

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В СМЕШАННЫХ СУЛЬФАТО-СЕЛЕНАТАХ УРАНИЛА И НЕПТУНИЛА

**Гуржий В.В. (vladgeo17@mail.ru), Корняков И.В. (ikornyakov@mail.ru), Тюменцева О.С. (o-tyumentseva@mail.ru), Кривовичев С.В. (skrivovi@mail.ru), Бернс П.К. (pburns@nd.edu)**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия; Университет Нотр-Дам, США.

## CRYSTAL CHEMISTRY AND ISOMORPHISM FEATURES IN URANYL AND NEPTUNYL MIXED SULFATE-SELENATE COMPOUNDS

**Gurzhiiy V.V., Korniaikov I.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Burns P.C.**

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University, Russia.  
University of Notre Dame, USA

В течение последних двадцати лет структурная химия актинид-содержащих соединений претерпевала непрерывное развитие. Несмотря на глубокую изученность, на кристаллохимической карте соединений урана, не говоря уже о трансурановых элементах, осталось довольно много белых пятен. Особое внимание в эти годы уделялось соединениям уранила, содержащим оксоанионы шестивалентных катионов (S, Mo, Cr, Se), в связи с их важностью с точки зрения минералогии и природопользования. Интересным является тот факт, что химия этих природных и синтетических соединений довольно сильно отличается. Так, например, сульфаты уранила (одни из наиболее распространенных вторичных минералов урана) не содержат в составе примесей селена. Хотя селенаты уранила и не известны в качестве минеральных видов, зато известны семь природных селенитов уранила. На сегодняшний день известны всего несколько изоструктурных сульфатов и селенатов уранила, считая природные и синтетические соединения, что указывает на возможность изоморфного  $Se^{6+} - S^{6+}$  замещения. Тем самым, исследование фазообразования в смешанных уранил сульфато-селенатных системах является перспективным как с химической, так и с геохимической (минералогической) точек зрения. В рамках данной работы были исследованы водные уранил-содержащие системы с переменным содержанием сульфат- и селенат-ионов, а также с добавлением одновалентных и двухвалентных (K, Cs, Mg) катионов.

Химическая и структурная близость ионов  $S^{6+}$  и  $Se^{6+}$  должна способствовать наличию большого количества смешанных сульфато-селенатных фаз (сульфаты уранила являются одними из наиболее распространенных вторичных минералов  $U^{6+}$ ), но, в природных сульфатах уранила не было обнаружено значимых количеств Se. В результате исследования фазообразования в смешанных сульфато-селенатных системах уранила, содержащих ионы  $K^+$ , было обнаружено отсутствие непрерывного твердого раствора наряду с отсутствием изоструктурных сульфатных и селенатных фаз, что явно указывает на

наличие кристаллохимических ограничений вхождения Se в структуры сульфатов уранила (Gurzhiy, 2016). Структуры всех соединений основаны на уранил сульфато-селенатных слоях различных топологий. Тетраэдрические позиции заселены как атомами S, так и Se, причем с явным предпочтением Se к тридентатным  $TO_4$  тетраэдрам.

В продолжение работ по изучению структур смешанных сульфато-селенатов уранила, была исследована система с другим щелочным металлом – Cs. Исследование  $Cs^+$ -содержащей системы выявило единственный структурный тип  $Cs_2[(UO_2)_2(TO_4)_3]$ . При этом наблюдается значительное ухудшение качества кристаллов с увеличением содержания Se, а также обнаружено селективное Se-S замещение, зависящее от координации сульфатного комплекса с четкой предрасположенностью атомов серы к тетраэдрическим  $TO_4$  тетраэдрам (Gurzhiy, 2017). В дальнейшем, нами были получены нептуниевые аналоги уран-содержащего твердого раствора и исследованы комплексом методов, включая рентгенографию при различных температурах.

Уточнение структур смешанных сульфато-селенатов уранила с двухвалентными катионами  $Mg^{2+}$  показало присутствие кристаллических фаз схожих по строению. Однако, с изменением состава происходит образование сверхструктуры и полиморфов вследствие разворота тетраэдрических группировок в структурах  $Mg[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ .

В целом, результаты данного исследования показывают весьма неожиданную эволюцию состава и структурных комплексов в соединениях уранила смешанного сульфат-селенатного состава.

*Работа выполнена при поддержке СПбГУ (3.42.729.2017), а также гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-6209.2016.5). Рентгеновские исследования и анализ состава кристаллических веществ проведены в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Микроскопии и микроанализа» и «Геомодель» СПбГУ.*

*Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Tananaev I.G. Mixed uranyl sulfate-selenates: evolution of structural topology and complexity vs. chemical composition // Crystal Growth and Design. 2016. V. 16. P.4482-4492.*

*Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Selective Se-for-S substitution in Cs-bearing uranyl compounds // Journal of Solid State Chemistry. 2017. V. 248. P. 126-133.*