

В случае цезия при $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} = 0.5$ в исходной смеси и высоких м.о. CsF/Zr (>4) образуется Cs_2ZrF_6 , а при низких м.о. CsF/Zr (≤ 3) формируется ФФЦ $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_3\text{F}_3(\text{HPO}_4)\text{PO}_4$. Конечный продукт прокаливании $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_3\text{F}_3(\text{HPO}_4)\text{PO}_4$ до 1000°C состоит из смеси $\text{Cs}_2\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и ZrO_2 .

Фосфатоцирконаты являются перспективными материалами, так как они обладают ультрамалым тепловым расширением, их можно использовать в качестве активных и селективных катализаторов, источника цезия-137 для исследований в ядерной медицине и радиоэкологии [2]

Выявление ФФЦМ дает основание полагать, что возможно существование подобного типа соединений с другими катионами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН "Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе." 2006-2007гг.

[1] М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М. Наука. 2006. 302 с.

[2] Е.А. Асабина, В.И. Петьков, Н.Смирнова, А.В.Маркин. Синтез и термодинамические свойства фосфата $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Журн. неорганической химии, №10, Т.50, 2005, с. 1607-1611.

RMS DPI 2007-1-41-0

ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ И ПОЛИТИПИЯ ПРИРОДНОГО (ЯКУТИЯ, БОЛГАРИЯ) И СИНТЕТИЧЕСКОГО МУАССАНИТА TRACE ELEMENTS AND POLYTYPIC COMPOSITION OF NATURAL (YAKUTIA, BULGARIA) AND SYNTHETIC MOISSANITE

Гончарова М.Б.*, **Ширяев А.А.****, **Дорохова Г.И.***
Goncharova M.B.*, **Shiryayev A.A.****, **Dorokhova G.I.***

*Geological Dept. MSU, Moscow, Russia

**Institute of Crystallography RAS, Moscow, Russia, Shiryayev@ns.crys.ras.ru

Grains of natural moissanite were extracted from heavy fraction of Yakutian kimberlites and from Triassic sediments in Bulgaria. Results of the investigation of samples' morphology, trace element composition and of polytype abundancy are reported. Main impurities are: Al, Co, Ni, Fe. Usually the samples are chemically uniform, though in several cases heterogeneous distribution of Al was observed. Some of the grains contain pressurised inclusions of native Si, identified by microprobe and Raman spectroscopy. Preliminary LAM-ICP-MS results on trace elements show unexpectedly high abundances of incompatible elements, especially along the contact inclusion-matrix. It is suggested that the formation of natural SiC is related to metasomatic processes. The grains are represented by 6H and 15R polytypes as well as their mixture (disordered SiC).

Изучена коллекция природного муассанита из двух различных геологических обстановок. Часть образцов выделена из тяжелой фракции кимберлитов Якутии, часть – из триасовых известняков Болгарии. Муассанит представлен зернами размером до 2 мм разных цветовых

характеристик: розовые, бесцветные, черные, цвета морской волны, сине-голубые, светлые непрозрачные. Микроморфология зерен собственно муассанита особым разнообразием не отличается: выявлено лишь одно зерно со следами огранки. Многие зерна носят следы хрупкого разрушения (сколы). Химический состав муассанита изучен на микрозонде.

Изученные зерна довольно однородны. Согласно микрозондовому анализу основными примесями являются Si и C, в качестве примесей определены Al, Co, Ni, Fe. Для одного зерна розового цвета выявлено неравномерное содержание Al в отдельных точках. В нескольких зернах сине-голубого цвета обнаружены включения самородного Si (в виде самостоятельной фазы). Идентификация кремния подтверждена КР-спектроскопией. Барический сдвиг спектра кремния указывает на то, что включения находятся под остаточным давлением 2-3 кбар. Предварительные данные о микропримесях (LAM-ICP-MS) показывают значительное обогащение несовместимыми элементами границы раздела включения - матрица. По всей видимости, образование муассанита с включениями кремния связано с метасоматическими процессами.

Методом КР-спектроскопии изучена политипия природных и синтетических (выращены с помощью Ачесоновского процесса и модифицированным методом Лели) образцов муассанита. Большинство образцов представлено одним из трех основных политипов: 6H (природные зерна цвета морской волны и светлый непрозрачный), 15R (природных зерна цвета морской волны, сине-голубые и розовый) и смеси политипов 6H и 4H – 1 образец, розовый.

На основании известной фазовой диаграммы стабильности различных политипов и анализа микропримесей делаются выводы о возможных моделях образования природного муассанита.

RMS DPI 2007-1-42-0

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Ni}_2(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{16}$ SYNTHESIS AND STRUCTURE OF $\text{Ni}_2(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{16}$

Гуржий В.В.*, **Кривовичев С.В.***, **Армбрустер Т.****
Gurzhiy V.V.*, **Krivovichev S.V.***, **Armbruster T.****

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia, vladgeo17@mail.ru

**University of Bern, Bern, Switzerland

Single crystals of $\text{Ni}_2(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{16}$ were prepared by evaporation from aqueous solution of uranyl nitrate, nickel selenate and 0.2 ml of distilled water. Yellow – green transparent plate was mounted in an STOE IPDS II diffractometer equipped with an Image Plate – type planar detector. The unit cell parameters were determined by the least squares method. Compound $\text{Ni}_2(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{16}$ has a triclinic symmetry, space group $P\bar{1}$, $a = 10.4326(18)$ Å, $b = 11.0661(19)$ Å, $c = 17.875(3)$ Å, $\alpha = 89.105(3)^\circ$, $\beta = 89.989(3)^\circ$, $\gamma = 61.887(2)^\circ$, $V = 1819.8(5)$ Å³. The crystal structure was solved by direct methods from X-ray diffraction data and refined by the least-squares method to $R_1 = 0.0346$ ($wR_2 = 0.0773$) for 5207 reflections with $|F_o| \geq 4\sigma_F$. The positions of hydrogen atoms could not be refined.

Монокристаллы $Ni_2(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_{16}$ были получены методом испарения из водного раствора нитрата уранила и селената никеля ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : NiSeO_4 \cdot 6H_2O = 1 : 2$), в присутствии 0.2 мл воды. Для структурного анализа был отобран кристалл и помещён на дифрактометр Stoe IPDS II, оснащённый плоским детектором типа Image Plate. Параметры элементарной ячейки были определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 10192 рефлексов с 2θ в пределах 5.18–55.54°. Ячейка имеет триклинную симметрию, $a = 10.4326(18)$ Е, $b = 11.0661(19)$ Е, $c = 17.875(3)$ Е, $\alpha = 89.105(3)^\circ$, $\beta = 89.989(3)^\circ$, $\gamma = 61.887(2)^\circ$, $V = 1819.8(5)$ Е³. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу P1. Поправка на поглощение была введена с учётом формы кристалла. Структура была решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0346$ ($wR_2 = 0.0773$) для 5207 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_p$.

Основу структуры составляют слоистые комплексы $[(UO_2)_3(SeO_4)_5]^{2-}$, состоящие из координационных полиэдров урана и селена, объединённых через мостиковые атомы кислорода. Селенатуранилатные слои параллельны плоскости (110). В структуре присутствуют три кристаллографически неэквивалентных атома урана, каждый из которых образует связи $U^{6+}-O^{2-}$: две короткие (1.751(8)–1.763(8) Е, 1.765(9)–1.780(9) Е, 1.765(7)–1.772(7) Е для U1, U2 и U3 соответственно), которые формируют уранильный катион UO_2^{2+} , а пять более длинных (2.347(7)–2.429(8) Е, 2.289(11)–2.424(7) Е, 2.360(8)–2.456(8) Е для U1, U2 и U3 соответственно) в экваториальной плоскости, что ведёт к формированию пентагональной бипирамиды. Селенатные тетраэдры SeO_4 являются тридентантно-мостиковыми. Образова связи с полиэдрами урана по трём вершинам, селенатные тетраэдры лежат в плоскости неорганического слоя, причём свободные вершины, чередуясь, направлены то вверх, то вниз. Один из атомов селена в структуре $Ni_2(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_{16}$ кристаллографически разупорядочен, что видно по ориентировке тетраэдров $Se5O_4$ и $Se5aO_4$, где основания тетраэдров (расстояние между центральными атомами 0.723(4) Е) лежат в плоскости слоя друг над другом, связанные по ребру, а свободные вершины смотрят в разные стороны. Два кристаллографически независимых атома никеля окружены 6 молекулами воды каждый, образуя цепочки октаэдров (2.051(12)–2.083(9) Е, 2.038(12)–2.069(8) Е, для Ni1 и Ni2 соответственно); в структуре они занимают позиции в межслоевом пространстве. Наряду с координированными молекулами воды межслоевом пространстве располагаются ещё 4 кристаллографически независимых молекулы воды. Анализ топологии селенатуранилатного слоя в структуре $Ni_2(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_{16}$ с использованием теории графов [1] показал, что топология двумерных комплексов, I3/5a, уже встречалась ранее в структурах соединений $(NH_3(CH_2)_3NH_3)(H_3O)_2[(UO_2)_3(MoO_4)_5]$ [2] и $M_2(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)_{16}$ ($M = Mg$ [3], Co , Zn [4]).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (гранты РНП 2.1.1.3077 и МД 4886.2007.5) и РФФИ (грант 06-03-32096).

[1] S.V. Krivovichev. Combinational topology of salts of inorganic oxoacids: zero-, one- and twodimensional uniyys with corner-sharing between coordination polyhedra. // *Crystallogr. Rev.*, 10, 2004. p. 185-232.

[2] P.S. Halasyamani, R.J. Francis, S.M. Walker, D. O'Hare. New layered uranium(VI) molybdates: syntheses and structures of $(NH_3(CH_2)_3NH_3)(H_3O)_2(UO_2)_3(MoO_4)_5$, $C(NH_2)_3(UO_2)(OH)(MoO_4)$, $(C_4H_{12}N_2)(UO_2)(MoO_4)_2$, and $(C_5H_{14}N_2)(UO_2)(MoO_4)_2 \cdot H_2O$. // *Inorg. Chem.*, 38, 1999. p. 271–279.

[3] S.V. Krivovichev, V. Kahlenberg. Synthesis and crystal structures of a- and b- $Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 2004. p. 2736-2742.

[4] S.V. Krivovichev, V. Kahlenberg. Synthesis and crystal structures of $M_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ ($M = Co, Zn$) // *J. Alloys Compds*, 395, 2005. p. 41-47.

RMS DPI 2007-1-44-0

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ
PbMoO₄ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
INVESTIGATION OF COMPOSITION AND HOMOGENITY
OF CRYSTALS PbMoO₄ BY RAMAN SCATTERING METHOD**

Денисов А.В.*, Бадмаев Ц.В.***, Качалов И.В.***, Пунин Ю.О.*,
Грунский О.С.***
Denisov A.V.***, Badmaev Ts.V.***, Kachalov I.V.**, Punin Ju.O.*,
Grunsky O.S.*****

*St. Petersburg State University,

**Laser Research Institute of St. Petersburg State University, tsbadmaev@mail.ru

In $PbMoO_4$ crystals grown by Czochralski method gas bubbles and inclusions of other phase were found in a region of a cone-cylinder conversion (Fig. 1). The intensity of a Raman scattering signal (corresponds to Mo—O bond in a crystal at 775 ⁻¹cm frequency) for a central part of a slice is less than for the near-edge part (Fig. 2). A diameter scan was performed at 775 ⁻¹cm frequency. Signal's intensity decreases in a slice center, i.e., the amount of Mo—O bonds decreases. Thus, chemical composition in a central part of a crystal can change towards Pb_2MoO_5 .

При выращивании кристаллов $PbMoO_4$ методом Чохральского в кристаллизационном узле с переохлажденным дном было обнаружено, что в области перехода с конуса разращивания на цилиндр локализованы газовые пузыри и микроскопические частицы второй фазы. Мы связываем образование этих включений с выскобуждением из недоразплавившейся на дне тигля шихты газов, которые находятся в межзеренном пространстве. При разращивании конуса температура тепловой системы понижается, так как с увеличением радиуса кристалла увеличивается радиационный теплоотвод от кристалла. Мощность,