но подобные эксперименты проводились и для сульфатов и селенатов с одновалентными катионами. На данный момент известно более 200 соединений с щелочными катионами (Na, K, Li, Rb). Из них для 27 изотопических фаз был обнаружен изоморфизм.

### 2.3 Смешанные сульфат-селенаты уранила с щелочными катионами

Особый интерес представляют сульфат-селенатные системы уранила с щелочными катионами, в которых образуются фазы, демонстрирующие высокую структурную сложность, относительную стабильность, и возможность осуществления морфотропных структурных переходов по мере замещения селенатных оксоанионов сульфатными. Были проведены исследования (Gurzhiy et al., 2016a, 2017a, 2019b). Известно две группы с S-Se уранила с щелочными катионами: калиевая (**1-15**) и цезиевая (**16-27**) (Таблица 2).

В системе с калием исследовано **15** соединений (Таблица 2). Для соединений **1-4** с общей формулой  $K(H_5O_2)[(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)]$  ( $T = Se, S$ ) топология уранил селенат-сульфатных слоёв довольно плотная содержит только тетраэдры  $TO_4$  каждый из которых является трёхсвязным. Такой тип слоя довольно распространён уранил селенатов, но очень редок для сульфатов. Из-за того, что тетраэдры  $SO_4$  значительно меньше, чем  $SeO_4$  их вхождение в слой будучи трёхкоординированным приводит к напряжению в слое и атомной плотности, что делает его нестабильным. Стабилизация слоя происходит когда тетраэдры становятся двухсвязными в соединениях **5-8**  $K_3(H_5O_2)[(UO_2)_2(TO_4)_4(H_2O)_2](H_2O)_4$  ( $T = Se, S$ ). Фаза **9**  $K_3(H_5O_2)(H_3O)_2[(UO_2)_5(SeO_4)_{5.3}(SO_4)_{2.7}(H_2O)](H_2O)_z$  обнаружена всего в нескольких кристаллах, топология слоёв очень сложная, все тетраэдры являются трёхкоординированными, что создаёт напряжение для вхождения S в структуру, в результате слои очень сложные с большим периодом идентичности. С увеличением серы в растворе кристаллизуются фазы **10-15**  $K_5(H_5O_2)_3(H_3O)[(UO_2)_6(TO_4)_{10}(H_2O)_4](HTO_4)_1(H_2O)_n$  ( $T=S, Se$ ) ( $n=2.8-3.5$ ) топология слоёв включает как двух, так и трёхсвязные тетраэдры, где Se располагается в последних (Gurzhiy et al., 2016b).

Соединения цезия представляют из себя серию твёрдых растворов. По сравнению с калиевыми, в соединениях **16-24** Cs<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (T=S, Se) при переходе от сульфата к селенату структура остаётся неизменной – слой идентичен слоям в соединениях **1-4** с калием, где все тетраэдры являются трёхсвязными. В соединении **25** Cs<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O) структурная сложность уже меньше, слой менее плотный – все тетраэдры являются двухсвязными (Gurzhiy et al., 2017b).

Таким образом, можно сделать вывод, что размер катиона имеет значение для фазообразования, и для выявления закономерностей нами была также исследована система с Rb<sup>+</sup> в качестве катиона.

Таблица 2. Смешанные сульфат-селенаты уранила с катионами K<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>

№	Формула	Ссылка
<b>Сульфат-селенаты уранила с калием</b>		
<b>1</b>	K(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	(Gurzhiy et al., 2012)
<b>2</b>	K(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>2.9</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.1</sub> (H <sub>2</sub> O)]	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>3</b>	K(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>2.7</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>4</b>	K(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>2.4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.6</sub> (H <sub>2</sub> O)]	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>5</b>	K <sub>3</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3.0</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>6</b>	K <sub>3</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3.1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>7</b>	K <sub>3</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3.2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>8</b>	K <sub>3</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )[(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3.1</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>9</b>	K <sub>3</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )(H <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>5.3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2.7</sub> (H <sub>2</sub> O)](H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>10</b>	K <sub>5</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O)[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4.8</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>5.2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (HSO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (HSeO <sub>4</sub> ) <sub>0.2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2.8</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>11</b>	K <sub>5</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O)[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5.5</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>4.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (HSO <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> (HSeO <sub>4</sub> ) <sub>0.2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3.4</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>12</b>	K <sub>5</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O)[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6.1</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3.9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (HSO <sub>4</sub> ) <sub>0.9</sub> (HSeO <sub>4</sub> ) <sub>0.1</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3.5</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>13</b>	K <sub>5</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O)[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>7.2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>2.8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (HSO <sub>4</sub> ) <sub>0.9</sub> (HSeO <sub>4</sub> ) <sub>0.1</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3.5</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>14</b>	K <sub>5</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O)[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>8.4</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>1.6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (HSO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3.25</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>15</b>	K <sub>5</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O)[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](HSO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3.25</sub>	(Gurzhiy et al., 2016b)
<b>Сульфат-селенаты уранила с цезием</b>		

<b>16</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>17</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{0.18}(\text{SO}_4)_{2.82}]$	(Gurzhiy et al., 2019a)
<b>18</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{0.30}(\text{SO}_4)_{2.70}]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>19</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{0.57}(\text{SO}_4)_{2.43}]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>20</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{0.85}(\text{SO}_4)_{2.15}]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>21</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{1.16}(\text{SO}_4)_{1.84}]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>22</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{1.40}(\text{SO}_4)_{1.60}]$	(Gurzhiy et al., 2019a)
<b>23</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{1.48}(\text{SO}_4)_{1.52}]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>24</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{2.03}(\text{SO}_4)_{0.97}]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>25</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_{2.50}(\text{SO}_4)_{0.50}]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>26</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$	(Gurzhiy et al., 2017b)
<b>27</b>	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	(Mikhailov et al., 2001)

### 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 3.1 Синтетические эксперименты

С целью выявления закономерностей фазообразования поставлен синтетический эксперимент. С помощью электронной пипетки и электронных весов получены водные растворы смешением следующих реактивов: нитрат уранила (0.05 г,  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Вектон, 99%); гексагидрат нитрата рубидия (0.0203 г,  $\text{RbNO}_3$ , Вектон, 99%); вода дистиллированная (2.0 мл); серная (Aldrich, 98%) и/или селеновая (Aldrich, 40%) кислоты в различных соотношениях (Таблица 3). Эксперимент проводился с использованием новой (менее 2-ух месяцев) и старой (1.5 года) селеновых кислот для выявления различий в кристаллизующихся соединениях.

Полученные растворы перемешивались до гомогенизации, переливались в часовые стёкла и помещались в вытяжной шкаф при стандартных физических условиях. Растворы частично закрывались крышкой для уменьшения скорости кристаллизации. Через двое суток из растворов со старой кислотой начинают выпадать зеленые сферолиты 0.5-1.0 мм. Для растворов с новой кислотой кристаллизация начинается с третьих суток и достигает размеров 0.5-1.0 мм только через шесть дней, кристаллы также преимущественно сферической формы, можно наблюдать единичные ромбовидные.

Для наглядности эксперимента система была воспроизведена более 10 раз.

Таблица 3. Соединения, образовавшиеся в результате экспериментов

№	Формула	$\text{H}_2\text{SeO}_4$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$ мл	Se/(Se+S) в ра-ре	Se/(Se+S) в стркт.
1	$\text{Rb}_{2.95}(\text{H}_5\text{O}_2)_{1.225}[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})]$ $(\text{HSO}_4)_{0.175}(\text{H}_2\text{O})_{1.884}$	0 : 0.20 (0 : 3.7)	0.00	0
2	$\text{Rb}_{2.82}(\text{H}_5\text{O}_2)_{1.5}[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})]$ $(\text{HSO}_4)_{0.32}(\text{H}_2\text{O})_{2.427}$	0.05 : 0.15 (1.0 : 2.8)	26.5	0
3	$\text{Rb}_{2.82}(\text{H}_5\text{O}_2)_{1.5}[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_{4.751}(\text{SeO}_4)_{0.249}$ $(\text{H}_2\text{O})](\text{HSO}_4)_{0.32}(\text{H}_2\text{O})_{2.69}$	0.10 : 0.10 (2.0 : 1.9)	52.0	4.98
4	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_{2.324}(\text{SeO}_4)_{0.676}]$	0.15 : 0.08 (3.1 : 1.5)	67.0	22.5
5	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_{2.228}(\text{SeO}_4)_{0.772}]$	0.14 : 0.06 (2.8 : 1.1)	71.6	25.7
6	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_{2.154}(\text{SeO}_4)_{0.846}]$	0.15 : 0.05 (3.1 : 0.9)	76.5	28.2

### 3.2 Рентгенно-структурный анализ

Для анализа кристаллы были отобраны под оптическим микроскопом, с помощью петельчатой иглы в масле. Вещества были изучены на рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S с монохроматизированной микрофокусной трубкой MoK $\alpha$  PhotonJet-S ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) при 50 кВ и 1.0 мА. Дифрактометр оснащен гибридным детектором CCD HyPix 6000HE с подсчетом фотонов (Fraser White, 2020). Съёмка происходила с шириной кадра  $1^\circ$  по  $\omega$ , со 180 сек на один кадр. Для интерпретации результатов использовалось программное обеспечение CrysAlisPro. Параметры элементарной ячейки были уточнены по методу наименьших квадратов. Структура решена с помощью программ SHELX в пакете программы OLEX2 (Sheldrick, 2015). Расположение молекул H<sub>2</sub>O было вычислено методом электронной плотности в программе CrystalExplorer.

### 3.3 Спектроскопические исследования

Спектры комбинационного рассеяния были получены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800, оснащенного Ar<sup>+</sup> лазером с длиной волны 514.5 нм и объективом с пятидесятикратным увеличением. Измерение проводилось при комнатных условиях на неориентированных образцах. Спектры были получены для интервала 70–4000 см<sup>-1</sup>. Каждый спектр был обработан в программном комплексе OriginPro 2018. Деконволюция спектров была проведена с использованием функции Лоренца вплоть до  $R^2 > 0.99$ .

Избранные участки спектров комбинационного рассеяния, наиболее чувствительных для S–Se замещения, представлены на (Рисунок 2). Наиболее интенсивные полосы, а также полосы, ассоциированные с ними, находятся в пределах 775 – 900 см<sup>-1</sup>. Самый интенсивный пик в данном диапазоне расположен на частоте  $\sim 867 \text{ см}^{-1}$ , и отражает вибрационную моду симметричного растяжения уранил-иона ( $\nu_1(\text{UO}_2)^{2+}$ ). Остальные полосы на данном участке принадлежат различным модам селенатных тетраэдров: так, мода  $\nu_1(\text{SeO}_4)^{2-}$  представлена полосами на частотах  $\sim 803$ ,  $\sim 822$  и  $\sim 847 \text{ см}^{-1}$ , в то время как «плечо» полосы моды симметричного растяжения уранил-иона, расположенное на частоте  $\sim 881 \text{ см}^{-1}$ , принадлежит моде ассиметричного растяжения  $\nu_3(\text{SeO}_4)^{2-}$ . Отметим, что полоса на частоте  $\sim 803 \text{ см}^{-1}$  отсутствует в спектре соединения **4**, и постепенно усиливается с вхождением селенатных тетраэдров в кристаллическую структуру. Две следующие полосы с постепенно увеличивающейся интенсивностью, расположенные на частотах  $\sim 935$  и  $\sim 941 \text{ см}^{-1}$ , также отвечают модам



асимметричного растяжения  $\nu_3(\text{SeO}_4)^{2-}$ . Оставшиеся четыре полосы, разделенные на два дублета (975–1000 и 1040–1075  $\text{cm}^{-1}$ ), принадлежат колебательным модам симметричного растяжения сульфатных тетраэдров ( $\nu_1(\text{SO}_4)^{2-}$ ).

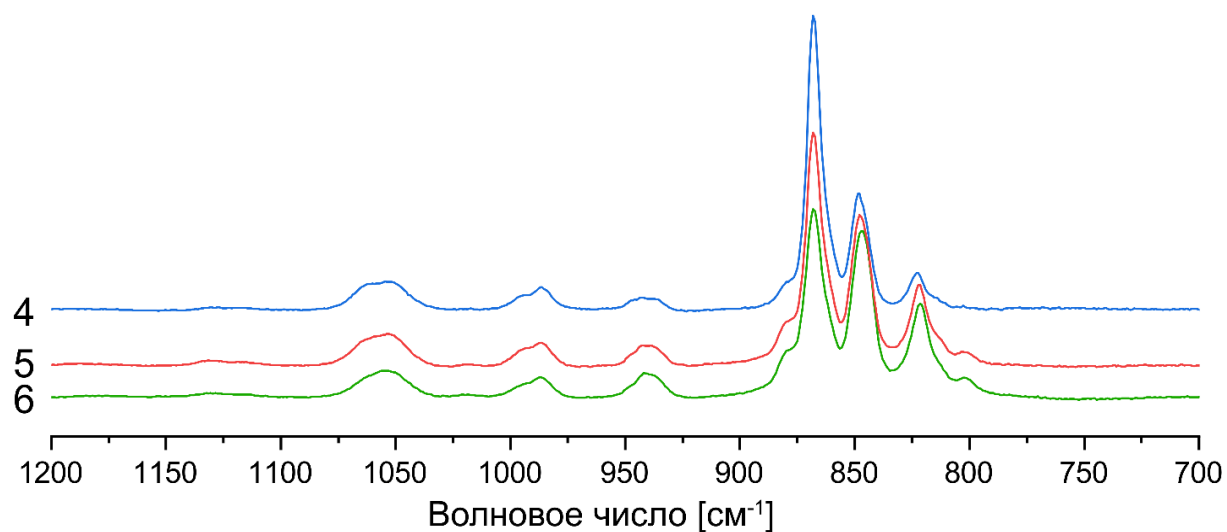


Рисунок 2. Избранные участки спектров комбинационного рассеяния, наиболее чувствительных для S–Se замещения, соединений 4, 5 и 6.

## 4.1 Описание структуры

Данные расшифровки структур представлены в ТАБ. В диапазоне содержания селена по отношению к сере в растворе от 0% до 55%, кристаллизуются ромбические фазы (пр.гр. *Amm2*) (**1-3**), с относительно низким содержанием селена в структуре (0-5%). Данное соединение изоструктурно ранее известному  $K_5(H_5O_2)_3(H_3O)[(UO_2)_6(TO_4)_{10}(H_2O)_4](HTO_4)_1(H_2O)_n$  ( $T=S, Se$ ) ( $n=2.8-3.5$ ). В ряду **1-3** параметры элементарной ячейки увеличиваются с увеличением содержания Se.

Структура слоёв состоит из 2 кристаллографически неэквивалентных атома урана: U(1) и U(2), являющихся частью иона уранила с двумя короткими  $U^{6+}=O^2$  связями и пятью длинными U-O<sub>ег</sub> в экваториальной плоскости (а). Катион U(1)O<sub>2</sub><sup>2+</sup> является четырёхкоординированным, связанным через атомы кислорода с сульфат-селенатными тетраэдрами. А катион U(2)O<sub>2</sub><sup>2+</sup> координирован пятью атомами кислорода принадлежащих к (TO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> тетраэдрам. В сульфат-селенатных тетраэдрах выделяется три неэквивалентных атома T<sup>6+</sup> (T=S, Se). При этом, (T(1)O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> и (T(3)O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> связаны тремя атомами кислорода с уранильными полиэдрами, а не поделённые вершины тетраэдров ориентированы вверх или вниз перпендикулярно слоям. Тетраэдры (T(2)O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> являются двукоординированными с уранильными полиэдрами.

Данные структуры основываются на уранил сульфатных или сульфат-селенатных слоях  $[(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)_2]^{4-}$  ориентированных параллельно (010) и образованных соединением уранил-иона и сульфатного/селенатного тетраэдра через общий атом кислорода. Заряд слоя  $[(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)_2]^{4-}$  скомпенсирован катионами Rb<sup>2+</sup>, катионами Цундаля и ионом гидросульфата которые расположены в межслоевом пространстве с двумя молекулами воды. Четыре кристаллографически неэквивалентных атома Rb связаны с уранил сульфат-селенатными слоями ионными связями. Где Rb(1)<sup>+</sup> и Rb(2)<sup>+</sup> находятся в одной плоскости, а Rb(1)<sup>+</sup> и Rb(2)<sup>+</sup> в другой через Ur-T слой. При этом, средняя длина связи Rb-O – 3.1 А.

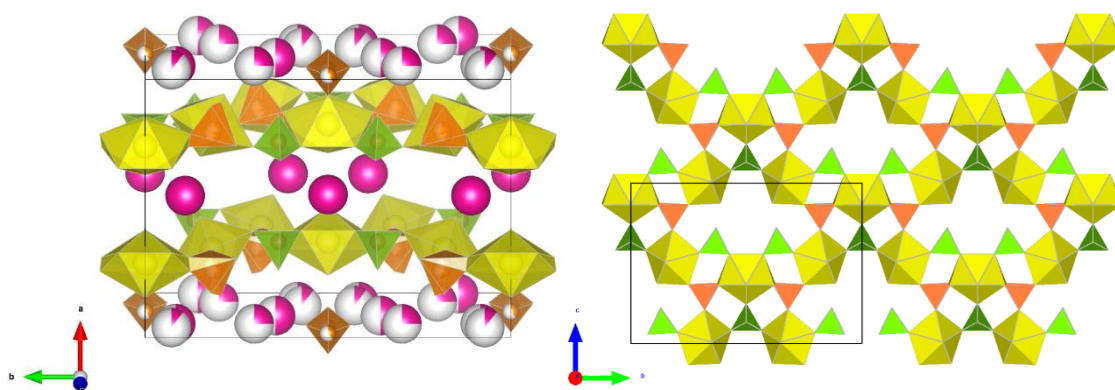


Рисунок 3. Кристаллическая структура и слой  $[(UO_2)_3(TO_4)_5]$  соединений 1-3, где розовые атомы – Rb, жёлтые полиэдры –  $UO_2$ , оранжевые полиэдры –  $(SO_4)$ , зелёные полиэдры –  $(SO_4)$  или  $(SeO_4)$

В диапазоне содержания селена от 60% до 80% кристаллизуются тетрагональные фазы **4-6** ( $P-42_1m$ ). Данное соединение изоструктурно ранее известному  $Cs_2[(UO_2)_2(TO_4)_3]$  ( $T = S, Se$ ).

Слои состоят из одного кристаллографически неэквивалентного атома U также как и для **1-3** с двумя короткими  $U^{6+}=O^{2-}$  связями и пятью длинными  $U-O_{eg}$  в экваториальной плоскости. Все пять атомов кислорода в экваториальной плоскости  $U(1)O_2^{2+}$  связаны с  $(TO_4)^{2-}$  ( $T = S, Se$ ) тетраэдрами. В сульфат-селенатных тетраэдрах два кристаллографически неэквивалентных атома  $T^{6+}$  ( $T=S, Se$ ) координированных 4 атомами кислорода каждый. Тетраэдры  $(T(1)O_4)^{2-}$  имеют по три общих атома с уранильными полиэдрами, а не поделённый атом кислорода вверх или вниз перпендикулярно слоям. У тетраэдров  $(T(2)O_4)^{2-}$  все четыре атома кислорода связаны с уранильными полиэдрами.

Структуры **4-6** основаны на уранил сульфат-селенатных слоях  $[(UO_2)_2(TO_4)_3]^{2-}$ , образованных соединением координационных полиэдров  $UO_2$  и  $T$  через общие атомы кислорода. Слои параллельны направлению (001), гофрированы, с ячеистой структурой. Заряд слоя  $[(UO_2)_2(TO_4)_3]^{2-}$  компенсируется катионами  $Rb^+$  в межслоевом пространстве. Два кристаллографически неэквивалентных атома Rb связывают  $Ur-T$  слои посредством ионных связей. Где катионы  $Rb(1)^+$  заполняют ячейки образуя связи с десятью атомами кислорода, а  $Rb(2)^+$  расположены на перегородках ячеек и координированы восемью атомами кислорода.

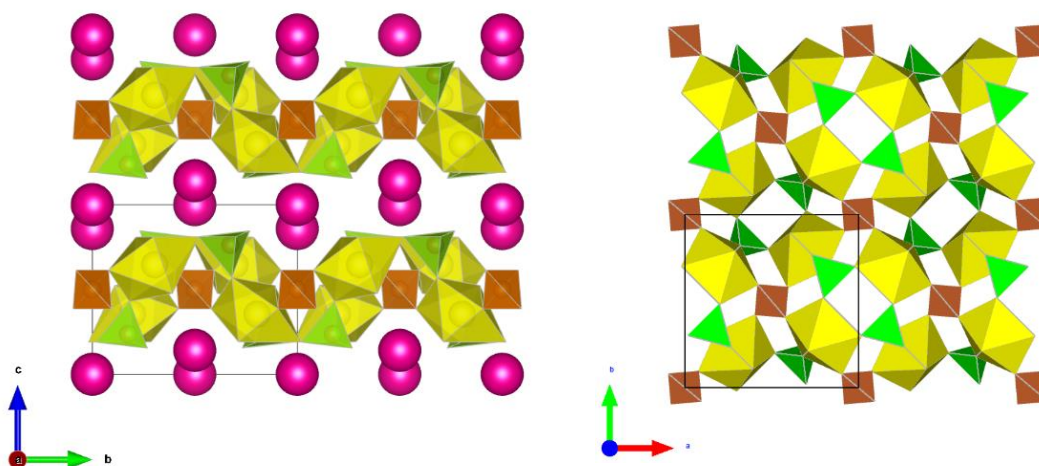


Рисунок 4 Кристаллическая структура и слои  $[(UO_2)_2(TO_4)_3]$  соединений 4-6, где розовые атомы – Rb, жёлтые полиэдры –  $UO_2$ , оранжевые полиэдры –  $(SO_4)$ , зелёные полиэдры –  $(SO_4)$  или  $(SeO_4)$

Топологию структур  $Ur-T$  слоёв можно описать с помощью графов, где  $U^{6+}$  и  $T^{6+}$  полиэдры изображены чёрными и белыми узлами, соответственно. Два узла соединены, если два соответствующих полиэдра соединены через общий атом кислорода.

Таким образом, топология слоёв в структурах **1-3** относится к типу  $cc2-3:5-5$ , где четырёхузловые кольца образуют большие десятиузловые короны. Слои той же топологии известны для изоструктурных соединений с калием.

Топология  $Ur-T$  слоёв с структурах **4-6** относится к  $cc2-2:3-14$  типу и основывается на соединении 2 типов четырёхузловых колец. Данный тип топологии уже известен для изоструктурных соединений с цезием.

Таблица 4. Соединения, образовавшиеся в результате эксперимента (продолжение).

№	Формула	Пр. гр.	$a / b / c,$ Å	$V, \text{Å}^3$	$R_1, wR_2 [F^2 > 2\sigma(F^2)], \%$
1	$Rb_{2.95}(H_5O_2)_{1.225}[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)]$ $(HSO_4)_{0.175}(H_2O)_{1.884}$	$Amm2$	13.023 / 18.3412 / 12.7005	3033.61	1.83, 4.45
2	$Rb_{2.82}(H_5O_2)_{1.5}[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)]$ $(HSO_4)_{0.32}(H_2O)_{2.427}$	$Amm2$	13.1546 / 18.4086 / 12.7626	3090.57	2.56, 6.33
3	$Rb_{2.82}(H_5O_2)_{1.5}[(UO_2)_3(SO_4)_{4.751}$ $(SeO_4)_{0.249}(H_2O)](HSO_4)_{0.32}(H_2O)_{2.69}$	$Amm2$	13.1921 / 18.421 / 12.7719	3103.73	2.99, 7.49

4	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_{2.324}(\text{SeO}_4)_{0.676}]$	$P-42_1m$	9.503 / 9.503 / 7.8694	710.65	3.36, 7.66
5	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_{2.228}(\text{SeO}_4)_{0.772}]$	$P-42_1m$	9.5065 / 9.5065 / 7.8714	711.37	3.69, 8.05
6	$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_{2.154}(\text{SeO}_4)_{0.846}]$	$P-42_1m$	9.5011 / 9.5011 / 7.8757	710.94	2.13, 5.80

Проведение экспериментов со старой кислотой по синтезу в диапазоне содержания селена по отношению к сере в растворе от 95% до 100% привело к образованию фазы  $\text{Rb}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)$  (Almond & Albrecht-Schmitt, 2002). Это соединение не относится к ряду вышеперечисленных фаз и связано с восстановлением селеновой кислоты в результате реакции.

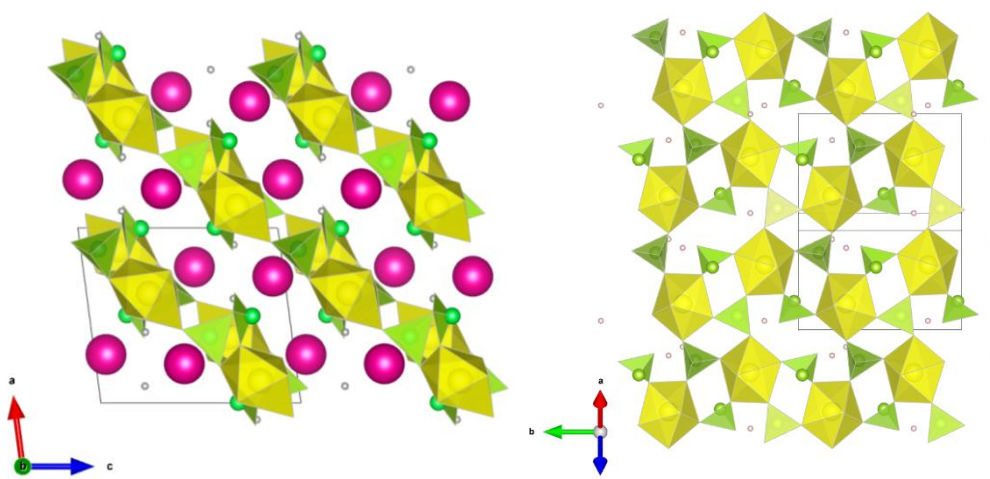


Рисунок 5. Кристаллическая структура  $\text{Rb}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)$ , где розовые атомы – Rb, жёлтые полиэдры –  $\text{UO}_2$ , зелёные полиэдры –  $(\text{SeO}_4)$ , зелёные треугольники –  $(\text{SeO}_3)$

В фазах **1-3** ромбической сингонии параметры элементарной ячейки увеличиваются с увеличением содержания Se, что связано с большим размером катиона  $\text{Se}^{6+}$  по сравнению с  $\text{Se}^{6+}$ . По результатам предыдущих работ выяснено, что в  $\text{K}^+$ -содержащих смешанных сульфат-селенатах (Gurzhiy et al., 2016b), изоструктурных новым фазам **1-3**, наблюдается такая же закономерность. При этом, в соединениях с  $\text{Rb}^+$  катион селенатная группа входит в структуру с большей сложностью. Так, для  $\text{Rb}$ -содержащей фазы вхождение селена в структуру наблюдается только при содержании его в растворе 52%; при этом, доля  $\text{Se}^{6+}$  в структуре очень мала – 4.9%. Для  $\text{K}$ -содержащей фазы при данном содержании  $\text{Se}^{6+}$  в растворе в структуру входит 35.6%. Такое различие объясняется бóльшим размером катиона  $\text{Rb}^+$ , который затрудняет вхождение катиона селена.

Для фаз **4-6** тетрагональной сингонии закономерностей изменения параметров элементарной ячейки подобных фазам **1-3** не наблюдается, но в изоструктурных  $\text{Cs}$ -содержащих соединениях параметры элементарной ячейки увеличиваются по мере увеличения содержания селенатной группы в растворе (Gurzhiy et al., 2017b). В фазах **4-6** расстояние между слоями увеличивается по сравнению с **1-3**. Однако, всё ещё наблюдается сложность вхождения селена в структуру. Так, при содержании в растворе 76% в  $\text{Rb}$ -содержащей фазе в структуру входит 28%, а в  $\text{Cs}$ -содержащей при таком же растворе – 68%. Поскольку размер катиона  $\text{Cs}^+$  больше  $\text{Rb}^+$ , больше и расстояние между слоями – в среднем 8.1 Å и 7.9 Å, соответственно. Вследствие чего структура становится более плотной и  $\text{Rb}^+$  всё так же затрудняет вхождение катиона  $\text{Se}^+$ .

Таким образом, поскольку радиус катиона  $\text{Rb}^+$  является промежуточным между  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , рубидий способен образовать фазы изоструктурные калиевым и цезиевым. Но при этом, наблюдается сложность вхождения селенатной группы в структуру как в ромбической, так и в тетрагональной фазах по сравнению с  $\text{K}$ - и  $\text{Cs}$ -содержащими структурами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен кристаллохимический анализ природных и синтетических сульфатов и селенатов уранила с щелочными катионами. Рассмотрены минералы, образующиеся в зонах окисления урановых месторождений, составлен минералогический обзор природных сульфатов уранила, а также рассмотрены синтетические соединения сульфатов и селенатов уранила. Проанализированы системы смешанных сульфат-селенатов с щелочными катионами, на основе данных по которым поставлена серия экспериментов.

Для подробного изучения фазообразования смешанных сульфат-селенатов уранила с щелочными катионами были поставлены синтетические эксперименты, в которых синтезированы и изучены 6 новых соединений с рубидием. Отмечена важная закономерность: поскольку ионный радиус катионов рубидия является промежуточным между радиусами катионов калия и цезия, удалось выявить момент перехода из ромбического структурного типа фаз **1-3** (характерного для калиевых фаз) в тетрагональный структурный тип **4-6** (характерного для цезиевых фаз), что является важным кристаллохимическим фактором, способным оказывать существенное влияние на кристаллизацию урансодержащих соединений как в природных, так и в техногенных условиях.

По материалам выпускной квалификационной работы подготовлена рукопись статьи для отправки в печать в журнал *Journal of Solid State Chemistry* (IF 3.3, Q2)

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Белова, Л. Н. (1975). *Зоны окисления гидротермальных месторождений урана.*
- Almond, P. M., & Albrecht-Schmitt, T. E. (2002). Hydrothermal Syntheses, Structures, and Properties of the New Uranyl Selenites  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$ ,  $\text{M}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ), and  $\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$ . *Inorganic Chemistry*, 41(5), 1177–1183. <https://doi.org/10.1021/ic0110732>
- Atkin D, Basham I R, Basham I R, & Bowles J F W. (1983). Tristramite, a new calcium uranium phosphate of the rhabdophane group. *Mineralogical Magazine*, 47, 393–396.
- Brugger, J. (2006). Pseudojohannite from Jáchymov, Musonoi, and La Creusaz: A new member of the zippeite-group. *American Mineralogist*, 91(5–6), 929–936. <https://doi.org/10.2138/am.2006.1885>
- Brugger, J., Burns, P. C., & Meisser, N. (2003). Contribution to the mineralogy of acid drainage of Uranium minerals: Marecottite and the zippeite-group. *American Mineralogist*, 88(4), 676–685. <https://doi.org/10.2138/am-2003-0421>
- Burns, P. C., Ewing, R. C., & Miller, M. L. (1997). Incorporation mechanisms of actinide elements into the structures of  $\text{U}^{6+}$  phases formed during the oxidation of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 245(1), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00006-8)
- Čejka J, Sejkora J, Mrázek Z, Urbanec Z, & Jarchovský T. (1996). Jáchymovite,  $(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_{14} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl mineral from Jáchymov, the Krusné hory Mts., Czech Republic, and its comparison with uranopilite. *Neues Jahrbuch Für Mineralogi, Abhandlungen* 170, 155–170.
- Deliens, M., & Piret, P. (1993). La rabejacite,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nouveau sulfate d'uranyle et de calcium des gites du Lodévois, Hérault, France. *European Journal of Mineralogy*, 5(5), 873–878. <https://doi.org/10.1127/ejm/5/5/0873>
- Finch, R. J., & Ewing, R. C. (1992). The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 190, 133–156. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90083-W](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90083-W)
- Fraser White. (2020). *Diffractionmeters For Modern X-Ray Crystallography: The XtaLAB Synergy X-Ray Diffractometer Platform*. 35(Rigaku), 37–47.
- Frondel C, Ito J, Honea R M, & Weeks A M. (1976). Mineralogy of the zippeite group. *The Canadian Mineralogist*, 14, 429–436.



Gurzhiy, V. V., Tyumentseva, O. S., Izatulina, A. R., Krivovichev, S. V., & Tananaev, I. G. (2019a). Chemically Induced Polytypic Phase Transitions in the  $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$  ( $T = \text{S, Se}$ ) System. *Inorganic Chemistry*, 58(21), 14760–14768. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02454>

Gurzhiy, V. V., Tyumentseva, O. S., Izatulina, A. R., Krivovichev, S. V., & Tananaev, I. G. (2019b). Chemically Induced Polytypic Phase Transitions in the  $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$  ( $T = \text{S, Se}$ ) System. *Inorganic Chemistry*, 58(21), 14760–14768. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02454>

Gurzhiy, V. V., Tyumentseva, O. S., Krivovichev, S. V., Krivovichev, V. G., & Tananaev, I. G. (2016a). Mixed Uranyl Sulfate–Selenates: Evolution of Structural Topology and Complexity vs Chemical Composition. *Crystal Growth & Design*, 16(8), 4482–4492. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00611>

Gurzhiy, V. V., Tyumentseva, O. S., Krivovichev, S. V., Krivovichev, V. G., & Tananaev, I. G. (2016b). Mixed Uranyl Sulfate–Selenates: Evolution of Structural Topology and Complexity vs Chemical Composition. *Crystal Growth & Design*, 16(8), 4482–4492. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00611>

Gurzhiy, V. V., Tyumentseva, O. S., Krivovichev, S. V., & Tananaev, I. G. (2017a). Selective Se-for-S substitution in Cs-bearing uranyl compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 248, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.005>

Gurzhiy, V. V., Tyumentseva, O. S., Krivovichev, S. V., & Tananaev, I. G. (2017b). Selective Se-for-S substitution in Cs-bearing uranyl compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 248, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.005>

Gurzhiy, V. V., Tyumentseva, O. S., Krivovichev, S. V., Tananaev, I. G., & Myasoedov, B. F. (2012). Synthesis and structural studies of a new potassium uranyl selenate  $\text{K}(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$  with strongly deformed layers. *Radiochemistry*, 54(1), 43–47. <https://doi.org/10.1134/S1066362212010055>

Haidinger W. (1830). On johannite, a new mineral species. *The Edinburgh Journal of Science* 3, 306–310.

Haidinger W. (1845). Zweite Klasse: Geogenide. XI. Ordnung, Erze. VII. Uranerz. Zippeit. In *Handbuch der Bestimmenden Mineralogie* (pp. 506–511). Bei Braumüller and Seidel (Wien).

Hunan 230 Institute X-ray Laboratory Wuhan Geologic College. (1987). Xiangjiangite - a new uranium mineral discovered in China. *Scientia Geologica Sinica*, 2, 183–188.

J. Plášil, Kasatkin, A. V., Škoda, R., Novák, M., Kallistová, A., Dušek, M., Skála, R., Fejfarová, K., Čejka, J., Meisser, N., Goethals, H., Machovič, V., & Lapčák, L. (2013). Leydetite,  $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$ , a new uranyl sulfate mineral from Mas d'Alary, Lodève, France. *Mineralogical Magazine*, 77(4), 429–441. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.4.03>

Kampf, A. R., Jakub Plášil, Travis A. Olds, Chi Ma, & Joe Marty. (2022). Chenowethite,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , a New Mineral with Uranyl-Sulfate Sheets from Red Canyon, Utah, USA. *European Journal of Mineralogy*, 34(6), 591–601. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-591-2022>

Kampf, A. R., Kasatkin, A. V., Čejka, J., & Marty, J. (2015). Plášilite,  $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Journal of Geosciences*, 1–10. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.184>

Kampf, A. R., Olds, T. A., Plášil, J., Marty, J., & Perry, S. N. (2019). Feynmanite, a new sodium uranyl sulfate mineral from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 83(02), 153–160. <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.117>

Kampf, A. R., Olds, T. A., Plášil, J., Marty, J., Perry, S. N., Corcoran, L., & Burns, P. C. (2021). Seaborgite,  $\text{LiNa}_6\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_5(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ , the First Uranyl Mineral Containing Lithium. *American Mineralogist*, 106(1), 105–111. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7540>

Kampf, A. R., Olds, T. A., Plášil, J., Nash, B. P., & Marty, J. (2019). Lussierite, a new sodium uranyl sulfate mineral with bidentate  $\text{UO}_7$ – $\text{SO}_4$  linkage from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 83(6), 799–808. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.34>

Kampf, A. R., Olds, T. A., Plášil, J., Nash, B. P., & Marty, J. (2020). Pseudomeisserite- $(\text{NH}_4)$ , a new mineral with a novel uranyl-sulfate linkage from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 84(3), 435–443. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.17>

Kampf, A. R., Olds, T. A., Plášil, J., Nash, B. P., & Marty, J. (2022). Nitscheite,  $(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral with an unusual uranyl-sulfate sheet. *American Mineralogist*, 107(6), 1174–1180. <https://doi.org/10.2138/am-2022-7994>

Kampf, A. R., Olds, T. A., Plášil, J., Nash, B. P., & Marty, J. (2023). Libbyite,  $(\text{NH}_4)_2(\text{Na}_2\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral with uranyl-sulfate sheets from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 87(5), 767–772. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.26>

Kampf, A. R., Plášil, J., Čejka, J., Marty, J., Škoda, R., & Lapčák, L. (2017). Alwilkinsite-(Y), a new rare-earth uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 81(4), 895–907. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.139>

Kampf, A. R., Plášil, J., Kasatkin, A. V., & Marty, J. (2014). Belakovskiite,  $\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$ , a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 78(3), 639–649. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.3.12>

Kampf, A. R., Plášil, J., Kasatkin, A. V., & Marty, J. (2015). Bobcookite,  $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  and wetherillite,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , two new uranyl sulfate minerals from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 79(3), 695–714. <https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.3.14>

Kampf, A. R., Plášil, J., Kasatkin, A. V., Marty, J., & Čejka, J. (2015). Fermiite,  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and oppenheimerite,  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , two new uranyl sulfate minerals from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 79(5), 1123–1142. <https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.5.8>

Kampf, A. R., Plášil, J., Kasatkin, A. V., Marty, J., & Čejka, J. (2017). Klaprothite, péligotite and ottohahnite, three new minerals with bidentate  $\text{UO}_7\text{--SO}_4$  linkages from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 81(4), 753–779. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.120>

Kampf, A. R., Plášil, J., Kasatkin, A. V., Marty, J., Čejka, J., & Lapčák, L. (2017). Shumwayite,  $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl sulfate mineral from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 81(2), 273–285. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.091>

Kampf, A. R., Plášil, J., Kasatkin, A. V., Nash, B. P., & Marty, J. (2019). Magnesioleydetite and straßmannite, two new uranyl sulfate minerals with sheet structures from Red Canyon, Utah. *Mineralogical Magazine*, 83(03), 349–360. <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.118>

Kampf, A. R., Plášil, J., Nash, B. P., & Marty, J. (2018a). Greenlizardite,  $(\text{NH}_4)\text{Na}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral with phosphuranylite-type uranyl sulfate sheets from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 82(2), 401–411. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.054>

Kampf, A. R., Plášil, J., Nash, B. P., & Marty, J. (2018b). Meitnerite,  $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl-sulfate mineral with a sheet structure.

*European Journal of Mineralogy*, 30(5), 999–1006.  
<https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2760>

Kampf, A. R., Plášil, J., Nash, B. P., & Marty, J. (2019). Ammoniomathesusite, a new uranyl sulfate–vanadate mineral from the Burro mine, San Miguel County, Colorado, USA. *Mineralogical Magazine*, 83(1), 115–121. <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.112>

Kampf A R, Plášil J, Olds T A, Ma C, & Marty J. (n.d.). Shinarumpite, IMA 2021-105. *Newsletter 66. European Journal of Mineralogy*, 34, 253–257.

Kampf, A. R., Plášil, J., Olds, T. A., Ma, C., & Marty, J. (2022). Scenicite, a new uranyl-sulfate mineral from the White Canyon district, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 86(5), 743–748. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.53>

Kampf, A. R., Plášil, J., Olds, T. A., Nash, B. P., & Marty, J. (2018). Ammoniozippeite, a New Uranyl Sulfate Mineral from the Blue Lizard Mine, San Juan County, Utah, and the Burro Mine, San Miguel County, Colorado, USA. *The Canadian Mineralogist*, 56(3), 235–245. <https://doi.org/10.3749/canmin.1800002>

Kampf, A. R., Sejkora, J., Witzke, T., Plášil, J., Čejka, J., Nash, B. P., & Marty, J. (2017). Rietveldite,  $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$ , a new uranyl sulfate mineral from Giveaway-Simplot mine (Utah, USA), Willi Agatz mine (Saxony, Germany) and Jáchymov (Czech Republic). *Journal of Geosciences*, 107–120. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.236>

Kasatkin, A. V., Plášil, J., Chukanov, N. V., Škoda, R., Nestola, F., Agakhanov, A. A., & Belakovskiy, D. I. (2022). Gurzhiite,  $\text{Al}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl sulfate mineral with a chain structure from the Bykogorskoe deposit, Northern Caucasus, Russia. *Mineralogical Magazine*, 86(3), 412–421. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.34>

Korniyakov, I. V., Tyumentseva, O. S., Krivovichev, S. V., Tananaev, I. G., & Gurzhiy, V. V. (2021). Crystal chemistry of the  $\text{M}^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{T}^{6+}\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  and  $\text{Zn}$ ;  $\text{T}^{6+} = \text{S}, \text{Se}$ ) compounds: the interplay between chemical composition, pH and structural architecture. *CrystEngComm*, 23(5), 1140–1148. <https://doi.org/10.1039/D0CE01587C>

Krivovichev, Sergey Plasil, J. (2013). *CHAPTER 3: MINERALOGY AND CRYSTALLOGRAPHY OF URANIUM*.

Lussier, A. J., Lopez, R. A. K., & Burns, P. C. (2016). A Revised and Expanded Structure Hierarchy of Natural and Synthetic Hexavalent Uranium Compounds. *The Canadian Mineralogist*, 54(1), 177–283. <https://doi.org/10.3749/canmin.1500078>

Mikhailov, Yu. N., Gorbunova, Yu. E., Shishkina, O. V., Serezhkina, L. B., & Serezhkin, V. N. (2001). Crystal structure of  $\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Ussian Journal of Inorganic Chemistry*, 46, 1661–1665.

Miyawaki, R., Hatert, F., Pasero, M., & Mills, S. J. (2022). IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) – Newsletter 70. *European Journal of Mineralogy*, 34(6), 591–601. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-591-2022>

Nováček R. (1935). Study of some secondary uranium minerals. *Vestniku Královské České Společnosti Nauk*, 7(2), 1–16.

Olds, T. A., Plášil, J., Kampf, A. R., Burns, P. C., Nash, B. P., Marty, J., Rose, T. P., & Carlson, S. M. (2018). Redcanyonite,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4$ , a new zippeite-group mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 82(6), 1261–1275. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.094>

Pekov, I. V., Krivovichev, S. V., Yapaskurt, V. O., Chukanov, N. V., & Belakovskiy, D. I. (2014). Beshtauite,  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from Mount Beshtau, Northern Caucasus, Russia. *American Mineralogist*, 99(8–9), 1783–1787. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4870>

Peter C.BURNS, MARK L. MILLER, R. C. E. (1996). U<sub>6+</sub> minerals and inorganic phases: a comparison and hierarchy of crystal structures. *The Canadian Mineralogist*, 845–880.

Plášil, J., Veselovsky, F., Hloušek, J., Koda, R., Novak, M., Sejkora, J., Čejka, J., Kacha, P., & Kasatkin, A. V. (2014). Mathesiusite,  $\text{K}_5(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_4(\text{VO}_5)(\text{H}_2\text{O})_4$ , a new uranyl vanadate-sulfate from Jáchymov, Czech Republic. *American Mineralogist*, 99(4), 625–632. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4681>

Plášil, J. (2014). Oxidation-hydration weathering of uraninite: the current state-of-knowledge. *Journal of GEOsciences*, 59, 99–114. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.163>

Plášil, J., Dusek, M., Novak, M., Čejka, J., Cisarova, I., & Škoda, R. (2011). Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement. *American Mineralogist*, 96(7), 983–991. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3713>

Plášil, J., Fejfarová, K., Novák, M., Dušek, M., Škoda, R., Hloušek, J., Čejka, J., Majzlan, J., Sejkora, J., Machovic, V., & Talla, D. (2011). Bêhounekite,  $\text{U}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , from Jáchymov (St Joachimsthal), Czech Republic: the first natural U<sup>4+</sup> sulphate.

Plášil, J., Hloušek, J., Kasatkin, A. V., Belakovskiy, D. I., Čejka, J., & Chernyshov, D. (2015). Ježekite,  $\text{Na}_8[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 259–267. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.203>

Plášil, J., Hloušek, J., Kasatkin, A. V., Novák, M., Čejka, J., & Lapčák, L. (2015). Svornostite,  $\text{K}_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2] \cdot 2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl sulfate mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 113–121. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.192>

Plášil, J., Hloušek, J., Kasatkin, A. V., Škoda, R., Novák, M., & Čejka, J. (2015). Geschieberite,  $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , a new uranyl sulfate mineral from Jáchymov. *Mineralogical Magazine*, 79(1), 205–216. <https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.1.16>

Plasil, J., Hlousek, J., Veselovsky, F., Fejfarova, K., Dusek, M., Skoda, R., Novak, M., Cejka, J., Sejkora, J., & Ondrus, P. (2012). Adolfpateraite,  $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ , a new uranyl sulphate mineral from Jachymov, Czech Republic. *American Mineralogist*, 97(2–3), 447–454. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3976>

Plášil, J., Kampf, A. R., Kasatkin, A. V., & Marty, J. (2014). Bluelizardite,  $\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ , a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Journal of GEOsciences*, 145–158. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.159>

Plášil, J., Kampf, A. R., Kasatkin, A. V., Marty, J., Škoda, R., Silva, S., & Čejka, J. (2013). Meisserite,  $\text{Na}_5(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ , a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 77(7), 2975–2988. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.7.07>

Plášil, J., Kampf, A. R., Ma, C., & Desor, J. (2023). Oldsite,  $\text{K}_2\text{Fe}^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_8$ , a new uranyl sulfate mineral from Utah, USA: its description and implications for the formation and occurrences of uranyl sulfate minerals. *Mineralogical Magazine*, 87(1), 151–159. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.106>

Plášil, J., Škácha, P., Sejkora, J., Kampf, A. R., Škoda, R., Čejka, J., Hloušek, J., Kasatkin, A. V., Pavlíček, R., & Babka, K. (2017). Plavnoite, a new K–Mn member of the zippeite group from Jáchymov, Czech Republic. *European Journal of Mineralogy*, 29(1), 117–128. <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2583>

Renaud Vochten, Norbert Blaton, & Oswald Peeters. (1997). Deliensite,  $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a new ferrous uranyl sulfate hydroxyl hydrate from Mas D'Alary, Lodève, Hérault, France. *The Canadian Mineralogist*, 35, 1021–1025.

Schrauf A. (n.d.). Schröckingerit, ein neues Mineral von Joachimsthal. *Tschermaks Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, *1*, 137–138.

Sheldrick, G. M. (2015). *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, *71*(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

Young E J, Weeks A D, & Meyrowitz R. (1966). Coconinoite, a new uranium mineral from Utah and Arizona. *The American Mineralogist*, *51*, 651–663.