— ОБЗОРЫ —

УДК 548.31

К 100-летию кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета

РЕЗУЛЬТАТЫ 25 ЛЕТ ИССЛЕДОВАНИЙ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА НА КАФЕДРЕ КРИСТАЛЛОГРАФИИ СПБГУ

© 2025 г. В. В. Гуржий^{1,*}, Е. В. Назарчук¹, Я. Г. Тагирова¹, С. В. Кривовичев^{1,2}

¹Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

*E-mail: vladgeo17@mail.ru, vladislav.gurzhiy@spbu.ru Поступила в редакцию 21.11.2024 г. После доработки 15.12.2024 г. Принята к публикации 20.12.2024 г.

Одним из основных научных направлений, реализуемых на кафедре кристаллографии СПбГУ, вот уже четверть века является исследование урансодержащих природных и синтетических соединений. При участии сотрудников кафедры открыты три новых минерала урана, расшифрованы и уточнены структуры 15 известных минеральных видов, получены и охарактеризованы более 370 новых синтетических соединений урана. По результатам исследований опубликовано более 200 научных работ, включая три монографии и более 190 научных статей в ведущих мировых журналах по минералогической, кристаллографической и химической тематикам. В настоящем обзоре кратко освещены наиболее интересные, на взгляд авторов, результаты кристаллохимических исследований соединений урана, полученные за 25 лет деятельности сотрудниками кафедры кристаллографии СПбГУ.

DOI: 10.31857/S0023476125020041, EDN: BYZBSO

оглавление

1. Введение

1.1. История исследований соединений урана

1.2. Кристаллохимия соединений урана

1.2.1. Координация U^{VI} в неорганических и органически темплатированных структурах

1.2.2. Способы "полимеризации" координационных полиэдров урана

1.2.3. Структурное разнообразие соединений $U^{\rm VI}:$ подходы к описанию

2. Исследования минералов урана и их синтетических аналогов

2.1. Открытие новых минералов урана

2.2. Уточнение кристаллических структур известных минералов урана

2.3. Структурные исследования синтетических аналогов минералов урана

2.4. Исследования первичных и других U-содержащих минералов

3. Получение и исследование синтетических неорганических соединений уранила

3.1. Особенности изоморфизма в смешанных сульфато-селенатах актинидов

3.2. Бихроматные комплексы в соединениях уранила

4. Гибридные органически темплатированные соединения уранила

4.1. Принцип гидрофильных-гидрофобных зон

4.2. Хиральные слоистые комплексы уранила

4.3. Соединения уранила с электронейтральными органическими молекулами

5. Наноразмерные соединения уранила

6. Модульный принцип строения кристаллических структур уранила

7. Понижение размерности и симметрии структур оксосолей уранила

8. Сложность кристаллических структур соединений уранила

Заключение

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. История исследований соединений урана

В 1789 г. немецкий ученый М. Клапрот получил из урановой руды металлоподобное вещество – оксид UO₂ [1], которое он изначально принял за элементарный уран, полученный в чистом виде только в 1840 г. французским химиком Э. Пелиго [2, 3]. Дальнейшие исследования соединений урана способствовали открытию ряда важных явлений, в

частности радиоактивности и ядерного распада [4, 5]. Эти свойства легли в основу технологии использования атомной энергии, что определило первостепенную важность и особое внимание к урансодержащим соединениям. Одна из задач состояла (и до сих пор состоит) в оптимизации процессов, связанных с получением и использованием ядерного топлива, а также хранением и переработкой радиоактивных отходов, что в значительной степени связано с минералогическими исследованиями урана. Еще в 1903 г. Д.И. Менделеев в "Основах химии" писал: "...убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, поведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет предметов для новых исследований, особо тщательно заниматься урановыми соединениями" [6]. Спустя почти полтора века это замечание не утратило своей актуальности.

Расцвет минералогических и кристаллохимических исследований соединений урана пришелся на вторую половину XX века. Среди отечественных исследователей нельзя не отметить ряд фундаментальных работ: М.В. Соболева и И.А. Пудовкина [7], Г.А. Сидоренко [8], Л.Н. Беловой [9, 10] и другие работы. В книге Л.Н. Беловой "Зоны окисления гидротермальных месторождений урана" [9] была дана подробная минералогическая характеристика процессов окисления урановых месторождений, актуальная и сегодня. Из зарубежных работ наиболее полными по описанию минералогии и кристаллохимии урановых соединений в XX веке стали монографии Ч. Фрондела [11] и Д.К. Смита [12]. Вопросы, связанные с атомной энергетикой, и в первую очередь с безопасным захоронением отработавшего ядерного топлива, вызвали появление большого числа публикаций, посвященных минералогии урана, в 1990-х гг. XX века и в начале нашего столетия. В это время выходят обзорные статьи по минералогии [13] и кристаллохимии минералов и синтетических соединений урана [14-23]. Среди работ, описывающих особенности минералогии и геохимии зон окисления урановых месторождений, отметим обзор Кани и Кизер [24]. Изучение минералогии и кристаллохимии природных и синтетических соединений урана позволяет получать новые данные о процессах, происходящих в зонах окисления урановых месторождений, путях и формах миграции радионуклидов. Таким образом, исследование соединений урана является не только фундаментальной задачей для минералогии, но и имеет важное практическое значение [25, 26]. Так, благодаря слоистому строению минералы и соединения урана можно рассматривать в качестве "ловушек", образование которых препятствует выносу самого элемента и других радионуклидов в окружающую среду.

В природе известны минералы, содержащие уран в одной или нескольких степенях окисления [27]. Соединения шестивалентного урана, образующиеся в зонах окисления урановых месторождений [18, 27, 28] и при окислении отработавшего ядерного топлива [29, 30], характеризуются широким химическим и структурным разнообразием [9, 10]. Эксперименты по моделированию процессов окисления уранинита, синтезу аналогов минералов урана [31–38], а также непосредственные наблюдения в зонах окисления урановых месторождений показывают, что вторичные минералы урана в зависимости от химического состава формируются в широком диапазоне условий (pH 2-10).

Среди мировых научных коллективов, проводящих исследования в этой области, выделяется несколько наиболее продуктивных групп. В области минералогии, в первую очередь, стоит выделить коллективы чешских (Я. Плашил, И. Чейка и др.) [39-46] и американских исследователей (А. Кампф и др., Музей естественной истории, Лос-Анжелес) [47-50], минералогические, кристаллографические и спектроскопические работы которых в значительной степени улучшили представление об изменении уранинита в условиях месторождения и образования вторичных минералов урана. Существенный вклад в изучение вторичного уранового минералообразования вносит коллектив американских авторов под руководством П. Бернса из Университета Нотр-Дам (США) [51-56]. Из отечественных групп можно отметить работы коллектива ИГЕМ РАН под руководством С.В. Юдинцева [57-60], посвященные использованию искусственных минералоподобных матриц для иммобилизации актинидсодержащих отходов и изучению поведения радионуклидов в геологической среде.

В области исследования синтетических соединений выделим группу американских ученых из Университета Нотр-Дам (США), выполняющих исследования минералоподобных синтетических оксосолей шестивалентного урана с различными высоковалентными катионами: молибдаты, сульфаты, хроматы, фосфаты и другие соединения. Работы американо-немецкого коллектива (ведущие ученые Т. Альбрехт-Шмитт, Государственный университет Флориды (США), и Е.В. Алексеев [61-66], Институт энергетических и климатических исследований, Научный центр г. Юлих (Германия)) и научных групп из Университета Лиля (Франция) под руководством Ф. Абрахама и Т. Лозо [67-75] посвящены синтезу и структурным исследованиям новых арсенатов, фосфатов и боратов уранила. Исследования коллектива авторов Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Б.Ф. Мясоедов, Н.Н. Крот, М.С. Григорьев, А.М. Федосеев, И.А. Чарушникова, Н.А. Буданцева, Г.Б. Андреев, И.Г. Тананаев) [76-87] в значительной степени расширили представление о поведении урана и трансурановых элементов в процессе функционирования ядерного топливного цикла. Работы группы исследователей кафедры неорганической химии Самарского национального исследовательского университета под руководством В.Н. Сережкина и Л.Б. Сережкиной [88–93] посвящены структурным исследованиям синтетических селенатов, сульфатов уранила.

Таким образом, можно выделить несколько основных направлений исследования минералов и неорганических соединений урана: открытие новых минеральных видов, уточнение кристаллохимических характеристик известных минеральных видов, изучение синтетических аналогов минералов, получение и исследование синтетических неорганических соединений, а также синтез гибридных органически темплатированных U-содержащих соединений, которые можно рассматривать как минералоподобные материалы и в которых атомы урана не связаны непосредственно с органическими молекулами. Отдельно можно выделить группу соединений, структуры которых основаны на наноразмерных комплексах. Именно такой классификации будем следовать при описании наиболее интересных результатов, полученных в ходе исследований сотрудниками кафедры кристаллографии СПбГУ. Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных результатов, необходимо дать общее представление о структурно-химических принципах, лежащих в основе кристаллохимии соединений урана, о которых будет идти речь в настоящей работе.

1.2. Кристаллохимия соединений урана

К настоящему моменту известно более 310 минералов, содержащих уран в различной форме. К первичным минералам урана, связанным с магматическими породами [27], относятся минералы четырехвалентного урана (уранинит, браннерит, коффинит и т.д.), число которых достаточно невелико. Основное разнообразие минералов урана связано с процессами окисления, в которых уран переходит в шестивалентное состояние и может образовывать те или иные парагенетические ассоциации в зависимости от состава первичных руд, вмещающих пород и физико-химических параметров [9].

На декабрь 2024 г. База данных кристаллических структур неорганических соединений (Inorganic Crystal Structure Databse; ICSD) содержит информацию о строении более чем 2300 соединений, причем за последнее 25 лет их количество увеличилось более чем на 600. База данных кристаллических структур, содержащих органические молекулы (CCDC), содержит информацию о строении более 5000 соединений U, из которых более 1000 структур содержат органические молекулы, не координирующие напрямую атомы U. Значительный прогресс достигнут в кристаллохимии боратов, пероксидов, фосфатов, сульфатов, хроматов, молибдатов, силикатов и ванадатов шестивалентного урана. Особенности кристаллических структур этих соединений обусловливают возможность катионного обмена между кристаллами и средой и, как следствие, иммобилизации радионуклидов в ту или иную кристаллическую матрицу.

1.2.1. Координация U^{VI} в неорганических и органически темплатированных структурах

Характерной особенностью шестивалентного урана является образование симметричного линейного комплекса [O=U=O]²⁺ с длинами связей U–O ≈ 1.8 Å, который получил название уранил-иона (Ur) [94]. Устойчивость Ur-иона объясняется наличием прочной тройной связи между атомами U и атомами кислорода О_Ш. Поскольку ионы U⁶⁺ имеют электронную конфигурацию, соответствующую радону, источником электронов, участвующих в образовании связей в уранил-ионе и заполнении вакантных 7*s*-, 5*f*- и 6*d*-орбиталей, являются атомы О. Две из этих связей образуются за счет двух непарных электронов U и двух непарных электронов О, тогда как третья связь образуется в результате обобществления неподеленной электронной пары О и свободной орбитали U [95]. В настоящем обзоре обсуждаются неорганические соединения урана либо соединения с органическими молекулами, в которых последние играют роль заряженных или электронейтральных комплексов, не связанных с неорганической подструктурой. Особенности структур гибридных соединений (карбоксилатов, ацетатов, оксалатов и т.п.) [96] остаются за рамками работы.

В кристаллических структурах минералов и синтетических соединений шестивалентного урана уранил-ион может быть координирован четырьмя, пятью или шестью дополнительными анионами, которые располагаются в плоскости, перпендикулярной линейному иону Ur, что ведет к образованию тетрагональных, пентагональных или гексагональных дипирамид UrO_4 , UrO_5 , UrO_6 (рис. 1). Помимо атомов О в качестве лигандов могут выступать Cl⁻, F⁻, OH⁻ или H₂O [19, 97]. Валентность связи $U^{6+}-O_{Ur}$ составляет ~1.7 валентных единиц (в. ед.), тогда как валентность связи $U^{6+}-O_{_{3KB}}$ (О_{экв} – атом кислорода в экваториальной позиции) равна ~0.5 в. ед. [98, 99]. Таким образом, атомы О_{*llr*} почти валентно насыщены, тогда как для валентного насыщения экваториальных анионов необходимо образование дополнительных химических связей. Как следствие, уранильные полиэдры могут объединяться друг с другом и другими прочными комплексами только через экваториальные анионы (вершины и ребра соответствующих бипирамид), что приводит к преобладанию среди минералов и синтетических соединений уранила слоистых или цепочечных структур. Образование связи между полиэдрами UrO_n (n = 4-6) и тетраэдрами TO_4 (где $T = Si^{VI}$, P^V, S^{VI}, Se^{VI}, Mo^{VI} и др.) через атомы

246



Рис. 1. Координационные полиэдры атомов урана в соединениях уранила в атомарном и полиэдрическом представлениях: тетрагональная (а, б), пентагональная (в, г) и гексагональная дипирамида (д, е). Указаны валентные усилия связей U–O в валентных единицах (в. ед.).

 O_{Ur} невозможно — через эти атомы связь может образоваться только с низковалентными катионами (например, щелочных металлов) либо, в редких случаях, с другими катионами Ur с образованием катион-катионных взаимодействий [100–103].

Существуют исключения из описанных выше типов координации. Одним из таких исключений являются структуры ряда уранатов – группы соединений, характеризующихся отсутствием четко выраженного уранил-иона. В этом случае катион U⁶⁺ формирует шесть примерно равных связей U–O с длинами 2.128 и 2.086 Å, как, например, в структурах соединений Ca₃(UO₆) [104] и Li₆(UO₆) [105]. Некоторые уранаты демонстрируют "антиуранильную" координацию U⁶⁺, при которой образуются четыре короткие и две длинные связи U⁶⁺–O [106]. Такая координация урана получила название "тетраоксидное ядро" [107].

Катион-катионные взаимодействия хорошо известны для химии Np^V , Pu^V и Am^V [108], но довольно редки для U^{VI} . Тем не менее в ряде работ описаны примеры двух, трех и более центральных катион-катионных взаимодействий для *Ur* [102, 109–113].

1.2.2. Способы "полимеризации" координационных полиэдров урана

На основании идей В.Л. Брэгга [114] и других известных кристаллографов [115–120] о принципах описания "полимеризации" координационных полиэдров (КП) в [14] предложили иерархическую

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 2 2025

схему структурной систематики минералов и неорганических соединений уранила, основанную на выделении в их структурах комплексов с высокой валентностью связей внутри КП (включая полиэдры урана). Авторами классификации был проведен анализ кристаллических структур 180 минералов и синтетических соединений (известных к моменту написания обзора); позднее эти данные были дополнены до 727 структур [18, 121]. Большинство рассмотренных соединений обладает ярко выраженным слоистым строением. Кроме того, были выделены островные, цепочечные и каркасные структуры, а также комплексы, состоящие из изолированных кластеров.

Структуры минералов и соединений шестивалентного урана удобно разделить на плотные и разреженные. Критерием такого подразделения можно выбрать способ объединения КП. В плотных структурах превалирует связывание КП ребрами, тогда как в разреженных полиэдры объединяются главным образом вершинами. Наиболее удобно описывать плотные структуры, используя принципы анионных топологий, а разреженные – теории графов (рис. 2) [122, 123]. Графическое представление структурного комплекса, включающего КП нескольких типов, состоит в установлении соответствия между катионами и вершинами определенного цвета. При построении графа для соединений уранила полиэдры UO_n (n = 5-7) обозначают черными вершинами, а КП TO_m (m = 3-5) – белыми. Две вершины связываются ребром (отрезком)



Рис. 2. Схема построения топологий. Объединение гексагональной дипирамиды Ur с группой TO_3 через общие вершину и ребро в полиэдрическом (а) и шаро-стержневом представлении (б), а также соответствующий черно-белый граф (в). Фрагмент плотной структуры с объединением полиэдров через общие ребра (г), атомы О, которые участвуют в образовании связей более чем с одним катионом (д), и построенная по ним анионная топология (е).

в том случае, если соответствующие КП имеют общий атом кислорода. Таким образом, каждый комплекс можно сопоставить с черно-белым графом, который весьма эффективен для выявления таких особенностей стереохимии комплексных анионов, как структурный (топологический) и геометрический изомеризм [20].

Принцип построения анионной топологии предложен в [14] и заключается в "удалении" из рассмотрения всех катионов, а также анионов, не образующих связей по крайней мере с двумя катионами в слое и не являющихся экваториальными анионами для дипирамид или пирамид в слое. Остальные анионы, которые можно рассматривать как составляющие одного КП, соединяются отрезками. Таким образом, анионная топология – это периодическое разбиение плоскости на выпуклые многоугольники, к которому применим математический аппарат теории разбиений плоскости. Кроме того, такое разбиение позволяет сравнивать фрагменты различных структур, обладающих, на первый взгляд, различной архитектурой.

1.2.3. Структурное разнообразие соединений U⁶⁺: подходы к описанию

На основе описанных выше принципов было сделано несколько обобщений топологического разнообразия минералов [14, 121] и синтетических соединений [20, 21] урана, в которых гетерополиэдрические комплексы классифицировали по их размерности.

Топологическое разнообразие структур с тетраэдрическими и псевдотетраэдрическими (CO³, NO³, Se^{IV}O³, и др.) оксоанионами во многом обеспечивается вариативностью КП уранила и оксоанионов, а также способами их объединения. Например, атом молибдена может иметь как тетраэдрическое [124], так и октаэдрическое [125] координационное окружение. В одной структуре уранил-ион может иметь разные координации [97]. Важную роль в разнообразии уранильных комплексов с тетраэдрическими анионами играет гибкость связей U-O-T [126]. образующихся при объединении полиздров урана и тетраэдров ТО₄ через вершины. В структурах молибдатов уранила, например, это приводит к образованию широкого спектра каркасных, в том числе микропористых, комплексов [127-129]. Свою долю в структурное разнообразие вносит способность vpана иметь несколько степеней окисления (+4. +5, +6), а также смешанно-лигандное окружение [130]. Все перечисленные особенности кристаллохимии соединений уранила в разной степени характерны для разных химических классов.

Островные комплексы в структурах соединений уранила с тетраэдрическими оксоанионами сравнительно редки — всего описано шесть типов (рис. 3): $[UO_2(SO_4)_3]^{2-}$ [131], $[(UO_2)(MOO_4)_4]^{6-}$ [132], $[(UO_2)_2(TO_4)_4(H_2O)_n]^{2-}$ [133], два типа $[(UO_2)(MOO_4)_4]^{6-}$ [134, 135] и $[(UO_2)(SO_4)_3]^{4-}$ [136]. Отметим, что некоторые из этих комплексов можно рассматривать как строительные блоки для построения единиц более высокой размерности, например цепочек и слоев. Так, цепочки $[(UO_2)(TO_4)_2]^{2-}$ в структурах минералов вальпургита $Bi_4O_4[(UO_2)(AsO_4)_2](H_2O)_2$ [137], делориита $Cu_4[(UO_2)(MoO_4)_2]$ (OH)₆ [138] и дерриксита $Cu_4[(UO_2)(SeO_3)_2](OH)_6$ [139] могуть быть построены путем объединения комплексов $[(UO_2)(TO_4)_4]^{6-}$, а цепочки в структуре минерала лейкбогаита $CaNaFe^{3+}_2H(UO_2)_2(PO_4)_4(OH)_2(H_2O)_8$ [140] — кластеров $[(UO_2)(TO_4)_3]^{4-}$.

В структурах нитратов и карбонатов уранила группы TO_3 , объединяясь с полиэдрами уранила преимущественно посредством ребер, приводят к образованию таких островных комплексов, как $[(UO_2)(NO_3)_2(H_2O)_2]$ [141], $[(UO_2)(NO_3)_2(H_2O)_2]$ [142], $[(UO_2)(NO_3)_3]^-$ [143], $[(UO_2)(NO_3)_4]^{2-}$ [144], $[(UO_2)_2(NO_3)_4(OH)_2]^{2-}$ [145], $[(UO_2)(CO_3)_3]^{4-}$ [146] и других.

Множество примеров островных комплексов, построенных из полиэдров уранила и TO_3 -групп, обнаруживается среди простых уранил-нитратов или уранил-карбонатов щелочных металлов [143, 147–150], а также в соединениях с краунэфирами [151].

Способность хроматных тетраэдров к объединению приводит к формированию островных комплексов сложной топологии, примером



Рис. 3. Островные комплексы, описанные в структурах $[C_5H_{14}N_2]_2[UO_2(SO_4)_3]$ [131] (a), $Rb_6((UO_2)(MOO_4)_4)$ [132] (b), $[C_3H_{12}N_2]_2[(UO_2)_2(SO_4)_4(H_2O)_4](H_2O)_2 \ \mu \ [C_3H_{12}N_2][(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)_2](H_2O)$ [133] (b), $Na_6((UO_2)(MOO_4)_4)$ [134] и в структуре минерала блюлизардита $Na_7(UO_2)(SO_4)_4CI(H_2O)_2$ (г), $Na_3Tl_3((UO_2)(MOO_4)_4)$ [135] (д), $[C_4H_{14}N_2]_2[UO_2(SO_4)_3](H_2O)_2$ [131], $[C_6H_{22}N_4]_2[(UO_2)_2(SO_4)_6](H_2O)$ [136] и $[ZnC_{10}N_2H_8]_2[(UO_2)(HPO_4)_3]$ [139] (e).

могут служить островные комплексы $[(UO_2)(Cr_2O_7)(NO_3)_2]^{2-}$ в структуре $Cs_2(UO_2)(Cr_2O_7)(NO_3)_2$ [152].

Большим топологическим разнообразием отличаются слоистые и цепочечные комплексы. Среди изученных на кафедре кристаллографии СПбГУ соединений описано 12 типов цепочек [23]. Наиболее часто встречаются (рис. 4) цепочки [(UO₂)(TO₄) $(H_2O)_2]^0$ µ $[(UO_2)(TO_4)_2H_2O)]^{2-}$ $(T^{6+} = S, Cr, Se,$ Мо), отмеченные в структурах сульфатов [131, 153-158] и селенатов [159] уранила, а также обнаруженные в ряде соединений с молекулами аминокислот, играющих роль темплатов, т.е. молекул, связанных с неорганическим комплексом только водородными связями [160]. Электронейтральные цепочки $[(UO_2)(TO_4)(H_2O)_2]^0$ весьма характерны для структур сравнительно простых водных сульфатов [154, 155, 161–164] и хроматов [165–167] уранила. В структурах более чем 40 соединений выделено всего шесть основных способов упаковки этих цепочек [165, 168].

В ряде структур реализуется механизм бидентатного взаимодействия между полиэдрами урана и тетраэдрическими оксоанионами (связи через два атома кислорода или по ребру КП). Примером могут служить цепочки, описанные в структурах соединений $Cs_2(UO_2)(CrO_4)_2$ и $Rb_2(UO_2)(CrO_4)_2$ [169], а также слои в структуре [*i*PrNH₃]₂[UO₂(CrO₄)₂] [170].

Топологическое разнообразие гетерополиэдрических комплексов в структурах урановых

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 2 2025

соединений во многом определяется возможностью урана или другого высокозарядного катиона иметь несколько координаций одновременно. Так, в структуре [*i*PrNH₃]₂[(UO₂)₂(NO₃)₂(CrO₄)₂(H₂O)] H₂O [171] цепочки [(*UrO*₂)₂(NO₃)₂(CrO₄)₂(H₂O)]^{2–} построены из полиэдров *UrO*₅, *UrO*₆, CrO₄ и NO₃. В структурах [C₅H₁₄N][(UO₂)(SeO₄)(SeO₂OH)] [172] и [C₅H₁₄N]₄[(UO₂)₃(SeO₄)₄(HSeO₃)(H₂O)](H₂SeO₃) (HSeO₄) [173] селен находится как в тетраэдрической (Se⁶⁺), так и в тригонально-пирамидальной (Se⁴⁺) координациях. Стоит также указать на вольфраматы уранила, в которых встречаются не только разные полиэдры W, но и различные способы их объединения [174–177].

Для слоев с соотношением U : T = 1 : 1 иногда наблюдаются смешанные координации уранилиона, например в структуре [*i*PrNH₃](UO₂)(CrO₄) Cl(H₂O) [178], или дополнительная анионная группа (например, NO₃⁻), например в структуре Cs₂(UO₂)(NO₃)C1₃ [130]. Нитратные группы обеспечивают формирование необычной топологии ступенчатых слоев [(UO₂)(CrO₄)(NO₃)]⁻ в соединениях K[(UO₂)(CrO₄)(NO₃)] и Rb[(UO₂)(CrO₄) (NO₃)] [179]. Слои в этих структурах могут быть описаны как результат объединения кластеров [(UrO₃NO₃)₂(CrO₄)₂] (рис. 5).

Чаще всего встречающимся типом слоя с соотношением 1 : 1 является комплекс $[(UO_2)(TO_4)A]^-$ (*T* = S, Cr, P, Mo; *A* = OH, F), топологические



Рис. 4. Одномерные комплексы в структурах соединений уранила с тетраэдрами TO_4^{2-} (T^{6+} = S, Cr, Se, Mo).



Рис. 5. Слой [(UO₂)(CrO₄)(NO₃)]⁻ из блоков *Ur*O₃NO₃ (а) и их граф (б).

изомеры которого описаны в структурах сульфатов [180], фосфатов [181], хроматов [182] и молибдатов [25] уранила. Всего известно 18 соединений урана, построенных на основе таких слоев [183]. Выделяются три топологических изомера слоев, отвечающие анионным топологиям 6¹5²4²3², 5⁴4¹3²-1 и 5²4⁴3². Различия между изомерами проявляются в положении димеров в плоскости слоя и в степени искажения их геометрии.

Для отдельных соединений урана, полученных из водных растворов, характерно существование слоистых комплексов с соотношением $UO_2: TO_4 = 2:3$ (рис. 6). Всего описано девять топологических типов таких слоев [184], семь из которых содержат молекулы воды, координирующие уранил-ион.

При изучении структур $Mg_2[(UO_2)_3(CrO_4)_5]$ (H_2O)₁₇ и $Ca_2[(UO_2)_3(CrO_4)_5](H_2O)_{19}$ [185] впервые были описаны два геометрических изомера слоя с соотношением UO_2 : $CrO_4 = 3 : 5$. Позднее слои $[(UO_2)_3(TO_4)_5]^{4-}$ (T = Cr, Se) обнаружены в структурах $K_4[(UO_2)_3(CrO_4)_5](H_2O)_8$ [186], α - и β -Mg₂[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16} [187] и $M_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16-17}$ (M = Co, Ni, Zn) [188– 190]. В структурах $Rb_4[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]$ [191] и

(д)



 ${}^{2}_{\infty}[(\mathrm{UO}_{2})_{2}(T\mathrm{O}_{4})_{3}]^{2-1}$

(a)

(г)

(B)



(K)

²[(UO₂)₂(*T*O₄)₃(H₂O)]²-(ж) (и)

 $^{2}_{\infty}[(UO_{2})_{2}(TO_{4})_{3}(H_{2}O)]^{2}$

Рис. 6. Девять типов топологии слоев с соотношением $UO_2: TO_4 = 2:3$.

 $(H_3O)[C_5H_{14}N]_2[(UO_2)_3(SeO_4)_4(HSeO_4)(H_2O)]$ [192] обнаружены гидратированные разновидности слоев $[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]^{4-}$. В 2004 г. С.В. Кривовичев и соавт. на примере Cu $[(UO_2)_3[(S,Cr)O_4]_5(H_2O)_{17}]$ показали принципиальную возможность получения смешанного хромата-сульфата уранила [193]. К настоящему времени установлены три топологических типа слоев с соотношением U : T = 3 : 5.

Существует ряд уникальных топологий, которые известны для единичных соединений. Интересно, что соотношение $UO_2: TO_4$ может быть вполне "рядовым" (те же 1: 2 или 3: 5). Так, в структурах слоистых соединений уранила большой редкостью считают монодентатные оксоанионы (в которых только один атом кислорода связан с атомом урана). В структуре они практически всегда находятся в больших полостях в пределах U-содержащего слоя. Такие топологии встречались в структурах органически темплатированных соединений, например [NH₃(CH₂)₉NH₃]₂[(UO₂)₃(SeO₄)₅ (H₂O)₂](H₂O)_x [194], [C₂H₈N][(H₅O₂)(H₂O)]

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 2 2025

[(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂SeO₃)](H₂O) [195] и [CH₃NH₃] [(UO₂)(H₂AsO₄)₃] [196].

Отмечены несколько структур урановых соединений, в которых три урановых полиэдра, объединяясь ребрами, образуют трехъядерный комплекс $[(UO_2)_3O_5(OH)_5]^{9-}$ (рис. 7). Такие кластеры, описанные в структуре [*i*PrNH₃]₃[(UO₂)₃(CrO₄)₂O(OH)₃] [197], являются основой уранопилитовых комплексов, а также строительным блоком для циппеитовых цепочек [198]. Слои с трехъядерными комплексами описаны в структурах Cs₄[(UO₂)₃O(MoO₄)₂(MoO₅)] [199], Ag₆[(UO₂)₃O(MoO₄)₅] [200]. В структурах Ca(UO₂)₆(SO₄)₂O₂(OH)₆·12H₂O [201] и Ва₅Ca[(UO₂)₈(AsO₄)₄O₈] [202] такие комплексы объединяются с образованием цепей.

Микропористые соединения урана привлекают внимание исследователей благодаря особенностям их кристаллохимии [127—129], а также как потенциальные материалы для ионного обмена и катализа [203—208]. Среди микропористых соединений урана наибольшее структурное разнообразие



Рис. 7. Слои в структуре [*i*PrNH₃]₃[(UO₂)₃(CrO₄)₂O(OH)₃] [197].

демонстрируют молибдаты [127, 135, 209–211], германаты [212], силикаты [213], фосфонаты [214], фосфаты [139, 215–219] и ванадаты [67] уранила. Отдельные примеры отмечены для сульфатов [220– 224] и хроматов [225] уранила.

При описании топологических особенностей каркасы в структурах молибдатов уранила принято делить по соотношению $UO_2: MoO_4 = 5:7, 4:5, 6:7$ (рис. 8). Применяют несколько методов описания строения каркасов, например разбиение каркаса на слои [124] и выделение фундаментальных цепочек [127]. Микропористые каркасы в структурах уранил-молибдатов пронизаны системами каналов с эффективным диаметром до 7.0 × 7.0 Å.

Уранил-молибдаты, построенные на основе хиральных каркасов, проявляют ряд интересных свойств. При изучении термического поведения [C₆H₁₆N]₂[(UO₂)₆(MoO₄)₇(H₂O)₂](H₂O)₂ [129] методами монокристальной рентгеновской дифракции обнаружен фазовый переход второго рода при -11° С. В результате перехода пространственная группа соединения *C*222₁ изменяется на *P*2₁2₁2₁. Другой пример фазового перехода обнаружен при изучении теплового расширения $\alpha -\beta$ -Cs₂(UO₂)₂(MoO₄)₃ [226]. Фазовый переход

сопровождается изменением сингонии исследуемого соединения (ромбическая → тетрагональная) и мотива структуры (каркасный → слоистый); температура перехода может быть оценена как 625(25)°С.

Следующими после уранил-молибдатов по разнообразию каркасных комплексов являются во многом схожие структуры силикатов и германатов уранила. Если в молибдатах решающую роль в разнообразии комплексов играет гибкость связей U–O–Mo [126], то в силикатах разнообразие топологий базируется на способности силикатных тетраэдров к объединению [213, 227], выраженной сильнее, чем в фосфатах [228] и арсенатах [229].

Среди природных силикатов уранила микропористые каркасы отмечаются в структурах минералов группы уиксита, K₂(UO₂)₂(Si₅O₁₃)·4H₂O. Каркас в уиксите показывает весьма характерные для цеолитов свойства, оставаясь устойчивым при замешении внекаркасных катионов и различной степени гидратации [230]. Большим топологическим разнообразием обладают каркасы в структурах синтетических силикатов уранила. Так, каркас в структуре Rb₂[(UO₂)₂(Si₈O₁₉)](H₂O)₄ [213] построен из слоев $[Si_8O_{19}]^{6-}$, объединенных цепочками урановых полиэдров (рис. 9). В каркасе есть система каналов с эффективным размером пор 6.45 × 5.03 Å. В структуре Rb₂[(UO₂)(Si₁₀O₂₂)] полиэдры UrO₄ соединяют двойные слои $[Si_{10}O_{22}]^{4-}$ в каркас с каналами размером 5.65 × 2.95 Å. Применение флюсовых методик синтеза позволило получить серию соединений $[A_3Cl][(UO_2)(Si_4O_{10})]$ (A = Rb, Cs), в каналах каркасов которых располагаются соли включения [A₃Cl].

2. ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ УРАНА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

Несмотря на большое число минеральных видов, содержащих уран (напомним, что на текущий момент известно более 310 U-содержащих минералов, что составляет более 5% всех известных минералов), кристаллическая структура многих из них до сих пор не известна. Провести структурные



Рис. 8. Проекция структуры $[Me_2NH_2]_2[(UO_2)_4(MOO_4)_5(H_2O)](H_2O)$ на плоскость *ab* (а). Идеализированные графы фундаментальных цепочек (б) в структурах $(NH_4)_4[(UO_2)_5(MOO_4)_7](H_2O)$ и $M_2(UO_2)_6(MOO_4)_7(H_2O)_n$ (M =Sr, Mg; n = 15, 18) (в).



Рис. 9. Кристаллическая структура $Rb_2[(UO_2)_2(Si_8O_{19})](H_2O)_{2.5}$. Проекция структуры на плоскость *ac* (а). Одинарный слой, полученный разрезанием двойного силикатного слоя $[Si_8O_{19}]^{6-}$ (б).

исследования на природных образцах не представляется возможным из-за плохого качества кристаллов, которые теряют свою целостность в результате дегидратации и метамиктизации. Альтернативой исследованию природных материалов является синтез их аналогов с последующим изучением современными рентгенодифракционными методами.

2.1. Новые минералы урана

Коллективом авторов под руководством чл.корр. РАН И.В. Пекова при участии кристаллографов СПбГУ открыты три новых минерала урана: раухит, Ni(UO₂)₂(AsO₄)₂·10H₂O [231], дымковит, Ni(UO₂)₂(As³⁺O₃)₂·7H₂O [232] и бештауит (NH₄)₂(UO₂)(SO₄)₂·2H₂O [233]. Все три минерала открыты на российских месторождениях Северного Кавказа: первые два – на Белореченском, а третий – на горе Бештау. Кристаллические структуры этих минералов основаны на U-содержащих слоистых комплексах различных топологических типов.

Раухит относится к группе отенита [121] – одной из наиболее представительных среди природных соединений урана. В группу входят фосфаты и арсенаты с различными одно- и двухвалентными катионами. Атомы U располагаются в центрах тетрагональных дипирамид и связываются с тетраэдрическими арсенатными оксоанионами через общие атомы О, формируя таким образом слои состава $[(UO_2)(AsO_4)]^{2-}$ с топологией, построенной по принципу шахматной доски (рис. 10а, 10б). Дымковит относится к группе зеелита [234], а его структура содержит слоистые комплексы уранофанового типа с плотным сочленением пентагональных дипирамид уранила и тригональных арсенитных групп через общие ребра. Бештауит является природным аналогом синтетического соединения с аналогичной формулой, открытого в середине прошлого века [235]. Основу кристаллической структуры минерала составляют слоистые комплексы $[UO_2(SO_4)_2(H_2O)]^{2-}$, образовавшиеся в результате



Рис. 10. Фрагмент слоистого комплекса состава $[(UO_2)(TO_4)]^{2-}$ (*T* = As, P) (а) и соответствующий черно-белый граф отенитовой топологии (б). Кристаллическая структура урамфита (в).

объединения дипирамид $UrO_4(H_2O)$ с сульфатными тетраэдрами через общие вершины. Отрицательный заряд уранил-сульфатных слоев компенсируется молекулами аммония — это не самое частое явление среди минералов урана, но, по всей видимости, довольно типично для района Бештау (описано ниже).

2.2. Уточнение кристаллических структур известных минералов урана

История изучения соединений урана сотрудниками кафедры кристаллографии СПбГУ началась с определения кристаллической структуры умохоита $[(UO_2)(MoO_4)(H_2O)](H_2O)$ [37] на образце из Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН в лаборатории Университета Нотр-Дам (Индиана, США). Умохоит образуется в зонах окисления уран-молибденовых месторождений при окислении минералов четырехвалентного урана. Впервые минерал был обнаружен в шахте Мэрисвэйл, Юта [236], но из-за плохого качества природного материала определить его кристаллическую структуру не удалось. Несколько попыток ее расшифровки оказались неудачными [237–240] до работы [37], авторам которой удалось получить дифракционные данные, достаточные для определения структуры. Сообщение о расшифровке структуры умохоита стало первым в серии из 11 статей с общим названием "Кристаллохимия молибдатов уранила", вышедших в журнале The Canadian Mineralogist в период с 2000 по 2005 г. [36, 37, 134, 135, 199, 241–246]. Серия работ содержала результаты исследований как природных, так и синтетических соединений.

Недавним примером исследования известных минералов с неизвестной структурой является расшифровка структуры урамфита (NH₄)[(UO₂) (PO₄)]·3H₂O [247], который был открыт в 1950 г. советским геологом З.А. Некрасовой [248] в зоне окисления Тура-Кавакского ураново-угольного месторождения (Киргизия). Минерал был исследован различными методами, включая дифференциальную сканирующую калориметрию, оптическую микроскопию, химический анализ и порошковую дифракцию, но кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного исследования, удалось обнаружить только 70 лет спустя. Вторая находка в мире была сделана на горе Бештау. Урамфит (рис. 10в) является членом группы метаотенита с топологией слоев, описанной выше для структуры раухита (рис. 10а, 10б). Минерал содержит аммоний и был обнаружен в одной ассоциации с бештауитом. На данный момент известны 11 урановых минералов с аммонием, причем, кроме урамфита, все они открыты в XXI веке. Основная масса этих минералов была обнаружена в Юте и Колорадо (США), где источником аммония являются органические вещества, включая природные битумы и гуано. На других геологических объектах, как в Бештау, органическое вещество в таких количествах отсутствует. Можно предположить, что альтернативным источником аммония здесь могут служить нитраты, восстановленные в результате анаэробной бактериальной активности.

Отдельного упоминания заслуживает серия исследований термической устойчивости U-содержащих минералов. Так, рентгеноструктурное исследование природного карбоната уранила андерсонита [249] при температуре -173°С позволило определить позиции атомов Н и разупорядоченных молекул H₂O, расположенных внутри цеолитоподобных каналов. Результаты терморентгенографического исследования поликристаллического образца показали, что структура андерсонита стабильна до 100°С, после чего минерал теряет свою кристалличность вследствие дегидратации. Термическое поведение структуры андерсонита существенно анизотропно с наименьшими коэффициентами теплового расширения в направлении, перпендикулярном каналам (плоскость (001)), в то время как максимальное расширение наблюдается вдоль оси с – параллельно каналам. Тепловое расширение около 80°С в плоскости (001) становится отрицательным – сжатие канала происходит в результате выхода "цеолитных" молекул H₂O. С учетом достоверно определенных позиций молекул H₂O, образующих стенки каналов, которые дают суммарный вклад в виде пяти молекул на формулу, предложено рассматривать формулу андерсонита как Na₂Ca[(UO₂) $(CO_3)_3] \cdot (5 + x)H_2O$, где $x \le 1$.

Традиционным методом исследования термического поведения кристаллической структуры является порошковая терморентгенография, тогда как изучение монокристаллов до недавнего времени вызывало значительные затруднения. Методом монокристального рентгеноструктурного анализа было исследовано термическое поведение структур ряда U-содержащих минералов. Фрагменты кристаллов демесмэкерита $Pb_2Cu_5[(UO_2)_2(SeO_2)_6(OH)_6]$ $(H_2O)_2$ и дерриксита $Cu_4[(UO_2)(SeO_3)_2](OH)_6$ исследованы в температурном интервале от -173 до +87°С [250]. Показано, что комплексы уранила являются одними из самых стабильных и жестких блоков в структурной архитектуре и определяют тепловое поведение всей структуры вне зависимости от размерности U⁶⁺-содержащих субструктурных единиц, а также от организации и химического состава межслоевой структуры.

Результаты исследования термического поведения метаторбернита и метацейнерита – двух минералов группы метаотенита – опубликованы в [251]. Нагревание метаторбернита приводит к увеличению межслоевого расстояния и, как следствие, к поэтапной потере воды. Тепловое расширение кристаллических структур минералов сильно анизотропно ($\alpha_{max}/\alpha_{min} = 2.09$ и 2.25 для метаторбернита и метацейнерита соответственно), причем максимальное наблюдается в направлении, перпендикулярном к U-содержащим слоям. Методом порошковой терморентгенографии в широком интервале температур был исследован целый ряд синтетических молибдатов [129, 211] и хроматов [252] урана.

В результате изучения кристаллических структур урамфита [247], метаторбернита и метацейнерита [251] показано, что их структурные типы следует рассматривать как "политипные" модификации, для которых максимальная симметрия будет соответствовать тетрагональной элементарной ячейке с параметром $c \sim 8.6$ Å и идеальной пр. гр. P4/nmm.

Интересным представляется проведение ионообменных экспериментов с природными U-содержащими фазами. В результате гидротермального эксперимента при 170°С в течение 10 дней был получен Cs-замещенный купросклодовскит [253]. Идеализированная формула минерала может быть записана как Cu(UO₂)₂(SiO₃OH)₂· ·6H₂O, тогда как продукт обмена описывается эмпирической формулой Cu_{0.32}Cs_{1.48}[(UO₂) ((Si_{0.93}O_{2.62}(OH)_{1.38}))]₂·nH₂O (n = 1-2). Таким образом, купросклодовскит может быть аккумулятором радионуклида ¹³⁷Cs в процессах окисления отработавшего ядерного топлива при наличии в системе меди.

2.3. Структурные исследования синтетических аналогов минералов урана

Первой работой сотрудников кафедры кристаллографии СПбГУ в области кристаллохимии синтетических аналогов минералов урана можно считать исследование иригинита $[(UO_2)Mo_2O_7(H_2O)_2]$ (H_2O) [36], который в природных условиях замещает умохоит [37]. Принципиальная методика постановки синтетического эксперимента (гидротермальный синтез в стальных автоклавах при 150–220°С) станет во многом определяющей для дальнейшей экспериментальной работы на кафедре кристаллографии СПбГУ.

В качестве недавнего примера подобных исследований можно привести изучение синтетического аналога моурита (UO₂)Mo₅O₁₄(OH)₄(H₂O)₂ [125], черные кристаллы которого были обнаружены в зоне гипергенеза уран-молибденовых месторождений [254]. Провести детальные кристаллографические исследования на природном материале не удалось в связи с низким качеством кристаллов. Дискуссионным моментом оказалась и степень окисления U и Mo. Проведенные исследования, включая фотоэлектронную спектроскопию, показали, что идеализированная структура должна содержать оба этих элемента в степени окисления 6+, тогда как природные образцы, по всей видимости, содержат включения U^{IV} и Mo^V. Присутствие Мо^V объясняет темный цвет как природных, так и синтетических кристаллов моурита. По данным порошковой терморентгенографии синтетический аналог моурита остается устойчивым до 250°C, что соответствует результатам термогравиметрических измерений природных образцов [254, 255].

Весьма необычный эксперимент был проведен с фрагментом кориумсодержащего образца, сформировавшегося в результате чернобыльской аварии. с целью оценки влияния долговременного контакта техногенных высокорадиоактивных образцов с водой [256]. Образец выдерживался при 150°C в течение одного года, в результате чего на его поверхности образовались кристаллы двух фаз, являющихся аналогами распространенных вторичных минералов уранила: беккерелита Ca[$(UO_2)_6O_4(OH)_6$]·8H₂O и фуркалита Ca₂Mn_{0.03}[(UO₂)₃O₂(PO₄)(P_{0.94}Si_{0.06}O₄)]·7H₂O. Аналоги беккерелита, полученные в рамках проведенного эксперимента, по химическому составу и кристаллической структуре существенно не отличались от ранее изученных природных образцов. Вместе с тем на синтетическом образце удалось определить позиции всех атомов Н и достоверно описать систему водородных связей. Исследования аналога фуркалита показали различия в структурной архитектуре природных и синтетических фаз. В частности, в межслоевом пространстве структуры была обнаружена новая октаэдрическая позиция, заселенная атомами Mn. Вхождение марганца в синтетический фуркалит связано с гетеровалентным изоморфизмом Si^{4+} и P^{5+} в тетраэдрических позициях.

Кристаллическая структура юингита основана на уранил-карбонатных нанокластерах и считается наиболее сложной среди всех открытых минералов [257]. Монокристаллы синтетического аналога юингита, $Ca_{21}[(UO_2)_{24}(CO_3)_{36}O_4(OH)_{12}]$ (HCO₃)₄·86(H₂O) [258] получены комбинацией низкотемпературного гидротермального синтеза и метода испарения при комнатной температуре. Соединение, синтезированное в лаборатории, отличается по составу от природного отсутствием магния. Однако это никак не сказывается на принципе упаковки нанокластеров в кристаллической структуре (рис. 11), хотя и приводит к уменьшению элементарной ячейки синтетического образца по сравнению с природным.

2.4. Исследования метамиктных U-содержащих минералов

На кафедре кристаллографии СПбГУ проводились исследования метамиктных U-содержащих минералов: циркона, "ловчоррита" (мозандрита-(Се)), самарскита и других [259-262]. Детально изучали особенности химического состава, изменение физико-химических свойств в результате рекристаллизации образцов, вызванной термическим воздействием, оценивали влияние радиационных повреждений на кристаллическую структуру минералов. Аспиранткой Чэнь Жуйцы и профессором О.И. Сийдра [263-268] были изучены урансодержащие метамиктные минералы и продукты их рекристаллизации, имитирующие сложные составы для материалов, используемых для иммобилизации высокоактивных отходов. На рис. 12 представлена общая схема поведения перечисленных выше метамиктных минералов с ростом температуры.



Рис. 11. Кристаллы и структура синтетического аналога юингита: дендритный агрегат (а), упаковка уранил-карбонатных кластеров (б), основные урансодержащие строительные блоки структуры (в) и уран-карбонатный нанокластер (г, д).



Рис. 12. Эволюция шести исследованных метамиктных минералов с ростом температуры по данным [263–267].

Кристаллические структуры браннерита и давидита восстанавливаются после нагревания. Метамиктные фергусонит и торит при нагревании также рекристаллизуются, однако в процессе нагревания фиксируется несколько фазовых переходов. Исследование метамиктного цирконолита показало образование политипа 3T после рекристаллизации. В процессе нагревания метамиктный самарскит сначала кристаллизуется в виде фазы, изоструктурной α -PbO₂, а затем полностью разлагается на фергусонит и тапиолит. При рекристаллизации торита и цирконолита наблюдается целый ряд побочных фаз. Кроме того, при нагревании в этих минералах обнаружено перераспределение элементов, выражающееся в формировании мозаичной текстуры.

Браннерит не содержит воды, что может характеризовать его метамиктное состояние как достаточно устойчивое к воздействию водных растворов. Текстура метамиктного давидита наиболее массивная среди всех изученных минералов и не содержит трещин. Температура начала кристаллизации для этих двух минералов самая высокая среди изученных образцов, что указывает на наибольшую стабильность их метамиктного состояния.

3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

Изучение синтетических соединений урана представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Полученная в результате гидротермального эксперимента новая модификация димолибдата урана(IV) изоструктурна димолибдату четырехвалентного плутония и может быть его аккумулятором в технологических процессах с участием радиогенного изотопа ⁹⁹Мо [269]. Подбор методики синтеза играет решающую роль для получения новых соединений урана [270–272], кристаллизация которых часто представляет собой многостадийный процесс с формированием первичных, промежуточных и вторичных фаз (подобными явлениями сопровождаются процессы образования сульфатов [273] и хроматов [210] уранила).

3.1. Особенности изоморфизма в смешанных сульфато-селенатах актинидах

Структурные аналогии между природными и синтетическими соединениями хорошо известны и описаны выше для бештауита. В числе других примеров можно назвать адольфпатераит $K(UO_2)$ $(SO_4)(OH)(H_2O)$ [274], синтетические аналоги которого (в том числе селенатный) были получены и исследованы за несколько лет до находки в природе [275, 276]. Этот пример интересен тем, что сульфаты уранила являются одной из наиболее распространенных групп вторичных минералов урана [277], тогда как селенаты уранила неизвестны в качестве минеральных видов. Если переходить к синтетическим соединениям, то количество синтетических сульфатов уранила лишь немного уступает селенатам. В научной литературе практически отсутствовали сведения об изоструктурных соединениях в этих двух классах, а в природных сульфатах уранила не обнаруживали примесей селена, несмотря на распространенность селена в минеральных ассоциациях. Пример адольфпатераита и его синтетических сульфатного и селенатного аналогов уникален, если учесть широко известный факт возможности совершенного изоморфизма [278] среди солей серной и селеновой кислот.

В результате исследования фазообразования в смешанных сульфато-селенатных системах уранила, содержащих К⁺, было обнаружено отсутствие непрерывного твердого раствора наряду с отсутствием изоструктурных сульфатных и селенатных фаз, что указывает на кристаллохимические ограничения вхождения Se в структуры сульфатов уранила [279]. В продолжение работ по изучению структур смешанных сульфато-селенатов актинидов с щелочными катионами была исследована группа актинилсодержаших соединений состава $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ (где An = U, Np; T = S, Se, Cr, Мо) (рис. 13), которая является редким примером семейства структур, содержащего схожие структурные единицы, несмотря на вариацию оксоанионов [252, 280–285]. Хотя кристаллические структуры этой группы соединений очень близки, а An = Uобразуют твердый раствор, между ними существуют различия. Например, различается морфология кристаллов в пределах уранил-сульфат-селенатных твердых растворов – от квадратных до округлых пластинок с увеличением доли Se в тетраэдрических позициях. В основе кристаллических структур соединений данной группы лежат слои, в которых содержатся трех- и четырехсвязные тетраэдрические оксоанионы. В результате исследования обнаружено селективное Se–S-замещение, зависящее от координации тетраэдрического комплекса. Скорость замещения Se на S в структурах смешанных нептунил-сульфат-селенатов цезия значительно ниже, чем в U-содержащей системе, т.е. одинаковых количеств Se в кристаллической структуре соединений U можно достичь при меньшей концентрации Se в растовре по сравнению с Np-системой. Изменение размера тетраэдрического оксоаниона влечет за собой изменение координационного окружения ионов Cs⁺, что наиболее сильно проявляется в случае уранил-молибдатного члена группы: он описывается особой пространственной группой ($P4_2/n$ вместо $P\overline{4}2_1m$), наблюдается желтый сдвиг спектра флуоресценции на 10-15 нм и особый характер термического расширения – оно максимально вдоль слоев, а не перпендикулярно им, как во всех остальных членах группы.

Влияние Se–S-замещения на структурный тип при фазообразовании в смешанных сульфато-селенатных системах уранила было изучено также в



Рис. 13. Кристаллическая структура соединений группы $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ (где An = U, Np; T = S, Se, Cr, Mo) (a); полиэдрическое представление слоя (б) и соответствующие ему графы (в).

системе $M^{2+}[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ (T = S, Se; M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni и Zn) [286, 287], в которой были получены кристаллы трех структурных типов с различной последовательностью укладки псевдослоистых комплексов. Их можно рассмотреть как политипные модификации 1M, 2O и 2M. Чистые сульфатные и селенатные фазы моноклинные, тогда как для промежуточных членов ряда реализуется морфотропный переход в ромбическую модификацию.

3.2. Бихроматные комплексы в соединениях уранила

Несмотря на свою относительную малочисленность, хроматы уранила являются уникальным по топологическому разнообразию кристаллических структур классом соединений. Одна из отличительных особенностей класса — способность хроматных тетраэдров к объединению [288, 289]. Структуры соединений уранила, содержащие анионы T_2O_7 , сравнительно редки. Среди соединений с шестивалентными оксоанионами кроме хроматов можно выделить только пиросульфаты UO₂(S₂O₇) [290]. Соединения с группами $T_2^VO_7^4$ характерны для структур арсенатов [102, 229, 291] и фосфонатов [228] урана. В структурах хроматов урана описаны несколько типов комплексов, содержащих группы $Cr_2O_7^{-7}$, от простых островных комплексов [(UO₂)) $(Cr_2O_7)(NO_3)_2]^{2-7}$ до слоев [(UO₂)₂(CrO₄)₂(Cr₂O₇)]²⁻ [152] (рис. 14). Объединение бихроматных групп и полиэдров *UrO*₅ приводит в формированию цепей



Рис. 14. Использование оксида хрома(VI) при синтезе хроматов и полихроматов из водных растворов. Показаны примеры островных (0D), цепочечных (1D) и слоистых (2D) комплексов.

 $[(UrO_2)(Cr_2O_7)_2(H_2O)]^{2-}$ [152, 225], а бихроматных групп и комплексов [$UrO_6(NO_3)_2$] – к островным комплексам [$(UrO_2)(Cr_2O_7)(NO_3)_2$]²⁻ [152].

4. ГИБРИДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИ ТЕМПЛАТИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНИЛА

За последние 20 лет изучено несколько сотен U⁶⁺-содержащих гибридных органо-неорганических соединений, в структурах которых уранильные комплексы связаны с органическими молекулами исключительно водородными и/или ван-дер-ваальсовыми связями [19, 22, 292-294]. Существует обоснованное мнение (примеры приведены ниже), что структура неорганического комплекса в таких соединениях в значительной мере обусловлена формой и зарядом органической составляющей, в связи с чем последняя рассматривается как своеобразный темплат (шаблон), по которому строится неорганическая подструктура. Тщательный анализ структурной архитектуры этих соединений выявил ряд фундаментальных принципов, описывающих взаимодействия между органическими и неорганическими составляющими, а исследование новых структур в значительной степени подтверждает предложенные правила.

4.1. Принцип гидрофильных-гидрофобных зон

В селенатных водных системах уранила были получены 11 новых соединений уранила, темплатированных различными молекулами аминов [295, 296]. Основу всех 11 структур образуют слои состава [(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)]^{2–}, представляющие собой два различных топологических типа. Слои обоих типов построены из четырех- и шестичленных циклов (колец), различающихся способом соединения (рис. 15).



Рис. 15. Слоистые уранил-селенатные комплексы состава $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ и соответствующие им реальные графы, демонстрирующие различные топологические типы.

Проведенный кристаллохимический анализ показал, что топология, изображенная на рис. 15а, 15в, реализуется в том случае, когда органическая молекула представляет собой цепочечный диамин NH₃(CH₂)_nNH₃ с n = 5-8 или наряду с моноамином (триэтиламин, бутиламин) в структуре присутствуют комплексы H₃O⁺ или H₅O⁺₂. Топология, изображенная на рис. 156, 15г, реализуется в присутствии моноаминов без дополнительных молекул оксония или в присутствии цепочечного диамина с NH₃(CH₂)_nNH₃ с n < 5. При наложении упаковки

органических молекул на слой оказалось. что гидрофильные части молекул (аминогруппы) располагаются напротив малых циклов для формирования системы Н-связей, тогда как алифатические фрагменты располагаются напротив более "просторных" шестичленных циклов. Таким образом, в кристаллических структурах соединений уранила, темплатированных аминами, образование структуры регулируется системами водородных связей и расположением гидрофобных и гидрофильных частей молекул относительно пустот и плотных фрагментов неорганических комплексов. Следовательно, меняя форму и размер молекулы амина, можно контролировать образование того или иного топологического типа уранил-селенатного комплекса. Предложенный принцип организации молекул в межслоевом пространстве соединений можно сформулировать следующим образом: гидрофобные зоны органического комплекса (упаковки или отдельной молекулы) ассоциируют с пространством больших полых колец неорганического комплекса, тогда как гидрофильные зоны тяготеют к плотным совокупностям малых колец. Это предположение впоследствии было подтверждено не только для селенатов, но и для соединений уранила с другими оксоанионами и различными молекулами [159, 297—300], например уранил-сульфата, темплатированного молекулами 1-азетидинпропанамина, $(C_6H_{16}N_2)(H_5O_2)[(UO_2)_2(SO_4)_3(HSO_4)]$ [301] (рис. 16).

4.2. Хиральные слоистые комплексы уранила

По сравнению с органическими кристаллическими структурами, которые часто состоят из хиральных молекул (аминокислоты, сахара и т.д.), в неорганических кристаллах хиральность (отсутствие симметрии правой и левой сторон) – менее распространенное явление. Тем не менее существует ряд исключений, в том числе некоторые цеолиты и цеолитоподобные структуры [302]. Большинство структур с катионом UO_2^{2+} центросимметричны благодаря симметричной природе катиона уранила. Однако в течение последнего десятилетия было опубликовано несколько работ о хиральной структурной архитектуре каркасных и слоистых соединений на основе уранила [222, 270, 303], включая минералы [294, 304]. За



Рис. 16. Уранил-сульфатный слой в структуре $(C_6H_{16}N_2)(H_5O_2)[(UO_2)_2(SO_4)_3(HSO_4)]$ [301] (a); расположение межслоевых молекул относительно черно-белого графа неорганического слоя (б).



Рис. 17. Схема построения структур со слоями $[(UO_2)_2(T^{6+}O_4)_3(H_2O)]^{2-}$ $(T^{6+} = S, Cr, Se)$ из рацемических пар.



Рис. 18. Упаковка водных протонированных молекул в межслоевом пространстве структур $[(H_5O_2)_3(H_9O_4)]$ ($C_8H_{16}O_4)_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]_2$ (а) и $[(H_5O_2)(H_3O)_3](C_{10}H_{20}O_5)[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]$ (б) [310]. Водородные связи показаны пунктиром.

исключением уранил-боратов и карбонатов, все они содержат тридентатные тетраэдрические оксоанионы TO_4 ($T = S^{6+}$, Se^{6+} , Mo^{6+}), формирующие совместно с уранил-ионами хиральные слоистые или цепочечные комплексы [131, 215, 152, 305, 306]. Их хиральность является результатом различных ориентаций тетраэдров *TO*₄ по отношению к плоскости слоя (используется номенклатура "up" – "вверх" и "down" – "вниз"), что приводит к возможному образованию ориентационных изомеров. В свою очередь, ориентационный изомеризм может быть обусловлен особенностями взаимодействия неорганического комплекса с органическими молекулами-темплатами, расположенными в межслоевом пространстве, как это имеет место в структуре [*Me*₂NH₂]₂[(UO₂)₂(CrO₄)₃(H₂O)](H₂O) [307] (рис. 17).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 2 2025

4.3. Соединения уранила с электронейтральными органическими молекулами

Большинство органических темплатированных соединений уранила содержит молекулы аминов, выступающих в качестве комплексного катиона, компенсирующего заряд неорганического комплекса. В [308–310] сообщалось об обнаружении нового класса органо-неорганических соединений уранила с электронейтральными молекулами краун-эфиров, в структурах которых отрицательный заряд уранилсодержащих комплексов компенсируется ионами оксония. Примером таких соединений являются селенаты уранила $[(H_5O_2)_3(H_9O_4)]$ $(C_8H_{16}O_4)_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]_2$ и $[(H_5O_2)(H_3O)_3]$ $(C_{10}H_{20}O_5)$ $[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]$ (рис. 18).



Рис. 19. Островные комплексы $[(UO_2)(CrO_4)(H_2O)_3]^0$ (а) и $[(UO_2)_4(H_2O)_{12}(CrO_4)_2(Cr_2O_7)_2(Cr_3O_{10})]^{2-}$ (б).

Понижение размерности неорганического комплекса до нуля было достигнуто в экспериментах по кристаллизации соединений уранила из насыщенных водных растворов краун-эфиров. В экспериментах с 12-краун-4-эфиром независимо от концентрации реактивов неизменно кристаллизовался трихромат краун-эфира, тогда как эксперименты с 15-краун-5- и 18-краун-6-эфирами позволили получить два новых островных хромата уранила. В структуре [15-краун- $5_{4}(H_{7}O_{3})_{2}[(UO_{2})_{4}(H_{2}O)_{12}(CrO_{4})_{2}(Cr_{2}O_{7})_{2}(Cr_{3}O_{10})]$ [311] обнаружен уникальный островной комплекс, образованный в результате объединения трех полиэдров UrO_5 , двух групп Cr_2O_7 и одной группы Cr_3O_{10} (рис. 19). Комплекс дополнительно обрамлен двумя тетраэдрами CrO_4 . Островной комплекс с соотношением UO_2 : $TO_4 = 4:9$ в соединениях шестивалентного урана с тетраэдрическими оксоанионами ранее не был описан.

В структуре [18-краун-6][(UO₂)(CrO₄)(H₂O)₃] [311] дипирамида UrO_5 объединяется через ребро с хроматным тетраэдром с образованием электронейтрального комплекса [(UO₂)(CrO₄)(H₂O)₃]⁰ (рис. 18), который ранее в соединениях урана не наблюдался.

Большинство органических молекул, используемых в качестве темплатов в уранильных соединениях, структурно являются нежесткими донорами водородных связей на основе азота. Представляет интерес исследование эффекта темплата при использовании органических молекул с ограниченной приспособляемостью и фиксированным взаимным расположением атомов-доноров. Макроциклы, включающие в себя краун-эфиры [312, 313], и особенно их аза-производные, представляются наиболее подходящими кандидатами в связи с их применением в сепарации актинидов [314, 315] с учетом их высокой селективности к урану [316] и нептунию [317, 318]. В качестве ассемблеров и линкеров в уранил-органических КП используют краун-эфирные комплексы со щелочными металлами [319]. Помимо металлоорганических соединений ряд работ посвящен получению оксосолей уранила, темплатированных краун-эфирами [271, 320]. В некоторых случаях использование краун-эфиров в качестве темплатов привело к получению высокопористых каркасных структур [218].

В структурах $(H_4[15]aneN_4)[(UO_2)_2(CrO_4)_2$ $(Cr_2O_7)_2(H_2O)](H_2O)_{3.5}$ и $(H_4Cyclam)(H_4[15]aneN_4)_2$ $[(UO_2)_6(CrO_4)_8(Cr_2O_7)_4](H_2O)_4$ [321] описаны ленты $[(UO_2)_2(CrO_4)_2(Cr_2O_7)_2(H_2O)]^{4-}$ и $[(UO_2)_3(CrO_4)_4(Cr_2O_7)_2]^{6-}$, различающиеся необычной топологией (рис. 20). Плоскости колец протонированных молекул аза-краун-эфиров почти параллельны плоскости уранила хромат-дихроматных цепочек. Можно предположить, что наличие относительно крупных органических молекул аза-краун-эфиров не позволяет уранил-хроматным комплексам уплотняться и формировать комплексы высокой размерности (слои или каркасы).

Цепочки $[(UO_2)_2(CrO_4)_2(Cr_2O_7)_2(H_2O)]^{4-}$ и $[(UO_2)_3(CrO_4)_4(Cr_2O_7)_2]^{6-}$ представляют собой переходные формы от одномерной структурной топологии к двумерной [322]. Соединения были сформированы за счет относительно богатых азотом темплатов, в которых взаимное



Рис. 20. Цепочки [(UO₂)₂(CrO₄)₂(Cr₂O₇)₂(H₂O)]⁴⁻ (а) и [(UO₂)₃(CrO₄)₄(Cr₂O₇)₂]⁶⁻ (б).

расположение донорных центров водорода более или менее фиксировано. Относительно большое расстояние между атомами азота позволяет расположить полужесткий темплат таким образом, чтобы он мог соответствовать известному мотиву $(UO_2)_2(Cr_2O_7)_4(H_2O)_2]^{4-}$. И число, и взаимное расположение атомов азота в макроцикле являются структурно определяющими параметрами, в то время как влияние размера макроцикла не вполне очевидно.

Наличие полихроматных групп в структурах описанных выше соединений можно объяснить значениями pH и концентрацией катионов Cr^{VI} в маточных растворах. Образование новых фрагментов, вероятно, служит примером особой гибкости и приспособляемости уранил-хроматных систем к размеру и форме темплатов. В сравнении с аминами, обычно используемыми в качестве темплатов, аза-краун-эфиры – относительно крупные молекулы, несущие несколько катионных центров. Поэтому положительная плотность заряда в этих структурах низка в сравнении с другими темплатами, и неорганическая часть структуры также должна сохранять относительно низкую плотность заряда. Этого можно легко достичь путем введения низкозаряженных больших комплексов, например полихроматов. Хроматсодержащие системы, вероятно, наиболее чувствительны к размеру и форме сложных темплатов, что может потенциально привести к обнаружению других, еще более сложных, структурных архитектур. В структурах сульфатов и селенатов, в которых образование полианионных цепочек невозможно, неорганические комплексы характеризуются относительно высокими отрицательными зарядами. Этот избыточный заряд легко компенсируется протонированными молекулами растворителя (чаще всего воды). Сходные процессы характерны и для другого класса разнообразных уранильных соединений – фосфонатов [214].

Подчеркнем, что соотнесение плотности зарядов органических и неорганических субструктурных блоков играет немаловажную роль при становлении архитектуры темплатированных соединений [323].

5. НАНОРАЗМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНИЛА

Соединения, структуры которых можно представить как составленные из U-содержащих нанокластеров, упоминались в разделе 2.3. Это уникальный природный уранил-карбонат юингит и его безмагниевый синтетический аналог [257, 258].

В кристаллохимии соединений шестивалентного урана можно выделить четыре группы структур, построенных на основе наноразмерных комплексов: структуры с сильно гофрированными слоями [179]; структуры с нанокластерами [257, 258] и наносферами [28]; структуры с каркасами, построенными из объединенных нанотрубок [324], и с обособленными неорганическими и металлоорганическими нанотрубками [325–327].

Гофрирование слоев в структурах соединений урана с комплексами тетраэдров ТО₄ происходит во многом благодаря гибкости связей U-O-T. В частности, вхождение крупных межслоевых молекул в структуру может привести к гофрированию слоя. Это весьма характерное явление для уранильных соединений, примерами которого могут служить структуры $[iPrNH_3]_{10}[(UO_2)_{13}(Cr_{12}^{5+}O_{42})(Cr^{6+}O_4)_6(H_2O)_6](H_2O)_6$ $[197] \ \mu \ (H_3O)_2[C_{12}H_{30}N_2]_3[(UO_2)_4(SeO_4)_8](H_2O)_5$ [328]. В структуре хромата [197] шесть димеров $Cr_2^{5+}O_8$ из тетрагональных пирамид $Cr^{5+}O_5$, объединяясь вершинами, образуют псевдогексагональные комплексы $[Cr_{12}^{5+}O_{42}]^{24-}$, в центре которых располагаются группы U_2O_8 . Комплекс окружен полиэдрами UrO₅ и тетраэдрами CrO₄, формируются полусферы [(UO₂)₁₃(Cr⁵⁺₁₂O₄₂)(Cr⁶⁺O₄)₆(H₂O)₆]¹⁰⁻ размером 18.9 × 18.5 Å и высотой 8 Å (рис. 21). Полусферы объединяются в слои, расположенные таким образом, что две полусферы в соседних слоях располагаются точно одна над другой.

Отметим, что высокая концентрация органических молекул аминов с длинными алифатическими цепочками может привести к образованию супрамолекулярных комплексов — мицелл, поверхность которых покрыта гидрофильными



Рис. 21. Схема строения полусфер (а) и проекции структуры $[iPrNH_3]_{10}[(UO_2)_{13}(Cr_{12}^{5+}O_{42})(Cr^{6+}O_4)_6(H_2O)_6](H_2O)_6$ (б).

аминогруппами, а внутренний объем заполнен алифатическими фрагментами, что в ряде случаев приводит к уникальному взаимоотношению неорганических слоев и органических молекул. Так, соединение $[H_3N(CH_2)_9NH_3][(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)]$ (NO₃) [329] является сложным органо-неорганическим композитом, в котором плоские уранил-селенатные слои разделены органическим блоком. В органической части этого соединения протонированные молекулы 1,9-диаминононана уложены крест-накрест 2 × 2 (по принципу укладки поленьев в поленнице) таким образом, что образуют цилиндры с элиптическим сечением.

Подобная архитектура наблюдается в структуре соединения, переходного между распространенными слоистыми структурами и уранильными нанотубуленами, (H₃O)₂[C₁₂H₃₀N₂]₃[(UO₂)₄(SeO₄)₈] (H₂O)₅ [328]. Уранил-селенатные слои уложены параллельно плоскости (001) и сильно изогнуты вдоль оси с. Вектор изгиба направлен вдоль [010], и его длина равна параметру b (28.804 Å). Амплитуда изгиба составляет ~25 Å. Большие эллиптические каналы ориентированы вдоль оси а – в них протонированные молекулы 1,12-додекандиамина уложены крест-накрест в поленницу размером 3 × 3. Аминные концевые комплексы образуют водородные связи N–H…O с уранил-ионами и концевыми немостиковыми атомами кислорода селенатных групп. Так как слои зачастую соединены посредством водородных связей или шелочных катионов в межслоевом пространстве, в соединениях данного типа вхождение крупных органических катионов в межслоевое пространство создает возможность сворачивания слоев в рулоны и трубки (рис. 22).

На основе на анализе распределения связей в ряде каркасов урановых соединений можно выделить трубчатые блоки. Еще в 1990-х гг. Клеарфилд и соавторы обнаружили серию фосфонатов уранила с трубчатыми блоками [330–335]. По схожим принципам построены каркасы в структурах $\text{Li}_6[(\text{UO}_2)_{12}(\text{PO}_4)_8(\text{P}_4\text{O}_{13})]$ и $\text{Li}_5[(\text{UO}_2)_{13}(\text{AsO}_4)_9(\text{As}_2\text{O}_7)]$ [229]. Это первые примеры соединений актинидов с четко определенными трубчатыми блоками в трехмерной структуре, полученные в ходе высокотемпературных твердотельных реакций. Трубчатые блоки можно выделить и в ряде каркасов уранил-германатов [336] и борофосфатов [337].

Примеры структур с трубчатыми блоками были обнаружены в силикатах уранила. В структуре Rb₂O(UO₂)₂O(Si₃O₈) [338] тетраэдры SiO₄, объединяясь вершинами, образуют гофрированные цепочки $[Si_6O_{17}]^{10-}$ (рис. 23), описанные в структурах $[Cs_2Cs_3F][(UO_2)_2(Si_6O_{17})]$ и $[Cs_9Cs_6Cl]$ $[(UO_2)_7(Si_6O_{17})_2(Si_4O_{12})]$ [339]. Шесть цепочек $[Si_6O_{17}]^{10-}$, объединяясь через экваториальные вершины полиэдров UrO₄, формируют трубчатые комплексы [(UO₂)(Si₆O₁₇)]⁸⁻ (рис. 23б). Эффективный диаметр канала трубчатого комплекса составляет ~12 Å. Три полиэдра UrO_5 , объединяясь вершина-ми, образуют тример Ur_3O_{12} (рис. 23в). К тримеру по ребрам присоединяются еще четыре полиэдра UrO_5 , и образуется комплекс $[Ur_9O_{24}]^{6+}$. Объединение комплексов $[Ur_9O_{24}]^{6+}$ по ребрам приводит к образованию слоев с полостями размером 24.5×12 Å. Структура сшивается в каркас за счет трубчатых комплексов $[(UO_2)(Si_6O_{17})]^{8-}$, пронизывающих урановые слои (рис. 23д, 23е).



Рис. 22. Кристаллическая структура $(H_3O)_2[C_{12}H_{30}N_2]_3[(UO_2)_4(SeO_4)_8](H_2O)_5$ [328].



Рис. 23. Объединение полиэдров урана с образованием комплекса $[Ur_9O_{24}]^{6+}$ (а) и способ сочленения таких комплексов в слой. Диаметр канала, стенки которого построены из полиэдров кремния и урана (б). Слои *L*1 в структуре Rb₂O(UO₂)₂O(Si₃O₈) (в). Выделение комплексов в слоях в структуре U₃O₈ (г). Способ развертывания трубчатого комплекса $[(UO_2)(Si_6O_{17})]^{8-}$ (д) на плоскость (е).

Одним из основных научных событий последнего десятилетия XX века в области материаловедения стало открытие японским микроскопистом С. Иижимой в 1991 г. углеролных нанотрубок [340]. Практически мгновенно эти уникальные наноструктуры стали объектом пристального внимания ученых из-за их потенциально интересных физических и физико-химических свойств. Долгое время в литературе фактически отсутствовали данные, касающиеся наноматериалов на основе урана и трансурановых элементов. Вместе с тем создание таких материалов представляется крайне важным и интересным главным образом благодаря уникальным электронным свойствам актинидов. Первыми наноразмерными архитектурами среди соединений актинидов можно считать уранил-селентаные нанотубулены, обнаруженные в кристаллических структурах $K_5[(UO_2)_3(SeO_4)_5](NO_3)(H_2O)_{3.5}$, $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)] [341-343]$ u $(H_3O)_2 K[(H_3O)@([18]crown-6)][(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_4$ [220].

Основу кристаллической структуры $K_{5}[(UO_{2})_{3}(SeO_{4})_{5}](NO_{3})H_{2}O_{35}[342, 343]$ coctabляют тубулены состава $[(UO_2)_3(SeO_4)_5]^{4-}$. Внутри трубок расположены катионы К+ и молекулы Н₂О. Внешний диаметр трубки составляет 17 Å (1.7 нм), тогда как внутренний диаметр, измеренный как расстояние между ближайшими атомами кислорода поперек трубки, равен 7.4 Å (0.74 нм), что сопоставимо с микропористыми цеолитами. Структурное исследование соединения $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$ было затруднено в связи с тем, что уранил-селенатные тубулены образуют менее упорядоченную сверхструктуру, чем в предыдущем соединении [342]. Селенато-уранилатные нанотубулены имеют эллиптическое сечение, размеры которого можно охарактеризовать как 25×23 Å (2.5×2.3 нм). Внутренний диаметр составляет 15.3 Å, а свободный кристаллографический диаметр – 12.6 Å, что близко по значению к высокопористым цеолитным структурам и приближается к размеру пор в мезопористых материалах. Структура соединения $(H_{3}O)_{2}K[(H_{3}O)@([18]crown-6)][(UO_{2})_{3}(SeO_{4})_{5}](H_{2}O)_{4}$ [220] аналогична структуре обнаруженного ранее К⁺-содержащего наноразмерного соединения. Но в отличие от калиевого соединения, в котором нанотубулены в структуре упакованы по принципу гексагональной упаковки стержней, в данной структуре тубулены располагаются друг под другом и разделены молекулами воды и 18-краун-6 эфира (рис. 24). Внешний диаметр нанотубуленов – 17 Å. а свободный внутренний диаметр равен 7.4 Å.

В кристаллической структуре Na(*phg*H)₇[(UO₂)₆(SO₄)₁₀] (H₂O)_{3.5} были впервые обнаружены уранил-сульфатные нанотубулены [344]. Их внутренний диаметр, измеренный как расстояние между ближайшими атомами кислорода поперек трубки, составляет 14 Å, что близко к внутреннему диаметру трубок, найденных в структуре уранил-селената (C₄H₁₂N)₁₄[(UO₂)₁₀(SeO₄)₁₇(H₂O)] [342]. Топология стенок сульфатных трубок [(UO₂)₆(SO₄)₁₀]^{8–} аналогична топологии слоев [(UO₂)₃(*TO*₄)₅]^{4–} (*T* = Se, Mo), описанных ранее в структурах *M*₂[(UO₂)₃(SeO₄)₅](H₂O)₁₆ (*M* = Co, Zn) [188].

6. МОДУЛЬНЫЙ ПРИНЦИП СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР УРАНИЛА

В большинстве структур соединений уранила с тетраэдрическими анионами гетерополиэдрические



Рис. 24. Кристаллические структуры $(H_3O)_2K[(H_3O)@([18]crown-6)][(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_4$ [220] (а) и $K_5[(UO_2)_3(SeO_4)_5](NO_3)H_2O_{3.5}$ [342, 343] (б); сечение нанотубулена в полиэдрической (в) и шаро-стержневой модели (г).

комплексы имеют модульное строение. В качестве базовых строительных блоков (модулей) обычно рассматривают островные или цепочечные комплексы. Например, цепочки $[UO_2(TO_4)_2(H_2O)_n]$ являются строительным блоком для целого ряда более сложных одномерных комплексов [167]. Простейшее преобразование таких цепочек – добавление нитратных групп и формирование комплексов $[(UO_2)(TO_4)(NO_3)]^-$ [168]. Замена нитратных групп на тетраэдры TO_4 с сохранением бидентатного характера объединения полиэдров приводит к образованию цепочек $[UO_2(TO_4)_2]$ или $[UO_2(TO_4)_2(H_2O)]$ [270], тогда как замена на группы [Cr₂O₇]^{2–} ведет к образованию комплексов [UO₂(CrO₄)(Cr₂O₇)]^{2–} [152].

В [345] показано, что слои, построенные из полиэдров урана и TO_4 -тетраэдров, объединенных вершинами, можно рассматривать как модульные единицы, построенные из цепочек. Например, слои [$(UO_2)_3(MoO_4)_5$]^{4–} в структуре [*i*PrN-H₃]₄[$(UO_2)_3(MoO_4)_5$] [144] могут быть представлены как продукт полимеризации фундаментальных цепочек *C*_1, *C*_2, *C*_1' (рис. 25).

Ярким примером гетерополиэдрических комплексов в соединениях уранила, построенных по модульному принципу, являются слои с соотношением UO₂ : $TO_4 = 5 : 8 [345-348]$. Слои $[(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)]^{6-}$ ($T^{6+} = S$, Cr) образованы путем объединения двух типов одномерных комплексов через вершины полиэдров (рис. 26). Цепочки *A* (рис. 26а) составляют основу слоев $[(UO_2)_3(TO_4)_5]^{4-}$, а цепочки *B* (рис. 26б) лежат в основе слоев $[(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)]^{2-}$. В слое $[(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)]^{6-}$ ($T^{6+} = S$, Cr) цепочки *A* и *B* упаковываются в последовательности ...*ABA*¹*B*¹*A*..., где *A* и *A*¹, *B* и *B*¹ являются попарно зеркальными копиями друг друга (рис. 26в).

Формирование слоев $[(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)]^{6-}$ ($T^{6+} = S$, Cr, Mo, Se) можно представить как трехстадийный процесс: четырехчленные кольца [271], объединяясь с тетраэдрами (TO_4), образуют цепочки типа *B*; цепочки типа *B*, соединяясь попарно, образуют ленты типа *A*; объединение комплексов *A* и *B* приводит к формированию слоев $[(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)]^{6-}$. Можно предположить, что различные стадии этого процесса осуществляются при сборке слоев в процессах кристаллизации из растворов соединений с соотношениями $UO_2: TO_4 =$ = 2: 3, 3: 5 и 5: 8.

Модульный подход можно применить и к описанию топологии стенок урановых нанотрубок.



Рис. 25. Разбиение слоев $[(UO_2)_3(MoO_4)_5]^{4-}$ на фундаментальные цепочки.

Рис. 26. Разбиение слоев $[(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ (а) и $[(UO_2)_3(TO_4)_5]^{4-}$ (б) на составляющие их цепочки *A* и *B*. Способ укладки цепочек *A* и *B* в слоях $[(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)]^{6-}$ (в). Цепочки *A* и *A*¹ связаны зеркальной плоскостью симметрии.

Топология слоя, полученного развертыванием трубки наименьшего диаметра (рис. 27а), соответствует слою $[(UO_2)_3(CrO_4)_5]^{4-}$ [185]. Трубки $[(UO_2)_6(SO_4)_{10}]^{8-}$ (рис. 27б) имеют такой же слоистый прототип [344]. Несмотря на то что пока не обнаружено прямого слоистого прототипа для нанотубуленов $[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]^{14-}$ (рис. 27в), их локальная топология соответствует топологии слоев 3 : 5, описанных в структуре Rb₄[(UO₂)_3(SeO₄)_5(H₂O)] [191].

Если разрезать нанотубулен $[(UO_2)_3(SeO_4)_5]^{4-}$, как показано на рис. 27а, и развернуть его, то этот слой можно разбить на цепочки (рис. 27г), объединенные в последовательности ...*С*_1*С*_2*С*_1*С*_2*С*_1.... Слои, полученные разворотом нанотубулена из структуры соединения Na(phgH)₇[(UO₂)₆(SO₄)₁₀](H₂O)_{3,5} на плоскость, могут быть разбиты на цепочки, связанные в последовательности ...С 1'С 2С 1'С 1'С 2С 1'С 1 'C 2C 1'... (рис. 27). Отметим, что последовательности цепочек точно повторят последовательности цепочек в слоях структуры $K_5(UO_2)_3(SeO_4)_5(NO_3)$ (H₂O)_{3.5}, но для построения нанотрубки требуются девять цепочек. Слои, полученные развертыванием нанотрубок в структуре соединения (C₄H₁₂N)₁₄[(UO₂)₁₀(SeO₄)₁₇(H₂O)], строятся из 10 цепочек. В этом случае три цепочки вырезаны из слоев 3:5, а две другие – из слоев 2:3. Иными словами,

прототипом нанотрубки с самым большим диаметром является пока не обнаруженный слой 5:8.

Сворачивание слоя прекурсора в нанотрубку, вероятно, обеспечивается гибкостью связей U–O–T на мостиковых атомах кислорода. Нанотрубки в других соединениях устроены по такому же принципу: для создания нанотрубки диаметром 7.4 Å требуются шесть цепочек, 14 Å – девять, а для трубок диаметром 15.3 Å – 10. Таким образом, изученные нанотрубки различаются лишь числом фундаментальных цепочек, из которых они состоят.

7. ПОНИЖЕНИЕ РАЗМЕРНОСТИ И СИММЕТРИИ СТРУКТУР ОКСОСОЛЕЙ УРАНИЛА

Принцип понижения размерности определяет, что включение дополнительного комплекса (агента) и молекул H₂O в исходные соли приводит к получению производных соединений с понижением размерности изначальной структурной единицы. Этот принцип был предложен в [349] для описания понижения размерности структурных комплексов халькогенидов в сульфидах и селенидах редкоземельных металлов, а впоследствии применен к различным классам соединений [350, 351]. В работах кафедры кристаллографии СПбГУ принцип использован для широкого спектра оксосолей

Рис. 27. Изученные нанотубулены в структурах $K_5(UO_2)_3(SeO_4)_5(NO_3) \cdot 3.5(H_2O)$ (a), $Na(phgH)_7[(UO_2)_6(SO_4)_{10}](H_2O)_{3.5}$ (б), $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$ (в). Способ разрезания нанотубулена и развертывания в слои. Представление фундаментальных цепочек, из которых построены стенки нанотубуленов. Каждый цвет соответствует типу цепочки.

уранила с одновалентными органическими и неорганическими катионами [297]. Проанализирован весь спектр соединений с общей формулой $A_n(UO_2)_p(TO_4)_a(H_2O)_r$ (A = моновалентный катион; T = S, Se, Cr, Mo; n = 2(q - p)) [352–355]. Было предложено, что основной "высокополимеризованной" трехмерной родительской структурой является комплекс $(UO_2)(TO_4)$, а роль понижающих размерность агентов играют комплексы $A_2(TO_4)$ и молекулы H₂O. Как следствие, взаимосвязи между различными составами и структурами могут быть визуализированы с помощью тройной диаграммы, вершины которой соответствуют компонентам $UO_2TO_4 - A_2TO_4 - H_2O$ (рис. 28). На диаграмме можно выделить области, в которых структуры соединений имеют одинаковые параметры размерности (0 – островные группировки, 1 – цепочки, 2 – слои, 3 – каркасы). Определение границ между полями не везде однозначно и местами носит условный характер. С момента публикации оригинальной работы [297] количество структурных данных для соединений в исследованной системе значительно увеличилось (например, [279, 356-361]), что позволило внести незначительные корректировки в проведение границ между полями размерностей 0D-1D и 2D-3D. Таким образом, данный подход

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 2 2025

не только описывает взаимоотношение между уже известными структурами, но и дает понимание о необходимых соотношениях компонентов для синтеза соединений U-содержащего структурного комплекса определенной размерности.

В этой связи можно выделить целую группу соединений селенатов уранила, в которых отрицательный заряд U-содержащего слоя компенсируется водными протонированными комплексами (катионы гидроксония и Цунделя) [362–366]. При изучении ряда гибридных органо-неорганических соединений уранила был выявлен редкий механизм понижения симметрии U-содержащих слоев и кристаллической структуры в целом в результате образования системы сильных водородных связей между органическими молекулами из межслоевого пространства и мостиковыми атомами О неорганического уранил-сульфатного или уранил-селенатного слоя [367, 368]. Столь энергетически "слабый" тип межатомного взаимодействия приводит к небольшим разворотам тетраэдрических оксоанионов с последующим отклонениям мостиковых атомов О (общих между КП S (Se) и U) от идеализированных (высокосимметричных) позиций. В то же время другие атомы кислорода, а также атомы С и N органических молекул продолжают

Рис. 28. Поля размерностей на композиционной диаграмме $UO_2TO_4-A_2TO_4-H_2O$ системы (A – моновалентный катион; T – S, Se, Cr, Mo; n = 2(q - p)), составленные на основе структурных данных [297]. Скорректированные поля размерностей на основе новых структурных данных показаны жирными пунктирными линиями. В [381] приведены список соединений и соответствующие ссылки.

оставаться в позициях с более высокой симметрией. Так, в структуре уранил-селената гуанидиния $[CH_6N_3]_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3]$ [367] подобный способ взаимодействия органических молекул и неорганического слоя приводит к понижению симметрии структуры от ромбической $P2_12_12$ до моноклинной P2 (рис. 29).

8. СЛОЖНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА

Одно из направлений исследований на кафедре кристаллографии СПбГУ — анализ структурной и топологической сложности минералов и неорганических соединений с использованием методов на основе теории информации [348, 369—372]. Структурная сложность коррелирует с конфигурационной энтропией и может быть количественно оценена как количество шэнноновской информации, приходящейся на атом и на элементарную ячейку. Количество информации зависит от симметрии и количества различных атомных позиций

в элементарной ячейке кристаллической структуры. Данный подход был применен к нескольким группам природных и синтетических соединений уранила: сульфатам [277, 356, 373], селенатам [357, 374], селенитам [375], карбонатам [376], молибдатам [377] и ванадатам [378]. Параметры структурной сложности были рассчитаны для различных субструктурных блоков (U-содержащих комплексов, межслоевых блоков, систем водородных связей) для анализа их вклада в сложность всей структуры. Подобный подход, получивший название "информационных лестниц" [379], позволяет выявить факторы, влияющие на сохранение или уменьшение симметрии U-содержащих комплексов и кристаллической структуры в целом, а также показывает, какой из субструктурных блоков играет наиболее важную роль в формировании конкретной структуры.

Сложность структурных комплексов значительно варьируется и сильно зависит от относительной плотности слоя (цепочки или островной группы

Рис. 29. Схема смещения селенатных тетраэдров в результате водородного взаимодействия с молекулами гуанидиния в структуре $[CH_6N_3]_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3]$ (а) и наложение катионов гуанидиния на черно-белый граф неорганического слоя (б). Условные обозначения: Н-связи — пунктирные линии, флажки "O in P2" и "O in P2₁2₁2" указывают положения атомов кислорода при уточнении структуры в пр. гр. P2 и P2₁2₁2 соответственно.

соответственно), которая, в свою очередь, зависит от связности U- и T-центрированных полиэдров (T = S, Se, Mo, C). Чем выше связность внутри комплекса, тем выше его плотность, и тогда более высокие параметры сложности реализуются для таких структур. Двухсвязная организация тетраэдров (связывание с полиэдрами урана через две вершины) обеспечивает более легкое возможное вращение этих групп, что, по всей видимости, делает структуру менее стабильной. Напротив, трехсвязное расположение имеет меньшую степень свободы, и такой структурный тип становится более устойчивым. Распределение параметров сложности подтверждает это наблюдение.

Исследования структурной сложности показывают, что большинство синтетических соединений имеет топологическую симметрию U-содержащих строительных блоков, равную структурной симметрии, а это означает, что максимальная симметрия уранилсодержащих комплексов сохраняется независимо от межслоевого (межцепочечного) наполнения структур. Напротив, большинство рассматриваемых минералов имеют реальную симметрию U-содержащих слоев, цепочек и островных группировок, которая значительно ниже топологической симметрии. Это означает, что сложность структурных комплексов определяется катионами и молекулами H₂O, расположенными в межслоевом пространстве (рис. 30). В то же время параметры структурной сложности для всей структуры обычно выше для минералов, чем для синтетических соединений аналогичного или близкого строения,

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 2 2025

Рис. 30. Распределение вклада топологической сложности в общую информационную сложность кристаллической структуры исследованных природных и синтетических сульфатов и селенитов уранила.

что, вероятно, указывает на предпочтительное существование именно природных архитектур.

Подход был применен, в том числе, к гибридным органо-неорганическим соединениям уранила. На примере соединений уранила с циклическими и другими полиаминами показано, что темплатирование структур крупными и многозарядными органическими катионами приводит к образованию редких и более сложных топологий структурных комплексов [374, 380].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре освещены основные направления исследований природных и синтетических соединений урана, проводимых на кафедре кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета. Объем полученных за четверть века данных позволил сделать эту тему одной из основных и наиболее плодотворных. По результатам исследований было опубликовано более 200 работ, включая три монографии и более 190 научных статей в ведущих мировых журналах по кристаллографической. минералогической и химической тематикам. За четверть века было открыто три новых минеральных вида, расшифрованы и уточненены структуры 15 известных минералов, получены и охарактеризованы более 370 новых урансодержащих соединений. Эти работы проводились при финансовой поддержке ведущих научных фондов в виде грантов (более 30) и субсидий. Результаты исследований послужили основой двух диссертаций на соискание ученых степеней докторов наук [381, 382]: двум работам были присуждены степени PhD СПбГУ [383, 384]; состоялись успешные защиты пяти кандидатских диссертаций [268, 385–388]. За прошедшие годы на кафедре прошло более 30 защит бакалаврских и магистерских выпускных работ по урановой тематике.

Таким образом, четвертьвековая история исследований соединений урана на кафедре кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета оказалась весьма плодотворной и располагающей к продолжению.

Авторы выражают благодарность всем авторам упомянутых научных статей, без помощи которых не удалось бы достичь столь значительного объема интересных результатов. Также авторы выражают признательность рецензентам за внимательное прочтение и ценные замечания, которые, несомненно, способствовали улучшению настоящей работы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-17-00080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Klaproth M.G.* // Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre. 1789. V. 2. P. 387.
- *Péligot E.* // Annalen Der Physik Und Chemie. 1841.
 V. 130. № 9. P. 122.
- Péligot E. // J. Für Praktische Chemie. 1841. V. 24. № 1. P. 442.
- 4. Becquerel H. // Comptes Rendus. 1896. V. 122. P. 420.
- 5. Becquerel H. // Comptes Rendus. 1896. V. 122. P. 501.
- Менделеев Д.И. Основы химии. СПб.: Типо-лит., 1903. 800 с.
- 7. *Соболева М.В., Пудовкина И.А.* Минералы урана. М.: ГНТИ, 1957. 408 с.

- Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
- 9. *Белова Л.Н.* Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. М.: Недра, 1975. 158 с.
- 10. Белова Л.Н., Дойникова О.А. // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45. С. 148.
- 11. *Frondel C*. Systematic mineralogy of uranium and thorium. U.S. Geol. Surv. Bull. 1958. 400 p.
- 12. *Smith D.K.* Uranium mineralogy. Inst. Mining and Metallurgy, London. 1984. 45 p.
- Finch R.J., Murakami T. // Rev. Mineral. 1999. V. 38. P. 91.
- 14. *Burns P.C., Miller M.L., Ewing R.C.* // Can. Mineral. 1996. V. 34. P. 845.
- 15. Burns P.C., Ewing R.C., Miller M.L. // J. Nucl. Mater. 1997. V. 245. P. 1.
- 16. Burns P.C., Ewing R.C., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1997. V. 35. P. 1551.
- 17. Burns P.C. // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 801.
- 18. Burns P.C. // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1839.
- Krivovichev S.V., Burns P.C. // Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds. Netherlands: Elsevier, 2007. P. 95. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52111-8.X5000-3
- Krivovichev S.V. Structural crystallography of inorganic oxysalts. Oxford, UK: Oxford University Press, 2008. 303 p. https://doi.org/10.1080/08893110903020634
- 21. *Krivovichev S.V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. P. 2594.
- Krivovichev S.V. // Comprehensive inorganic chemistry II. Netherlands: Elsevier, 2013. P. 611. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00227-8
- 23. *Krivovichev S.V., Plázil J.* Mineralogy and crystallography of uranium. Uranium: cradle to grave. Mineralogical Association of Canada, 2013. P. 15.
- 24. Potter E.G. // Miner. Deposita. 2017. V. 52. P. 133.
- 25. Halasyamani P.S., Francis R.J., Walker S.M., O'Hare D. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 271.
- Oversby V.M., Van Konynenburg R.A., Glassley W.E., Curtis P.G. // Mater. Res. Soc. Symp. P. 1994. V. 333. P. 285.
- 27. *Hazen R.M., Ewing R.C., Sverjensky D.A.* // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1293.
- 28. Burns P.C., Ikeda Y., Czerwinski K. // MRS Bull. 2010. V. 35. P. 868.
- 29. Baker R.J. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266. P. 123.
- 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. 1999. V. 556. P. 431.
- Vochten R., Van Haverbeke L., Van Springel K. // Can. Mineral. 1993. V. 31. P. 167.

- 32. Li Y., Burns P.C. // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 1425.
- Babo J.M., Albrecht-Schmitt T.E. // Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 186.
- Mesbah A., Szenknect S., Clavier N. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6687.
- 35. *Locock A.J., Burns P.C., Flynn T.M.* // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 721.
- Krivovichev S.V., Burns P.C. // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 847.
- Krivovichev S.V., Burns P.C. // Can. Mineral. 2000.
 V. 38. P. 717.
- Yáñez J.L.R., Re M., es Cortés. et al. // Rev. Mex. Fis. 2012. V. 58. P. 253.
- 39. Plášil J. // Bull. Mineral. Petrol. 2020. V. 28. P. 276.
- 40. Plášil J. // J. Geosci. 2017. V. 62. P. 253.
- 41. Plášil J. // Minerals. 2018. V. 8. P. 551.
- 42. Plášil J. // Z. Kristallogr. 2017. V. 232. P. 807.
- Plášil J., Veselovský F., Hloušek J. et al. // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 625.
- 44. Plášil J. // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. P. 253.
- Sejkora J., Škácha P., Venclík V., Plášil J. // Bull. Mineral. Petrol. 2013. V. 21. P. 113.
- Števko M., Sejkora J., Plášil J. // Bull. Mineral. Petrol. 2012. V. 20. P. 110.
- Kampf A.R., Plášil J., Nash B.P., Marty J. // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 115.
- Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J. et al. // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 153.
- Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V. et al. // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 349.
- Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J. et al. // Mineral. Mag. 2019. V. 83. P. 799.
- 51. *Spano T.L., Dzik E.A., Sharifironizi M. et al.* // Am. Mineral. 2017. V. 102. P. 1149.
- Burns P.C., Ewing R.C., Navrotsky A. // Science. 2012.
 V. 335. P. 1184.
- 53. Shvareva T., Mazeina L., Gorman-Lewis D. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 5269.
- 54. *Forbes T.Z., Horan P., Devine T. et al.* // Am. Mineral. 2011. V. 96. P. 202.
- 55. Gorman-Lewis D., Shvareva T., Kubatko K.A. et al. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 7416.
- Guo X., Wu D., Xu H. et al. // J. Nucl. Mater. 2016. V. 478. P. 158.
- 57. Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Nikol'skii M.S. et al. // Radiochem. 2016. V. 58. P. 333.
- 58. Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V. // Eur. J. Mineral. 2016. V. 28. P. 205.
- 59. Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Nikonov B.S. // Dokl. Earth Sci. 2014. V. 454. P. 54.
- 60. Laverov N.P., Omel'yanenko B.I., Yudintsev S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. P. 1980.

- 61. *Hao Y., Klepov V.V., Murphy G.L. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 5923.
- 62. *Silver M.A., Albrecht-Schmitt T.E.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 323. P. 36.
- Bai Z., Wang Y., Li Y. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 6358.
- 64. *Zheng T., Gao Y., Gui D. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 9031.
- *Xu X., Liu Z., Yang S. et al.* // Dalton Trans. 2016.
 V. 45. P. 15464.
- Chen L., Zheng T., Bao S. et al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 11954.
- 67. *Jouffret L., Rivenet M., Abraham F.* // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 84.
- Mer A., Obbade S., Devaux P., Abraham F. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 3305.
- 69. *Abraham F., Arab-Chapelet B., Rivenet M. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266. P. 28.
- Yagoubi S., Renard C., Abraham F., Obbade S. // J. Solid State Chem. 2013. V. 200. P. 13.
- Obbade S., Renard C., Abraham F. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 413.
- 72. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266. P. 69.
- 73. *Falaise C., Volkringer C., Loiseau T. //* Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 3225.
- 74. *Mihalcea I., Henry N., Bousquet T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 4641.
- 75. *Mihalcea I., Henry N., Loiseau T. //* Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 1940.
- 76. Charushnikova I.A., Fedoseev A.M., Perminov V.P. // Radiochem. 2016. V. 58. P. 578.
- 77. Charushnikova I.A., Gogolev A.V., Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M. // Radiochem. 2016. V. 58. P. 457.
- Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Radiochem. 2016.
 V. 58. P. 257.
- 79. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Y.M., Vinokurov S.E. // Geochem. Int. 2016. V. 54. P. 1156.
- Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. P. 319.
- 81. Charushnikova I.A., Krot N.N., Makarenkov V.I. // Radiochem. 2015. V. 57. P. 233.
- 82. Levtsova A.A., Andreev G.B., Budantseva N.A. et al. // Radiochem. 2014. V. 56. P. 145.
- 83. *Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. P. 1925.
- Andreev G., Budantseva N., Fedoseev A., Moisy P. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 11481.
- 85. Nekrasova N.A., Gelis V.M., Milyutin V.V. et al. // Radiochem. 2010. V. 52. P. 71.
- Shilov V.P., Yusov A.B., Peretrukhin V.F. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 444. P. 333.

- Krot N.N., Grigoriev M.S. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 89.
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Serezhkina L.B. // Radiochem. 2017. V. 59. P. 26.
- 89. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7688.
- 90. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochem. 2016. V. 58. P. 561.
- 91. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Makarov A.S., Serezhkin V.N. // Radiochem. 2015. V. 57. P. 20.
- 92. Serezhkin V.N., Sidorenko G.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Radiochem. 2014. V. 56. P. 115.
- Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B. // Radiochem. 2013. V. 55. P. 137.
- 94. Evans H.T. // Science. 1963. V. 141. P. 154.
- 95. King B. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3628.
- 96. Andrews M.B., Cahill C.L. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1121.
- Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V. // Z. Kristallogr. 2012. V. 227. P. 530. https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1471
- Brown I.D., Altermatt D. // Acta Cryst. B. 1985. V. 41. P. 244.
- 99. *Brown I.D.* The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model. Oxford; New York: Oxford University Press, 2002. 288 p.
- 100. *Mihalcea I., Henry N., Clavier N. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 6243.
- 101. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V. et al. // Crystallogr. Rep. 2006. V. 51. P. 29.
- 102. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. V. 633. P. 1125.
- 103. Morrison J.M., Moore-Shay L.J., Burns P.C. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 2272.
- 104. Holc J., Golic L. // J. Solid State Chem. 1983. V. 48. P. 396.
- 105. Wolf R., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1985. V. 528. P. 129.
- 106. Zadoya A.I., Siidra O.I., Bubnova R.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. P. 4083. https://doi.org/10.1002/ejic.201600624
- 107. Sullivan J.C., Hindman J.C., Zielen A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3373.
- 108. Williams W., Blaudeau J.P., Sullivan J.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 4346.
- 109. Kubatko K.-A., Burns P.C. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 10277. https://doi.org/10.1021/ic0609453
- 110. Obbade S., Yagoubi S., Dion C. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1681. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.12.029
- 111. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. et al. // Ang. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 7233.

- 112. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Malcherek T., Depmeier W. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 8442.
- 113. Krivovichev S.V. // Radiochem. 2008. V. 50. P. 450.
- 114. Bragg W.L. // Z. Kristallogr. 1930. V. 74. P. 237.
- 115. Zoltai T. // Am. Mineral. 1960. V. 45. P. 960.
- 116. Сандомирский П.Н., Белов Н.В. Кристаллохимия минералов со смешанными анионными радикалами. М.: Наука, 1984. 205 с.
- Liebau F. Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding and Classification. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 348 p.
- 118. Hawthorne F.C. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 724.
- 119. Hawthorne F.C. // Am. Mineral. 1985. V. 70. P. 455.
- 120. Hawthorne F.C. // Z. Kristallogr. 1990. V. 192. P. 1.
- 121. Lussier A.J., Lopez R.A.K., Burns P.C. // Can. Mineral. 2016. V. 54. P. 177.
- 122. Krivovichev S. V. // Crystallogr. Rev. 2004. V. 10. P. 185.
- 123. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. P. 106.
- 124. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Krivovichev S.V. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. P. 1231.
- 125. Назарчук Е.В., Тагирова Я.Г., Чаркин Д.О. и др. // Геология и геофизика. 2025. https://doi.org/10.15372/GiG2025106
- 126. Кривовичев С.В. // Радиохимия. 2004. Т. 46. С. 401.
- 127. Krivovichev S.V., Cahill C.L., Nazarchuk E.V. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 78. P. 209.
- 128. Krivovichev S.V., Burns P.C., Armbruster Th. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 78. P. 217.
- 129. Krivovichev S.V., Armbruster T., Chernyshov D.Yu. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 78. P. 225.
- 130. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Krivovichev S.V. // Z. Naturforsch. 2011. V. 66. P. 142.
- Doran M.B., Norquist A.J., O'Hare D. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 6989.
- 132. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 168. P. 245.
- 133. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 2352.
- 134. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 197.
- 135. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Can. Mineral. 2003. P. 41. P. 707.
- 136. *Norquist A.J., Doran M.B., O'Hare D. //* Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 1149.
- 137. *Mereiter K.* // Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 1982. V. 30. P. 129.
- 138. Pushcharovsky D.Y., Rastsvetaeva R.K., Sarp H. // J. Alloys Compd. 1996. V. 239. P. 23.
- Ginderow D., Cesbron F. // Acta Cryst. C. 1983. V. 39. P. 1605.

- 140. *Mills S.J., Birch W.D., Kolitsch U. et al.* // Am. Mineral. 2008. V. 93. P. 691.
- 141. *Чарушникова И.А., Овер Д.К. //* Журн. коорд. хим. 2004. Т. 30. С. 511.
- 142. *Rammo N.N., Hamid K.R., Ibrahim T.K.* // J. Alloys Compd. 1994. V. 210. P. 319.
- 143. *Кривовичев С.В., Бернс П.К.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. С. 16.
- 144. Беломестных В.И., Свешникова Л.Б., Чураков А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. С. 1899.
- 145. Cocalia V., Smiglak M., Kelley S.P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 18. P. 2760.
- 146. Li Y., Krivovichev S.V., Burns P.C. // Mineral. Mag. 2001. V. 65. P. 297.
- 147. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Kornyakov I.V. // Crystals. 2020. V. 10. P. 1122. https://doi.org/10.3390/cryst10121122
- 148. *Murphy G.L., Langer E.M., Walter O. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 7204.
- 149. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Radiochem. 2004. V. 46. P. 12.
- 150. Jouffret L.J., Krivovichev S.V., Burns P.C. // Z. Anorg. Allg. 2011. V. 637. P. 1475.
- 151. Михайлов Ю.Н., Свешникова Л.Б., Канищева А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1895.
- 152. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Suknotova A.N. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 4729.
- 153. Doran M.B., Norquist A.J., O'Hare D.J. // Acta Cryst. E. 2003. V. 59. P. 765.
- 154. Norquist A.J., Doran M.B., Thomas P.M., O'Hare D.J. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 5949.
- 155. Norquist A.J., Doran M.B., Thomas P.M., O'Hare D.J. // Dalton Trans. 2003. V. 6. P. 1168.
- 156. Norquist A.J., Doran M.B., O'Hare D. // Acta Cryst. E. 2005. V. 61. P. 807.
- 157. Михайлов Ю.Н., Горбунова Ю.Е., Демченко Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. С. 1571.
- 158. Thomas P.M., Norquist A.J., Doran M.B., O'Hare D.J. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 88.
- 159. Gurzhiy V.V., Kovrugin V.M., Tyumentseva O.S. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 229. P. 32.
- 160. Nazarchuk E.V., Ikhalaynen Y.A., Charkin D.O. et al. // Radiochim. Acta. 2019. V. 107. P. 311.
- 161. *Rogers R.D., Bond A.H., Hipple W.G. et al.* // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 2671.
- 162. Mikhailov Yu.N., Mistryukov V.E., Serezhkina L.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. V. 40. P. 1238.
- 163. Сережкина Л.Б., Трунов В.К. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 968.
- 164. Toivonen J., Niinisto L. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 1557.
- 165. Krivovichev S.V., Burns P.C. // Z. Kristallogr. 2003. V. 218. P. 568.

- 166. Сережкин В.Н., Солдаткина М.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. // Журн. коорд. хим. 1981. Т. 7. С. 629.
- 167. *Назарчук Е.В., Сийдра О.И., Каюков Р.А.* // Радиохимия. 2016. Т. 58. С. 490.
- 168. Назарчук Е.В., Чаркин Д.О., Сийдра О.И., Гуржий В.В. // Радиохимия. 2018. Т. 60. С. 297.
- 169. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V. // J. Solid State Chem. 2012. V. 187. P. 286. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.037
- 170. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 2. P. 194. https://doi.org/10.1002/ejic.201101192
- 171. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zadoya A.I. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 4. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.009
- 172. Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Kahlenberg V., Myasoedov B.F. // Dokl. Phys. Chem. 2005. V. 403. P. 124.
- 173. Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Kahlenberg V., Myasoedov B.F. // Radiochem. 2006. V. 48. P. 217.
- 174. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // J. Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 373.
- 175. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. et al. // J. Solid State Sci. 2006. V. 179. P. 2977.
- 176. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. et al. // Z. Kristallogr. 2007. V. 222. P. 391.
- 177. Seliverstov A.N., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 8512.
- 178. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. P. 982. https://doi.org/10.1002/zaac.201200009
- 179. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. P. 976. https://doi.org/10.1002/zaac.201100558
- 180. *Doran M.B., Cockbain B.E., O'Hare D. //* Dalton Trans. 2005. V. 10. P. 1774.
- 181. Ok K.M., Baek J., Halasyamani P.S., O'Hare D. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 10207.
- 182. Unruh D.K., Baranay M., Pressprich L. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 186. P. 158.
- 183. Назарчук Е.В., Чаркин Д.О., Сийдра О.И., Гуржий В.В. // Радиохимия. 2018. Т. 60. С. 429.
- 184. Nazarchuk E.V., Charkin D.O., Kozlov D.V. et al. // Radiochim. Acta. 2020. V. 108. P. 249. https://doi.org/10.1515/ract-2019-3183
- 185. Krivovichev S.V., Burns P.C. // Z. Kristallogr. 2003.
 V. 218. P. 683. https://doi.org/10.1524/zkri.218.10.683.20760
- 186. Krivovichev S.V., Burns P.C. // Z. Kristallogr. 2003. V. 218. P. 725. https://doi.org/10.1524/zkri.218.11.725.20298

187. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. P. 2736. https://doi.org/10.1002/zaac.200400293 ГУРЖИЙ и др.

- 188. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. // J. Alloys Compd. 2005. V. 395. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.028
- 189. Гуржий В.В., Кривовичев С.В. // Вестн. СПбГУ. 2008. Т. 7. С. 33.
- 190. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V.* // J. Alloys Compd. 2005. V. 389. P. 55.
- 191. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 739. https://doi.org/10.1002/zaac.200400378
- 192. Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2006. Т. 48. С. 552.
- 193. *Кривовичев С.В., Бернс П.К.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. С. 408.
- 194. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Burns P.C. et al. // Radiochem. 2010. V. 52. P. 7. https://doi.org/10.1134/S1066362210010029
- 195. Kovrugin V.M., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. et al. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 11. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.01.003
- 196. *Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. //* Radiochem. 2008. V. 50. P. 445.
- 197. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Petrunin A.A. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 9162. https://doi.org/10.1021/ic301288r
- 198. Plášil J., Mills S.J., Fejfarová K. et al. // Can. Mineral. 2011. V. 49. P. 1089.
- 199. Krivovichev S.V., Burns P.C. // Can. Mineral. 2002.
 V. 40. P. 201. https://doi.org/ 10.2113/gscanmin.40.1.201
- 200. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 4108. https://doi.org/10.1021/ic025662z
- 201. *Krivovichev S.V., Meisser N., Brugger J. et al.* // Minerals. 2018. V. 8. P. 569. https://doi.org/10.3390/min8120569
- 202. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 3295.
- 203. *Albrecht-Schmitt T.E.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 4836.
- 204. Shvareva T.Y., Beitz J.V., Duin E.C., Albrecht-Schmitt T E. // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 6219.
- 205. Shvareva T.Y., Sullens T.A., Shehee T.C., Albrecht-Schmitt T.E. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 300.
- 206. *Shvareva T.Y., Albrecht-Schmitt T.E.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 1900.
- 207. Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N. Function of Colloidal and Nanoparticles in the Sorption of Radionuclides. Behavior of Radionuclides in the Environment I: Function of Particles in Aquatic System. Springer, 2020. 25 p.
- 208. Ok K.M., Doran M.B., O'Hare D. // J. Mater. Chem. 2006. V. 33. P. 3366.

- 209. *Назарчук Е.В., Кривовичев С.В., Бернс П.К.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2005. Т. 134. С. 110.
- 210. *Назарчук Е.В., Кривовичев С.В., Бернс П.К.* // Радиохимия. 2005. Т. 47. С. 408.
- 211. Krivovichev S.V., Cahill C.L., Burns P.C. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 2459.
- 212. Li H., Langer E.M., Kegler P., Alekseev E.V. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 10333. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01523
- 213. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O., Tagirova Y.G. // Materials. 2023. V. 16. P. 4153. https://doi.org/10.3390/ma16114153
- 214. *Yang W.G., Parker T., Sun Z.M.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 303. P. 86.
- 215. Doran M.B., Stuart C.L., Norquist A.J., O'Hare D. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 565.
- 216. Danis J.A., Runde W.H., Scott B. et al. // Chem. Commun. 2001. V. 22. P. 2378.
- 217. *Locock A.J., Burns P.C.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 2675.
- 218. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W., Knorr K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 1527.
- 219. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Malcherek T., Depmeier W. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 3010.
- 220. *Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. //* Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 549.
- 221. *Bharara M.S., Gorden A.E.V.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 3557.
- 222. Doran M.B., Norquist A.J., O'Hare D. // Chem. Commun. 2002. V. 24. P. 2946.
- 223. *Ling J., Sigmon G.E., Ward M. et al.* // Z. Kristallogr. 2010. V. 225. P. 230.
- 224. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Charkin D.O. et al. // Z. Kristallogr. 2019. V. 234. P. 109. https://doi.org/ 10.1515/zkri-2018-2103
- 225. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Bocharov S.N. et al. // Z. Kristallogr. 2018. V. 233. P. 1. https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2059
- 226. Назарчук Е.В., Кривовичев С.В., Филатов С.К. // Радиохимия. 2004. Т. 46. С. 405.
- 227. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O., Tagirova Y.G. // Chemistry. 2022. V. 4. P. 1515. https://doi.org/10.3390/chemistry4040100
- 228. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2074.
- 229. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2977.
- 230. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O., Tagirova Y.G. // Mineral. Mag. 2024. (в печати)
- 231. Pekov I.V., Levitskiy V.V., Krivovichev S.V. et al. // Eur. J. Mineral. 2012. V. 24. P. 913.
- 232. Pekov I.V., Levitskiy V.V., Krivovichev S.V. et al. // Eur. J. Miner. 2012. V. 24. P. 923.

- 233. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Yapaskurt V.O. et al. // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 1783. https://doi.org/10.2138/am.2014.4870
- 234. Bariand P., Bachet B., Brassy C. et al. // Mineral. Rec. 1993. V. 24. P. 463.
- 235. *Niinisto L., Toivonen J., Valkonen J. //* Acta Chem. Scand. A. 1978. V. 32. P. 647.
- 236. *Brophy G.P., Kerr P.F.* Hydrous Uranium Molybdate in Maryvale Ore. Annual Report for June 30, 1952 to April 1, 1953 RME-3046, U.S. Atomic Energy Commission. P. 45.
- 237. Coleman R.G., Appleman D.E. // Am. Mineral. 1957. V. 42. P. 657.
- 238. Аникина Л.И., Макаров Е.С. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. С. 942.
- 239. *Мараков Е.С., Аникина Л.И. //* Геохимия. 1963. Т. 1. С. 14.
- 240. Сережкин В.Н., Великодный Ю.А., Ковба Л.М. // Радиохимия. 1977. Т. 19. С. 557.
- 241. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 207.
- 242. Krivovichev S.V., Finch R.J., Burns P.C. // Can. Mineral. 2002. V. 40. P. 193.
- 243. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Can. Mineral. 2002. V. 40. P. 1571.
- 244. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 1225.
- 245. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 1445.
- 246. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 713.
- 247. Gurzhiy V.V., Kasatkin A.V., Chukanov N.V., Plášil J. // Am. Mineral. 2024. https://doi.org/10.2138/am-2024-9313
- 248. *Некрасова З.А.* // Вопросы геологии урана. М.: Атомиздат, 1957. С. 67.
- 249. Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Izatulina A.R. et al. // Minerals. 2018. V. 8. P. 586. https://doi.org/10.3390/min8120586
- 250. Gurzhiy V.V., Izatulina A.R., Krzhizhanovskaya M.G. et al. // J. Geosci. 2020. V. 65. P. 249. http://doi.org/10.3190/jgeosci.315
- 251. Nazarchuk E.V., Gurzhiy V.V., Tagirova Y.G. et al. // Crystals. 2023. V. 13. P. 1688.
- 252. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Kayukov R.A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. V. 639. P. 2302. https://doi.org/10.1002/zaac.201300219
- 253. Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Avdontseva M.S. // Minerals as Advanced Materials II. Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. P. 163. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20018-2 15
- 254. Копченова Е.В., Скворцова К.В., Силантьева Н.И. и др. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1962. Т. 91. С. 67.

- 255. *Smith M.L., Marinenko J. //* Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 163.
- 256. Gurzhiy V.V., Burakov B.E., Zubekhina B.Yu., Kasatkin A.V. // Materials. 2023. V. 16. P. 4533.
- 257. Olds T.A., Plášil J., Kampf A.R. et al. // Geology. 2017. V. 45. P. 1007.
- 258. Tyumentseva O.S., Kornyakov I.V., Kasatkin A.V. et al. // Materials. 2022. V. 15. P. 6643.
- 259. Цао Цюсян, Кривовичев С.В., Бураков Б.Е. и др. // Вестн. СПбГУ. 2014. Т. 7. С. 20.
- 260. *Qiuxiang C., Isakov A.I., Xiaodong L. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2014. V. 1665. P. 313.
- 261. *Qiuxiang C., Krivovichev S.V., Burakov B.E. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 304. P. 251.
- 262. Britvin S.N., Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G. et al. // Phys. Chem. Mineral. 2019. V. 46. P. 727. https://doi.org/10.1007/s00269-019-01034-0
- 263. Chen R., Zaitsev A.N., Siidra O.I. et al. // Mineral. Mag. 2025. https://doi.org/10.1180/mgm.2024.105
- 264. *Chen R., Siidra O.I., Shilovskikh V.V. et al.* // Mineral. Mag. 2025. https://doi.org/10.1180/mgm.2024.88
- 265. *Chen R., Siidra O.I., Firsova V.A. et al.* // Phys. Chem. Miner. 2024. V. 51. P. 8.
- 266. Chen R., Siidra O.I., Ugolkov V.L. et al. // Phys. Chem. Mineral. 2024. V. 51. P. 12.
- 267. Chen R., Siidra O.I., Firsova V.A. et al. // Materials. 2023. V. 16. P. 1719.
- 268. Жуйци Чэнь. "Природные и синтетические оксидные фазы с *f*-элементами: рекристаллизация, кристаллохимия и свойства" Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2024.
- 269. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Dokl. Akademii Nauk. 2004. V. 394. P. 761.
- 270. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2007. Т. 136. С. 91.
- 271. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 79. С. 2723.
- 272. Kovrugin V.M., Colmont M., Siidra O.I. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 307. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.01.006
- 273. Nazarchuk E.V., Charkin D.O., Siidra O.I. // ChemEngineering. 2021. V. 5. P. 5. https://doi.org/10.3390/chemengineering5010005
- 274. Plášil J., Hlousek J., Veselovsky F. et al. // Am. Mineral. 2012. V. 97. P. 447.
- 275. Forbes T.Z., Goss V., Jain M., Burns P.C. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 7163.
- 276. Гуржий В.В., Бессонов А.А., Кривовичев С.В. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2009. Т. 138. С. 130.
- 277. *Gurzhiy V.V., Plášil J.* // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 39. https://doi.org/10.1107/S2052520618016098

- 278. *Mitscherlich E.* // Ann. Chim. Phys. 1821. V. 19. P. 350.
- 279. *Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 4482. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00611
- 280. Ross M., Evans H.T.Jr. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 15. P. 338.
- 281. Krivovichev S.V., Cahill C.L., Burns P.C. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 34. https://doi.org/10.1021/ic010345y
- 282. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // J. Solid State Chem. 2017. V. 248. P. 126. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.005
- 283. Gurzhiy V.V., Kornyakov I.V., Szymanowski J.E.S. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 282. P. 121077. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121077
- 284. Langer E.M., Walter O., Colle J.-Y. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 1604.
- 285. Kornyakov I.V., Gurzhiy V.V., Szymanowski J.E.S. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 2811. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00043
- 286. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Izatulina A.R. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 14760. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02454
- 287. Kornyakov I.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V. et al. // CrystEngCommun. 2021. V. 23. P. 1140. https://doi.org/10.1039/D0CE01587C
- 288. Nazarchuk E.V., Charkin D.O., Kalmykov S.N., Siidra O.I. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1229. P. 129494. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129494
- 289. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O. et al. // Z. Kristallogr. 2021. V. 236. P. 11. https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0078
- 290. *Betke U., Wickleder M.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 2. P. 306.
- 291. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. // J. Solid State Chem. 2009. V. 19. P. 2583.
- 292. *Burns P.C., Finch R.* Reviews in Mineralogy and Geochemistry; Uranium: Mineralogy, Geochemistry, and the Environment. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1999. V. 38. 679 p.
- 293. *Burns P.C., Sigmon G.E.* Uranium: Cradle to Grave. Mineralogical Association of Canada, 2013. V. 43. 437 p.
- 294. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Actinide Nanoparticle Research. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 247. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11432-8
- 295. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Докл. физ. хим. 2006. Т. 409. С. 228.
- 296. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. P. 316. https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1145
- 297. *Kovrugin V.M., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V.* // Struct. Chem. 2012. V. 23. P. 2003. https://doi.org/10.1007/s11224-012-0001-7

- 298. *Gurzhiy V.V., Mikhailenko P.A., Krivovichev S.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. P. 23. https://doi.org/10.1134/S1070363212010045
- 299. Tyumentseva O.S., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. et al. // J. Chem. Crystallogr. 2013. V. 43. P. 517. https://doi.org/10.1007/s10870-013-0451-9
- 300. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 2358.
- 301. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Britvin S.N. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1151. P. 88.
- 302. *Tang S.F., Hou X., Liu D., Zhao X. //* Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14524.
- 303. Wang S., Alekseev E.V., Stritzinger J.T. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 2948.
- 304. Plášil J. // J. Geosci. 2014. V. 59. P. 99.
- 305. *Doran M.B., Cockbain B.E., Norquist A.J., O'Hare D. //* Dalton Trans. 2004. V. 22. P. 3810.
- 306. *Ling J., Sigmon G.E., Burns P.C.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 402.
- 307. Siidra O., Nazarchuk E., Bocharov S. et al. // Acta Cryst. B. 2017. V. 73. P. 101. https://doi.org/10.1107/S205252061601917X
- 308. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 45. P. 93. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.04.012
- 309. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. P. 1110. https://doi.org/10.1002/zaac.201500208
- 310. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Tyshchenko D.V. et al. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 309. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.07.014
- 311. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Sysoeva E.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. P. 5495. https://doi.org/10.1002/ejic.201402806
- Danis J.A., Hawkins H.T., Scott B.L. et al. // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 1551.
- 313. Danis J.A., Lin M.R., Scott B.L. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 3389.
- 314. Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3442.
- Rogers R.D., Bauer C.B., Bond A.H. // J. Alloys Compd. 1994. V. 213. P. 305.
- 316. Якшин В.В., Царенко Н.А., Кощеев А.М. и др. // Радиохимия. 2010. Т. 52. С. 358.
- 317. Clark D.L., Keogh D.W., Palmer P.D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 164.
- Basile M., Cole E., Forbes T.Z. // Inorg. Chem. 2018.
 V. 57. P. 6016.
- 319. *Thuéry P., Atoini Y., Harrowfield J. //* Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 3167.
- 320. *Adelani P.O., Albrecht-Schmitt T.E.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 4227.

- 321. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Charkin D.O. et al. // Crystals. 2018. V. 8. P. 462. https://doi.org/10.3390/cryst8120462
- 322. Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Kahlenberg V., Myasoedov B.F. // Radiochem. 2006. V. 48. P. 213.
- 323. Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Comp. Rend. Chem. 2007. V. 10. P. 897.
- 324. *Li H., Keglerb P., Alekseev E.V.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 2244.
- 325. Krivovichev S.V. // Minerals as Advanced Materials I. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. P. 179. https://doi.org/10.1007/978-3-540-77123-4_24
- 326. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. // J. Alloys Compd. 2007. V. 445. P. 457.
- 327. *Krivovichev S.V., Tananaev I.G.* // Ross. Chem. J. 2005. V. 49. P. 115.
- 328. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Avdontseva E. Yu. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. P. 1653. https://doi.org/10.1002/ejic.200500057
- 329. Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Burns P.C. et al. // Radiochem. 2010. V. 52. P. 1. https://doi.org/10.1134/S1066362210010017
- 330. Grohol D., Subramanian M.A., Poojary D.M., Clearfield A. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 5264.
- 331. Grohol D., Clearfield A. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 4662.
- 332. Grohol D., Clearfield A. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9301.
- 333. Poojary D.M., Cabeza A., Aranda M.A.G. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 1468.
- 334. Aranda M.A.G., Cabeza A., Bruque S. et al. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 1827.
- 335. *Adelani P.O., Albrecht-Schmitt T.E.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 12184.
- 336. Bo F.D., Aksenov S.M., Burns P.C. // J. Solid State Chem. 2019. V. 271. P. 126.
- 337. *Hao Y., Murphy G.L., Bosbach D. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 9311.
- 338. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O., Tagirova Y.G. // Z. Kristallogr. 2023. V. 238. P. 349. https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0019
- 339. Morrison G., Smith M.D., zur Loye H.C. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 7121. https://doi.org/10.1021/jacs.6b03205
- 340. Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
- 341. Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Каленберг В. и др. // Радиохимия. 2005. Т. 47. С. 481.
- 342. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R. et al.* // Angew. Chem. 2005. V. 117. P. 1158. https://doi.org/10.1002/ange.200462356
- 343. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 1072. https://doi.org/10.1021/ja0436289
- 344. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Charkin D.O. et al. // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 216. https://doi.org/10.3390/nano8040216

- 345. *Назарчук Е.В., Чаркин Д.О., Сийдра О.И. //* Радиохимия. 2018. Т. 60. С. 303.
- 346. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O., Kalmykov S.N. // Minerals. 2020. V. 10. P. 659. https://doi.org/10.3390/min10080659
- 347. Krivovichev S.V., Burns P.C. // J. Geosci. 2014. V. 59. P. 135.
- 348. *Krivovichev S.V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654. https://doi.org/10.1002/anie.201304374
- 349. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 4603.
- 350. *Tulsky E.G., Long J.R.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 1149.
- 351. *Haddad S., Awwadi F., Willet R.D.* // Cryst. Growth. Des. 2003. V. 3. P. 501.
- 352. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 481.
- 353. *Krivovichev S.V., Burns P.C.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 1965.
- 354. Krivovichev S.V., Locock A.J., Burns P.C. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 10.
- 355. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Armbruster T. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. V. 633. P. 1979.
- 356. Kornyakov I.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V. // CrystEngCommun. 2020. V. 22. P. 4621. https://doi.org/10.1039/D0CE00673D
- 357. Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // J. Solid State Chem. 2017. V. 247. P. 105. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.01.005
- 358. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Kornyakov I.V. et al. // J. Geosci. 2014. V. 59. P. 123.
- 359. Гуржий В.В., Тюменцева О.С., Кривовичев С.В. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53. С. 481. https://doi.org/10.1134/S1066362211060014
- 360. Гуржий В.В., Тюменцева О.С., Кривовичев С.В. и др. // Радиохимия. 2012. Т. 54. С. 43. https://doi.org/10.1134/S1066362212010055
- 361. Krivovichev S.V. // J. Geosci. 2014. V. 59. P. 115.
- 362. *Krivovichev S.V.* // Geol. Ore Depos. 2008. V. 51. P. 663.
- 363. *Krivovichev S.V.* // Geol. Ore Depos. 2008. V. 50. P. 795.
- 364. *Krivovichev S.V.* // Geol. Ore Depos. 2008. V. 50. P. 789.
- 365. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. // Radiochem. 2005. V. 47. P. 452.
- 366. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. // Radiochem. 2005. V. 47. P. 456.
- 367. Gurzhiy V.V., Tyshchenko D.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 368. https://doi.org/10.1515/zkri-2013-1651
- 368. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Belova E.V., Krivovichev S.V. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 408. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.017

- 369. *Krivovichev S.V.* // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 393. https://doi.org/10.1107/S0108767312012044
- 370. *Krivovichev S.V.* // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 275. https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.3.05
- 371. Krivovichev S.V. // Highlights in Mineralogical Crystallography. Berlin; München; Boston: De Gruyter, 2016. P. 31. https://doi.org/10.1515/9783110417104-004
- 372. *Krivovichev S.V.* // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 274. https://doi.org/10.1107/S205252061501906X
- 373. Tyumentseva O.S., Kornyakov I.V., Britvin S.N. et al. // Crystals. 2019. V. 9. P. 660. https://doi.org/10.3390/cryst9120660
- 374. Durova E.V., Kuporev I.V., Gurzhiy V.V. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 13020. https://doi.org/10.3390/ijms241613020
- 375. *Gurzhiy V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 639. https://doi.org/10.3390/cryst9120639
- 376. Gurzhiy V.V., Kalashnikova S.A., Kuporev I.V., Plášil J. // Crystals. 2021. V. 11. P. 704. https://doi.org/10.3390/cryst11060704
- 377. Kuporev I.V., Kalashnikova S.A., Gurzhiy V.V. // Crystals. 2024. V. 14. P. 15. https://doi.org/10.3390/cryst14010015
- 378. Kuporev I.V., Kalashnikova S.A., Gurzhiy V.V. // Crystals. 2025. V. 15. P. 43. https://doi.org/10.3390/cryst15010043
- 379. Krivovichev S.V. // Z. Kristallogr. 2018. V. 233. P. 155.
- 380. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. // Z. Kristallogr. 2018. V. 233. P. 233. https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2129
- 381. Назарчук Е.В. "Кристаллохимия хроматов, молибдатов уранила и родственных им соединений"

Дис. ... докт. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург, СПбГУ, 2021.

- 382. Гуржий В.В. "Кристаллохимия природных и синтетических сульфатов, селенитов и селенатов уранила" Дис. ... докт. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург, СПбГУ, 2021.
- 383. Pakhomova A.S. Crystal Natural and Synthetic Titanium and Molybdenum Oxocompounds. Saint Petersburg State University Studies in Earth Sciences. 2013. V. 2. Dissertation for the degree of PhD in Geology. 35 p.
- 384. *Kovrugin V.M.* Crystal Chemistry of Novel Oxide Compounds of Se⁴⁺ and Se⁶⁺. Saint Petersburg State University Studies in Earth Sciences. 2015. V. 3. Dissertation for the Degree of PhD in Earth Sciences (Geology). 240 p.
- 385. Назарчук Е.В. "Новые кристаллические структуры и высокотемпературная кристаллохимия молибдатов шестивалентного урана" Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург, СПбГУ, 2006.
- 386. Гуржий В.В. "Кристаллохимия селенатов уранила с неорганическими и органическими катионами" Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2009.
- 387. Тюменцева О.С. "Синтез и структурные исследования новых координационных соединений селенатов уранила" Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2013.
- 388. Цао Ц. "Радиационные повреждения в природных минералах, как аналогах матриц для захоронения радиоактивных отходов" Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2014.

RESULTS OF 25 YEARS OF URANIUM COMPOUND RESEARCH AT THE DEPARTMENT OF CRYSTALLOGRAPHY, ST. PETERSBURG STATE UNIVERSITY

V. V. Gurzhiy^{a,*}, E. V. Nazarchuk^a, Y. G. Tagirova^a, C. V. Krivovichev^{a,b,*}

^aInstitute of Earth Sciences, St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia ^bNanomaterials Research Centre, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia *e-mail: vladgeo17@mail.ru; vladislav.gurzhiy@spbu.ru

Abstract. The study of uranium-bearing natural and synthetic compounds has been one of the primary research focuses at the Department of Crystallography, St. Petersburg State University, for the past 25 years. During this period, the department's researchers have discovered three new uranium minerals, determined and refined the structures of 15 known mineral species, and synthesized and characterized over 370 new uranium compounds. These efforts have resulted in the publication of more than 200 scientific works, including three monographs and over 190 articles in leading international journals in the fields of mineralogy, crystallography, and chemistry. This review highlights the most significant and intriguing results, in the authors' view, from crystal-chemical studies of uranium compounds conducted by the Department of Crystallography at St. Petersburg State University over the past quartercentury.