

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

**Назарчук Евгений Васильевич**

**НОВЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ  
МОЛИБДАТОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА**

**25.00.05 - минералогия, кристаллография**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук**

**Санкт-Петербург  
2006**

Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель	доктор геолого-минералогических наук Сергей Владимирович Кривовичев
Официальные оппоненты	доктор химических наук Иван Гундарович Тананаев  кандидат геолого-минералогических наук, доцент Михаил Владимирович Морозов
Ведущая организация	Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Защита диссертации состоится «22 июня 2006 г. в 17<sup>00</sup>» на заседании диссертационного совета Д 212.232.25 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, геологический факультет, ауд. 44.  
E-mail: charykova@cpk.spbu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан « 17 мая 2006 года »

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор геол.-мин. наук



М.В. Чарыкова

2006 А  
1312

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

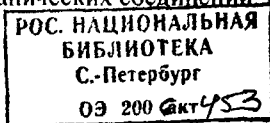
Проблема безопасного захоронения радиоактивных отходов является одной из основных проблем современной технологической цивилизации. Вместе с тем, изучение процессов, происходящих при изменении радиоактивных отходов в геологическом могильнике, во многом еще только начинается. Интерес представляет как исследование возможных вторичных фаз, так и их поведение при физико-химическом воздействии на них окружающей среды. Необходимо отметить, что состав радиоактивных отходов чрезвычайно сложен – в них могут входить как новообразованные фазы, так и фазы, образовавшиеся при взаимодействии ядерного топлива с радионуклидами и веществом контейнера. В качестве возможных параметров, могущих повлиять на состав и структуру этих фаз, необходимо указать температуру.

**Актуальность работы.** Молибдаты уранила являются одними из распространенных минералов в зонах окисления урано-молибденовых месторождений. Кроме того, изотопы молибдена  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  и  $^{100}\text{Mo}$ , образующиеся в процессе активной деятельности ядерного реактора, являются достаточно стабильными и всегда присутствуют в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) и радиоактивных отходах. Среди продуктов окисления ОЯТ, при температуре  $90^\circ\text{C}$  было обнаружено соединение состава  $(\text{Cs}_{2x}\text{Ba}_{1-x})[(\text{UO}_2)_5(\text{MoO}_6)(\text{OH})_6] \times (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $x \sim 0.4$ ,  $n \sim 6$ ) чем была продемонстрирована вероятность образования молибдатов уранила в аналогичных природных условиях. Моделирование процессов, происходящих в зонах окисления урано-молибденовых месторождений или в могильниках ОЯТ, позволяет изучить не только структуры образующихся фаз, но и границы фазовой устойчивости, температуры плавления и т.д.

**Целями** настоящего исследования являлись:

1. Сравнительный кристаллохимический анализ известных молибдатов уранила, выявление топологических связей между их структурами и их систематика в рамках единой классификационной схемы.
2. Синтез, структурное изучение и характеристика новых молибдатов уранила. Выявление топологических особенностей их кристаллических структур.
3. Изучение высокотемпературной кристаллохимии нескольких молибдатов уранила. Определение границ фазовой устойчивости, коэффициентов теплового расширения и температур плавления соединений.

**Научная новизна.** Синтезировано и структурно охарактеризовано десять новых молибдатов уранила. Установлены шесть новых структурных типов неорганических соединений. Получены



данные по фазовой устойчивости, тепловому расширению, температурам плавления шести новых молибдатов уранила. Для каждого соединения выявлена взаимосвязь “состав– структура - свойства”. Предложен способ аппроксимации теплового расширения структур на основании гибкости мягких шарниров U-O<sub>б</sub>-Mo на мостиковом атоме кислорода. Изучены структурно-геометрические параметры известных молибдатов урана. На основании теорий анионных топологий и графов разработана структурная систематика молибдатов уранила. Проведено исследование геометрии полиэдров урана и молибдена и способов их полимеризации.

**Практическое значение.** Данные, полученные в ходе исследования кристаллических структур новых молибдатов уранила, включены в банк кристаллоструктурных данных Inorganic Crystal Structures Database (ICSD) и могут быть использованы для изучения корреляций типа “состав–структура–свойства”. Изучение фазовой устойчивости, температур плавления и кристаллизации молибдатов уранила может способствовать предсказанию фазовых трендов, возможных в пределах могильников ОЯТ или в зонах окисления уран-молибденовых месторождений. Результаты проведенных исследований могут быть использованы в лекционных курсах «Кристаллохимия», «Высокотемпературная кристаллохимия» и «Химия комплексных соединений».

### **Защищаемые положения.**

1. Определены кристаллические структуры десяти новых молибдатов уранила, шесть из которых принадлежат к новым структурным типам неорганических соединений.
2. Изучена анизотропия теплового расширения кристаллических структур восьми молибдатов уранила. Обнаружены фазовые переходы: I рода в системе  $\alpha$ - $\beta$ -Cs<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и предположительно II рода в системе [C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N]<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.
3. Структурное разнообразие, анизотропия теплового расширения и присутствие фазовых переходов в структурах молибдатов уранила обусловлены различной координацией катионов U<sup>6+</sup> и Mo<sup>6+</sup> и повышенной гибкостью межполиэдрических связей.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: 7-м Международном Совещании High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (Москва, 2004г.), конференции Micro- and mesoporous mineral phases.

Mineralogical, Crystallographic and Technological aspects (Рим, 2004), XV молодежной конференции, посвященной памяти К.О. Кратца (Санкт-Петербург, 2004), XV Российском совещании по экспериментальной минералогии (Сыктывкар, 2005), V Международном Симпозиуме "Минералогические музеи" (Санкт-Петербург, 2005), Молодежной конференции в честь 80 летия кафедры кристаллографии СПбГУ (Санкт-Петербург, 2004).

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 6 статей в журналах "Радиохимия", "Записки РМО" и "Microporous and Mesoporous Materials", и тезисы 5 докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (06-05-97000-р\_спб\_a), Правительства Санкт-Петербурга (2004г.), Министерства науки и образования Российской Федерации (2004-2006 гг; РНП 2.1.1.3077) и гранта Немецкой службы академических обменов (DAAD, 2005 - 2006).

**Объем и структура работы.** Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемых источников (151 наименование). Общий объем работы составляет 208 страниц, в том числе 66 рисунков и 47 таблиц.

**Благодарности.** Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ под руководством доктора геол.-мин. наук С.В. Кривовичева, которому автор приносит глубокую благодарность за постоянную помощь на всех этапах проведения исследований. Автор выражает искреннюю благодарность С.К. Филатову и В.Б. Трофимову за консультации и помощь в проведении высокотемпературных экспериментов. Выполнение данной работы стало возможным при сотрудничестве с коллегами из университета Нотр-Дам (США), Кильского университета Христиана Альбрехта и Гамбургского университета (Германия), а также Бернского университета (Швейцария), которым автор выражает свою признательность.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Впервые определены кристаллические структуры десяти новых молибдатов уранила, шесть из которых принадлежат к новым структурным типам неорганических соединений.**

Синтезы проводились двумя основными методами: гидротермальный синтез при температурах 150–220 °С и твердофазный синтез при температурах 500–1000 °С. Для каждой фазы структура была решена прямыми методами и уточнена до кристаллографически разумных факторов сходимости (табл. 1).

Таблица 1

Кристаллографические данные изученных соединений				
№	Формула соединения	<i>a</i> , Å <i>b</i> , Å <i>c</i> , Å	Пр. группа	<i>R</i> <sub>1</sub> , %
I	Tl <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	20.1296(9) 8.2811(4) 9.7045(4)	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	4.5
II	Ag <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] □(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	14.1309(9) 10.6595(7) 25.8281(16)	<i>Pbcm</i>	4.9
III	Ca[(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] × (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> , ( <i>n</i> = 7.6)	11.3691(9) 20.0311(15) 23.8333(18)	<i>C</i> 222 <sub>1</sub>	5.0
IV	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] × (H <sub>2</sub> O)	11.3612(13) 11.3612(13) 52.698(8)	<i>P</i> 6 <sub>5</sub> 22	5.0
V	(UO <sub>2</sub> ) <sub>0.87</sub> [(C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N) <sub>0.36</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	12.2303(15) 18.966(2) 22.392(3)	<i>C</i> 222 <sub>1</sub>	4.3
VI	[(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> )][(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (H <sub>2</sub> O) <sub>m</sub>	11.3256(15) 19.860(3) 23.731(3)	<i>C</i> 222 <sub>1</sub>	5.6
VII	[(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N) <sub>2</sub> ][(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] × (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> при 20 °C	11.3045(14) 19.962(6) 24.416(5)	<i>C</i> 222 <sub>1</sub>	4.6
VIII	[(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N) <sub>2</sub> ][(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] × (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> при -127 °C	11.211(4) 19.880(10) 24.421(8)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	4.7
IX	CsNa <sub>3</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]*	6.4655(13) 6.9057(10) 11.381(2)	<i>P</i> $\bar{1}$	6.2
X	Cs <sub>2</sub> Na <sub>8</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (Mo <sub>5</sub> O <sub>20</sub> )]	6.8460(2) 23.3855(7) 12.3373(3)	<i>Ibam</i>	4.8

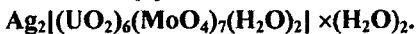
\*  $\alpha = 84.325(10)$ ,  $\beta = 77.906(9)$ ,  $\gamma = 80.230(9)^\circ$

Окончательные модели включают координаты, анизотропные тепловые параметры атомов и рассчитанные межатомные расстояния. Монокристалльные исследования проведены при помощи дифрактометров: Bruker SMART, оснащенного высокочувствительным плоским CCD (charge-coupled device) детектором, Nonius Kappa CCD и дифрактометра mar345, оснащенного 2-мерным Image Plate детектором. Массивы структурных факторов получены при помощи программ SAINT, DENZO и AutoMar.

$Tl_2[(UO_2)_2(MoO_4)_3]$ . Кристаллы  $Tl_2(UO_2)_2(MoO_4)_3$  получены методом твердофазных реакций. Кристаллическая структура соединения представляет собой каркасную постройку из пентагональных бипирамид  $UO_7$  и тетраэдров  $MoO_4$  (рис. 1). В каркасе выделяются две системы каналов.

В направлении  $[001]$  расположены оси крупных каналов размером  $6 \times 10.5 \text{ \AA}$ , а в направлении  $[100]$  размером  $4.8 \times 4.8 \text{ \AA}$ . Оба типа каналов заселены катионами  $Tl^+$ . Изученное соединение изоструктурно с  $\alpha\text{-Cs}_2(UO_2)_2(MoO_4)_3$  и  $Rb_2(UO_2)_2(MoO_4)_3$ .

Сходство кристаллических структур фаз, а также незначительное различие ионных радиусов одновалентных цезия, таллия и рубидия (1.65, 1.36, 1.49  $\text{ \AA}$ , соответственно) позволяет предполагать возможность изоморфизма между этими соединениями.



Красные кристаллы этой фазы получены гидротермальным методом. Кристаллическая структура  $Ag_2[(UO_2)_6(MoO_4)_7(H_2O)_2](H_2O)_2$  представляет собой каркас (рис. 2).

В каркасе параллельно направлению  $[001]$  выделяются двойные слои, каждый из которых состоит из двух одинаковых слоев. Слои соединены через вершины полиэдров  $UO_6(H_2O)$ . Между двойными слоями расположены ионы  $Ag^+$  и молекулы воды. По сравнению с цезиевым, рубидиевым и аммониевым аналогами, в структуре серебряного соединения присутствуют четыре, а не две молекулы воды. Ионы серебра меньше по размерам, в связи с чем в полостях каркаса образуется место для дополнительных молекул воды.

Ионы серебра меньше по размерам, в связи с чем в полостях каркаса образуется место для дополнительных молекул воды.

$Ca[(UO_2)_6(MoO_4)_7(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_n$  ( $n \sim 7.6$ ). Желтые прозрачные изометричные кристаллы нового ураномолибдата кальция были

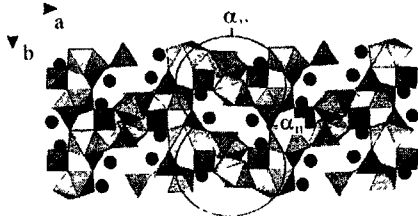


Рис. 1 Проекция  $ab$  кристаллической структуры  $Tl_2(UO_2)_2(MoO_4)_3$ . На проекцию нанесено центральное сечение фигуры КТР.

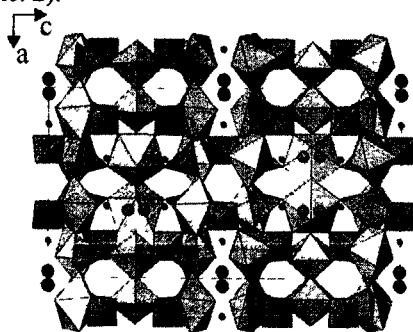


Рис. 2 Проекция  $ac$  кристаллической структуры  $Ag_2[(UO_2)_6(MoO_4)_7(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2$

получены гидротермальным методом. Кристаллическая структура соединения представляет собой трехмерную постройку из пентагональных бипирамид  $\text{UO}_5$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (рис. 3).

В направлении  $[001]$  в каркасе расположены крупные каналы диаметра  $\sim 7.0 \text{ \AA}$ , заселенные катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и молекулами воды. Полиэдры атомов Ca, объединяясь по общей вершине, образуют сдвоенные группы  $[\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_{13}]$ . Каналы, расположенные в направлении  $[001]$ , сильно гофрированы. Пористые каркасы молибдатов шестивалентного урана можно разделить на топологические

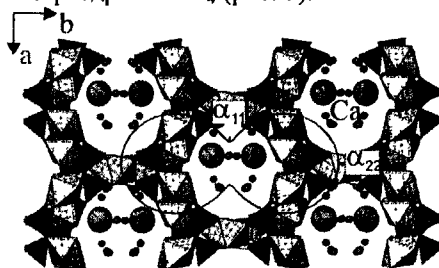


Рис. 3 Проекция  $ab$  кристаллической структуры  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2] \times (\text{H}_2\text{O})_n$ . На проекцию нанесено центральное сечение фигуры КТР.

типы по величине отношения  $\text{U}:\text{Mo}$ . Изученное соединение относится к хиральным (нецентросимметричным) каркасам с соотношением  $\text{U}:\text{Mo} = 6:7$ . Так как ураномолибдат кальция синтезирован гидротермальным методом при относительно низких температурах, можно говорить о возможности его образования и существования в природе.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})] \times (\text{H}_2\text{O})$ . Кристаллы нового каркасного молибдата уранила синтезированы гидротермальным методом. Кристаллическая структура представляет собой цеолитоподобный каркас состава  $[(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , построенный при объединении полиэдров  $\text{UO}_5$  и  $\text{MoO}_4$  по вершинам (рис. 4).

Каркас содержит трехмерную систему каналов. Каналы параллельные  $[001]$  имеют размер  $7.0 \times 7.0 \text{ \AA}$  с эффективным диаметром пор  $4.3 \times 4.3 \text{ \AA}$  (основываясь на радиусе иона  $\text{O}^{2-}$   $1.35 \text{ \AA}$ ). Другие каналы расположены параллельно  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[010]$  и имеют размер  $5.2 \times 7.1 \text{ \AA}$  (эффективный диаметр пор  $2.5 \times 4.4 \text{ \AA}$ ). Один симметрично независимый катион  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]^+$  и молекулы воды располагаются в полостях каркаса. Катион  $\text{Mo}^{6+}$  имеет тетраэдрическую координацию. Две из

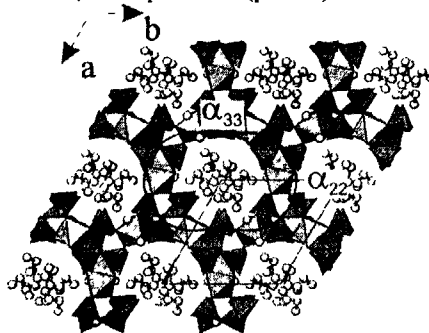


Рис. 4 Проекция  $ab$  кристаллической структуры  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ . На проекцию нанесено центральное сечение фигуры КТР.



четырёх позиций молибдена, Mo(3) и MoO(3a), имеют заселенность 0.33 и 0.17 соответственно. Природа разупорядоченности атомов молибдена может быть объяснена с точки зрения взаимного расположения полиэдров урана и молибдена. Тетраэдры Mo(3)O<sub>4</sub> и Mo(3a)O<sub>4</sub> объединяют три бипирамиды UO<sub>5</sub>. Тетраэдры Mo(3)O<sub>4</sub> и Mo(3a)O<sub>4</sub> между собой объединяются по грани, образованной атомам кислорода O(9), O(9) и O(14). У каждого тетраэдра остается один неподеленный атом кислорода, O(15) и O(15a) для тетраэдров Mo(3)O<sub>4</sub> и Mo(3a)O<sub>4</sub>, соответственно. Таким образом, имеется четыре частично заселенных позиции молибдена (с общей заселенностью 100%).

$M[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2] \times (\text{H}_2\text{O})_m$  ( $M = (\text{UO}_2)_{0.82}[(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_{0.36}, [(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)]$ ). Кристаллы  $(\text{UO}_2)_{0.82}[(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_{0.36}[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2]](\text{H}_2\text{O})_m$  (V) и  $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)][(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2] \times (\text{H}_2\text{O})_m$  (VI) синтезированы гидротермальным способом. Кристаллические структуры обеих фаз представляют собой каркасы, топологически идентичные каркасу в уранил-молибдате кальция (см. выше) (рис. 5).

Однако, геометрические параметры каркасов различны, что проявляется, в первую очередь, в параметрах элементарных ячеек. Параметр  $a$  соединения (V) на 0.9 Å больше, чем у соединения (VI), в тоже время параметры  $b$  и  $c$  (V) меньше, чем соответствующие параметры ячейки (VI) (на 0.9 и 1.3 Å, соответственно). Такое

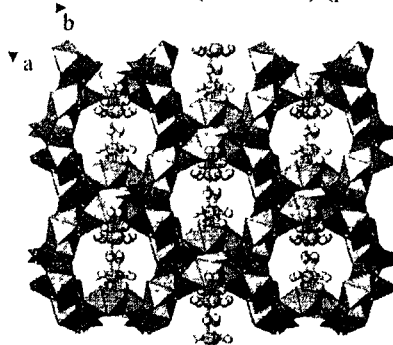


Рис. 5 Проекция  $ab$  кристаллической структуры  $M[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{H}_2\text{O})_m$

различие в геометрии может быть объяснено на основании общих кристаллографических рассуждений. Структура фазы (V) в полостях каркаса содержит группы  $[\text{U}(4)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . Экваториальная плоскость бипирамиды  $[\text{U}(4)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  располагается в плоскости (010), т.е. ее ось параллельна  $b$ . Таким образом, пирамида может быть описана как диск с осью вращения вдоль  $[010]$ . Приспособляясь к такой конфигурации, каркас  $[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  сжимается вдоль оси  $b$  и расширяется вдоль оси  $a$ , что приводит к разнице в величине параметров ячейки у соединений (V) и (VI).

$[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})_2][(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2] \times (\text{H}_2\text{O})_2$  при температуре 20 и -127 °C. Кристаллы соединения синтезированы гидротермальным методом.

Кристаллическая структура при 20 °C характеризуется каркасом состава

$[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , в полостях которого расположены разупорядоченные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]^+$  (рис. 6).

Низкотемпературная фаза (-127 °С) характеризуется упорядочением внутрикаркасных катионов и, как следствие, пониженной симметрией  $C222_1 \rightarrow P2_12_12_1$  (см. ниже).

Структура содержит две симметрично независимых молекулы  $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . С увеличением температуры каждая молекула триэтиламина в канале каркаса занимает одну из двух возможных ориентировок. При -127 °С эти ориентировки не эквивалентны по отношению к

трансляции  $C$ , присутствующей в пространственной группе  $C222_1$ , что и вызывает понижение симметрии до  $P2_12_12_1$ . С кристаллографической точки зрения это означает разделение каждой атомной позиции на две. Из этого следует также, что и все углы  $\text{U-O}(n)\text{-Mo}$  делятся на пары неэквивалентных углов  $\text{U-O}(nA)\text{-Mo}$  и  $\text{U-O}(nB)\text{-O}$ . Наибольшая разница между значениями образовавшихся углов характерна для пары  $\text{U}(1A)\text{-O}(3A)\text{-Mo}(2A)$  и  $\text{U}(1B)\text{-O}(3B)\text{-Mo}(2B)$  и составляет 14,0 °. Это значение фактически отвечает смещению тяжелых атомов из их позиций.

$\text{CsNa}_3[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4\text{Mo}_2\text{O}_8]$ . Желтоватые кристаллы этого соединения получены методом твердофазного синтеза. Кристаллическая структура представляет собой постройку из слоев состава  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{MoO}_3)]$ , расположенных в плоскости  $bc$  (рис. 7).

Между слоями находятся атомы натрия и цезия. Атомы цезия находятся в пространстве между молибдатными комплексами, тогда как натрия - между уранильными. Такое расположение одновалентных катионов может быть

объяснено с точки зрения их размеров. Большие катионы  $\text{Cs}^+$  (ионный радиус 2,65 Å), занимая позиции между группами  $\text{Mo}_2\text{O}_9$ , заставляют полиэдры молибдена разворачиваться относительно плоскости слоя, тем самым локально увеличивая размер расстояния между слоями. Такой

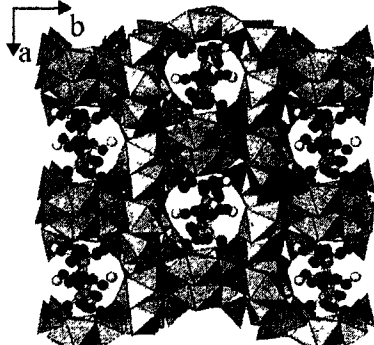


Рис. 6 Проекция  $ab$  кристаллической структуры  $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})_2]_2[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ .

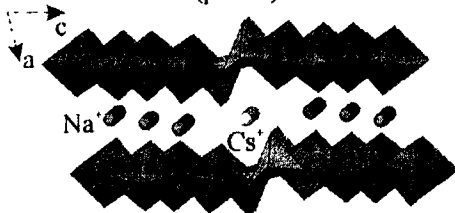


Рис. 7 Проекция  $ac$  кристаллической структуры  $\text{CsNa}_3[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4\text{Mo}_2\text{O}_8]$ .

Такой разворот не возможен для полиэдров урана, поскольку они жестко связаны друг с другом по ребрам. Расстояние между уранильными вершинами полиэдров урана соседних слоев равняется примерно 3.8 Å, что позволяет катиону Na<sup>+</sup> (ионный радиус 1.860 Å) располагаться между уранильными группировками.

$\text{Cs}_2\text{Na}_8[(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{Mo}_5\text{O}_{20})]$ . Желтые кристаллы фазы получены методом твердофазного синтеза.

Кристаллическая структура соединения представляет собой каркас, построенный при объединении пентагональных бипирамид  $\text{UO}_5$  и полиэдров молибдена (рис. 8). В каркасе выделяется несколько систем каналов, заселенных атомами цезия и натрия. Как и в  $\text{CsNa}_3[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4\text{Mo}_2\text{O}_8]$ , конформация каркаса позволяет атомам цезия располагаться между молибдатными группами, а атомам натрия - между уранильными полиэдрами. Каркас можно рассмотреть как систему слоев состава  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{MoO}_3)]_n$ , сшитых тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ . Выделенные слои топологически эквивалентны слоям, ранее описанным в структурах  $\text{U}_2\text{MoO}_8$  (Сережкин и др., 1973) и  $\text{Ag}_{10}[(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{Mo}_5\text{O}_{20})]$  (Krivovichev, Burns, 2003).

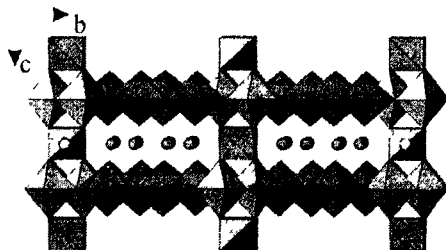


Рис. 8 Проекция  $bc$  кристаллической структуры  $\text{Cs}_2\text{Na}_8[(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{Mo}_5\text{O}_{20})]$ .

**2. Изучена анизотропия теплового расширения кристаллических структур восьми молибдатов уранила. Обнаружен фазовый переход I рода в системе  $\alpha$ - $\beta$ - $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$  и предположительно II рода в системе  $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]_2[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2] \times (\text{H}_2\text{O})_2$ .**

Методом терморентгенографии изучены фазовые переходы и термическое расширение шести молибдатов уранила (табл. 2). Эксперименты проводились на приборе ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой КРВ - 1100 (воздушная среда, излучение  $\text{Cu}_{K\alpha}$ , скорость нагрева ~1 град./мин).

$\alpha$ - $\beta$ - $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$ . При нагревании  $\alpha$ - $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$  (XI) до температуры 600 °C на дифрактограмме наблюдается постепенное исчезновение дифракционных максимумов  $\alpha$ -фазы и появление максимумов  $\beta$ - $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$  (XII). Две фазы сосуществуют в температурном интервале 600-650 °C, что вместе со скачкообразным изменением объема элементарной ячейки, является свидетельством фазового перехода первого рода. Температура фазового

Таблица 2

Параметры теплового расширения молибдатов уранила						
№	Химическая формула	Темп. плавления, °С	Коэффициенты теплового расширения, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$			
			$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\alpha_{\nu}$
XI	$\alpha\text{-Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$	625±25	10	33	10	53
XII	$\beta\text{-Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$	↑ 700	13	13	3	31
XIII	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	450±25	7	36	4	47
XIV	$(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)$	↑ 700	18	2	10	30
XV	$\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$	↑ 700	25.5	7.8	1.1	42.3
XVI	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})]$	275±10	40.9	40.9	37.8	51.7

*Примечание:* символ ↑ означает, что соединение устойчиво при температуре, выше указанной.

перехода может быть оценена как 625±25 °С. Элементарная ячейка (XI) при нагревании расширяется вдоль всех кристаллографических осей. Очевидна резкая анизотропия термических деформаций: тепловое расширение кристаллической структуры в направлении [010] в три раза превышает тепловое расширение в других направлениях, тогда как в плоскости (ac) можно говорить о равномерном тепловом расширении (рис. 1). Фаза (XII) остается устойчивой до температуры 700 °С. При этой температуре на рентгенограмме появляются области аморфного гало, свидетельствующие о начале плавления вещества. Кристаллические структуры фаз (XI) и (XII) представляют собой постройки из пентагональных бипирамид  $\text{UO}_7$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$ . Объединяясь общими вершинами (мостиковыми атомами кислорода), эти полиэдры образуют трехмерный каркас в структуре фаз (XI) и двумерный слой в структуре (XII). Молибдатуранилатный каркас в структуре (XI) может быть получен путем разрезания слоистого комплекса из структуры (XII) на бесконечные ленты и последующего объединения этих лент в каркасную постройку. Ленты из пентагональных бипирамид  $\text{UO}_5$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$  в структуре (XI) вытянуты вдоль [001], а плоскости лент ориентированы параллельно (010), т.е. перпендикулярно направлению [010]. Именно вдоль этого направления тепловое расширение структуры является максимальным, тогда как вдоль двух других основных направлений, оно в два раза менее интенсивно. Эти данные находятся в соответствии с характером фазового перехода: он сопровождается разрывом каркаса на ленты и последующей конденсацией лент в двумерный слой, наблюдаемый в структуре (XII). Таким образом, фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  сопровождается разрывом химических связей и перестройкой кристаллической

структуры. Процесс перехода, являющийся, по сути, твердотельной химической реакцией, характеризуется большими временами релаксации. Фаза (XI) термодинамически стабильна при температурах ниже 625 °С, а (XII) - при температурах выше 625 °С. Тепловое расширение структуры (XII) оказалось весьма примечательным (рис 9).

В отличие от других слоистых структур, расширение перпендикулярно слою минимально, тогда как расширение внутри слоя максимально. Такое поведение структуры следует объяснять высокой пластичностью сильно гофрированного слоя. Анизотропный характер теплового расширения может быть объяснен постепенным разгибанием слоев на мягких шарнирах U-O<sub>br</sub>-Mo.

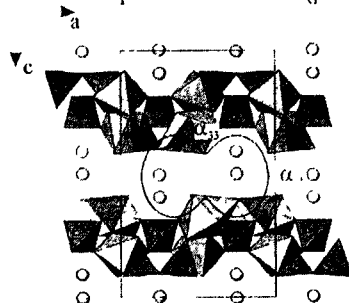


Рис. 9 Проекция  $ac$  кристаллической структуры  $\beta\text{-Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$ . На проекцию нанесено центральное сечение фигуры КТР.

$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n \sim 7.6$ . При нагревании этого соединения (XIII) до температуры 400 °С на дифрактограмме наблюдается постепенное исчезновение дифракционных максимумов фазы и появление максимумов  $(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)$  (XIV). Две фазы сосуществуют в температурном интервале 400-450 °С, после чего кристаллизуется фаза (XIV), устойчивая до 750 °С. Температура фазового перехода может быть оценена как  $450 \pm 25$  °С. При нагревании элементарная ячейка фазы (XIII) анизотропно расширяется вдоль всех кристаллографических осей. Тепловое расширение кристаллической структуры в направлении  $[010]$  более чем в пять раз превышает тепловое расширение в направлении  $[100]$ , и почти на порядок, в направлении  $[001]$ , тогда как в плоскости  $(ac)$  анизотропия теплового расширения не столь существенна (рис. 3). Кристаллические структуры фаз представляют собой каркасы, построенные из пентагональных бипирамид  $\text{UO}_5$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$ . В каркасе фазы (XIII) выделяется система плоскостей, параллельных  $(101)$ , объединенных через группы  $(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_8$ . Тепловое расширение (XIII) является максимальным перпендикулярно расположению слоев, тогда как в плоскости слоя оно невелико. Сдвоенные группы  $(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_8$  сильно гофрированы.

При увеличении температуры происходит разгибание групп на мягких шарнирах U-O<sub>br</sub>-Mo. Фазовый переход сопровождается полной перестройкой каркаса, сопряженной с дегидратацией структуры, при сохранении молибдатуранилатного остова. Фаза (XIII) стабильна при

температурах ниже 450 °С. Кристаллическая структура (XIV) представляет собой каркас, образованный объединением пентагональных бипирамид урана и молибдатных тетраэдров. В каркасе выделяются сильно гофрированные цепочки, расположенные в плоскости (bc). В отличие от других цепочечных структур, расширение вдоль оси цепочки максимально, тогда как в перпендикулярной плоскости минимально. Анизотропный характер теплового расширения может быть объяснен постепенным разгибанием цепи на мягких шарнирах U-O<sub>br</sub>-Mo.

$\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$ . Терморентгенографическое изучение фазы показало, что она устойчива до температуры свыше 700 °С. Тепловое расширение фазы резко анизотропно. Основу кристаллической структуры  $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$  составляют цепочки пентагональных бипирамид  $\text{UO}_5$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (рис. 10), вытянутые вдоль направления [101]. Цепочки связываются между собой атомами натрия в 6- и 7-координации. Ориентация оси  $\alpha_{33}$  фигуры значений КТР почти в точности совпадает с ориентацией цепочек  $[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]^{10-}$ .

Именно вдоль этого направления расширение структуры минимально ( $1.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), что объясняется высокой прочностью указанных цепочек. Различие значений  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{22}$  может быть объяснено с точки зрения особенностей связи цепочек между собой посредством катионов  $\text{Na}^+$ . Структура содержит три независимых позиции атомов Na. Атомы Na(1) и Na(3) координированы семью, атом Na(2) - шестью атомами кислорода. Искаженные октаэдры  $\text{NaO}_6$  и семивершинники  $\text{NaO}_7$ , объединяясь между собой, образуют двумерные комплексы, внутри которых можно выделить цепочки, параллельно которым тепловое расширение отвечает значению КТР  $9.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , а перпендикулярно —  $25.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

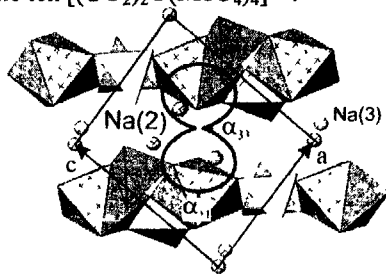


Рис. 10 Проекция *ac* кристаллической структуры  $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4$ . На проекцию нанесено центральное сечение фигуры КТР.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ . Исследование теплового расширения нецентросимметричных каркасов молибдатов шестивалентного урана с отношением U:Mo = 6:7 выявило его анизотропный характер. Фаза устойчива до температуры  $275 \pm 10 \text{ } ^\circ\text{C}$ , после чего на рентгенограмме отмечается аморфное гало, свидетельствующее о потере кристалличности вещества. При температуре порядка  $500 \pm 10 \text{ } ^\circ\text{C}$  кристаллизуется  $\text{UO}_2\text{MoO}_4$ . С

увеличением температуры каркас расширяется вдоль оси  $c$  и сужается в перпендикулярном направлении (рис. 4). Такая гибкость трехмерной постройки может быть объяснена большой гибкостью связей U-O<sub>br</sub>-Mo.

$[C_6H_{14}N_2]((UO_2)_6(MoO_4)_7(H_2O)_2)(H_2O)_m$ . Фаза устойчива до температуры  $300 \pm 10$  °С. Съемки в интервале температур  $300-500 \pm 10$  °С не обнаруживают пиков на рентгенограмме, при дальнейшем увеличении температуры кристаллизуется  $UO_2MoO_4$ . На графиках зависимости параметров элементарной ячейки от температуры наблюдается четкий минимум при температуре порядка  $140 \pm 10$  °С. До этой температуры все параметры уменьшаются, а после нее увеличиваются. Причина такого поведения каркаса, по-видимому, кроется в потере воды и/или органических молекул. Тепловое расширение каркаса резко анизотропное. До температуры  $140 \pm 10$  °С параметр  $c$  увеличивается в 2.5 раза сильнее, чем  $b$  и в 4 раза сильнее, чем  $a$ .

**3. Структурное разнообразие, анизотропия теплового расширения и присутствие фазовых переходов в структурах молибдатов уранила обусловлены различной координацией катионов  $U^{6+}$  и  $Mo^{6+}$  и повышенной гибкостью межполиэдрических связей.**

Молибдаты урана проявляют большое структурное разнообразие. Известные фазы могут быть подразделены на две группы, согласно валентности урана. На сегодня известно 24 соединения четырехвалентного урана и молибдена (3 минерала) и порядка 100 молибдатов уранила. Молибдаты четырехвалентного урана подразделяются на двойные оксиды урана и молибдена (14 соединений) и поликатионные соединения, в состав которых, помимо урана и молибдена, входят другие катионы. Структуры молибдатов  $U^{4+}$ , как правило, представляют собой каркасы, построенные при объединении полиэдров урана и молибдена по общим вершинам. Чаще всего четырехвалентный уран координирован восемью лигандами с образованием гексагональной бипирамиды или архимедовой призмы. Для молибдена типичным является искаженная октаэдрическая координация. Исключение составляют структуры полиоксометаллатов, в которых уран всегда располагается в двенадцативершиннике, а молибден в искаженном тетраэдре.

В структурах молибдатов уранила уран, как правило, координирован 7 лигандами с образованием пентагональной бипирамиды, а молибден располагается в тетраэдрах. Со структурной точки зрения, молибдаты уранила могут быть разделены на соединения уранила с плотными (конденсированными) структурами и соединения с разреженными (открытыми) структурами. При классификации

соединений с плотными структурами применим аппарат теории анионных топологий, разреженные же структуры удобнее рассматривать с точки зрения теории графов. Критерием выделения плотных и разреженных кристаллических структур выбран способ объединения полиэдров урана и молибдена.

Если полиэдры объединены только по вершинам, то постройка считается разреженной и описывается с точки зрения теории графов. Если же полиэдры имеют реберную связь, то постройка считается плотной и описывается с точки зрения теории анионных топологий. Рассмотрение плотных слоистых комплексов,

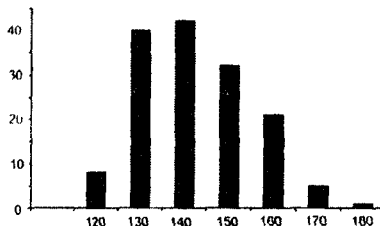


Рис. 11 Распределение валентных углов U-O<sub>br</sub>-Mo в структурах молибдатов уранила. По оси X отложены величины углов, по Y частота встречаемости.

характерных для структур 11 молибдатов уранила, позволило выделить 9 типов анионных топологий. Большинство структур молибдатов уранила могут быть рассмотрены с точки зрения теории графов. При таком рассмотрении выделяются 3 типа островных, 3 цепочечных, 5 слоистых и 8 каркасных комплексов. Полимеризация полиэдров урана и молибдена, в разреженных структурах молибдатов уранила, происходит чаще всего по общей вершине. В этом случае, на мостиковом атоме кислорода, образуется мягкий шарнир. Мостиковые связи U-O<sub>br</sub>-Mo обладают большой гибкостью. Значение угла U-O<sub>br</sub>-Mo может варьировать в пределах от 120° до 180° (рис. 11). Столь значительный интервал изменения величины угла на мостиковом атоме кислорода обеспечивает большое топологическое разнообразие структур молибдатов уранила, а также позволяет структуре компенсировать внешнее воздействие. Иллюстрацией такого механизма релаксации структуры может служить тепловое расширение.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

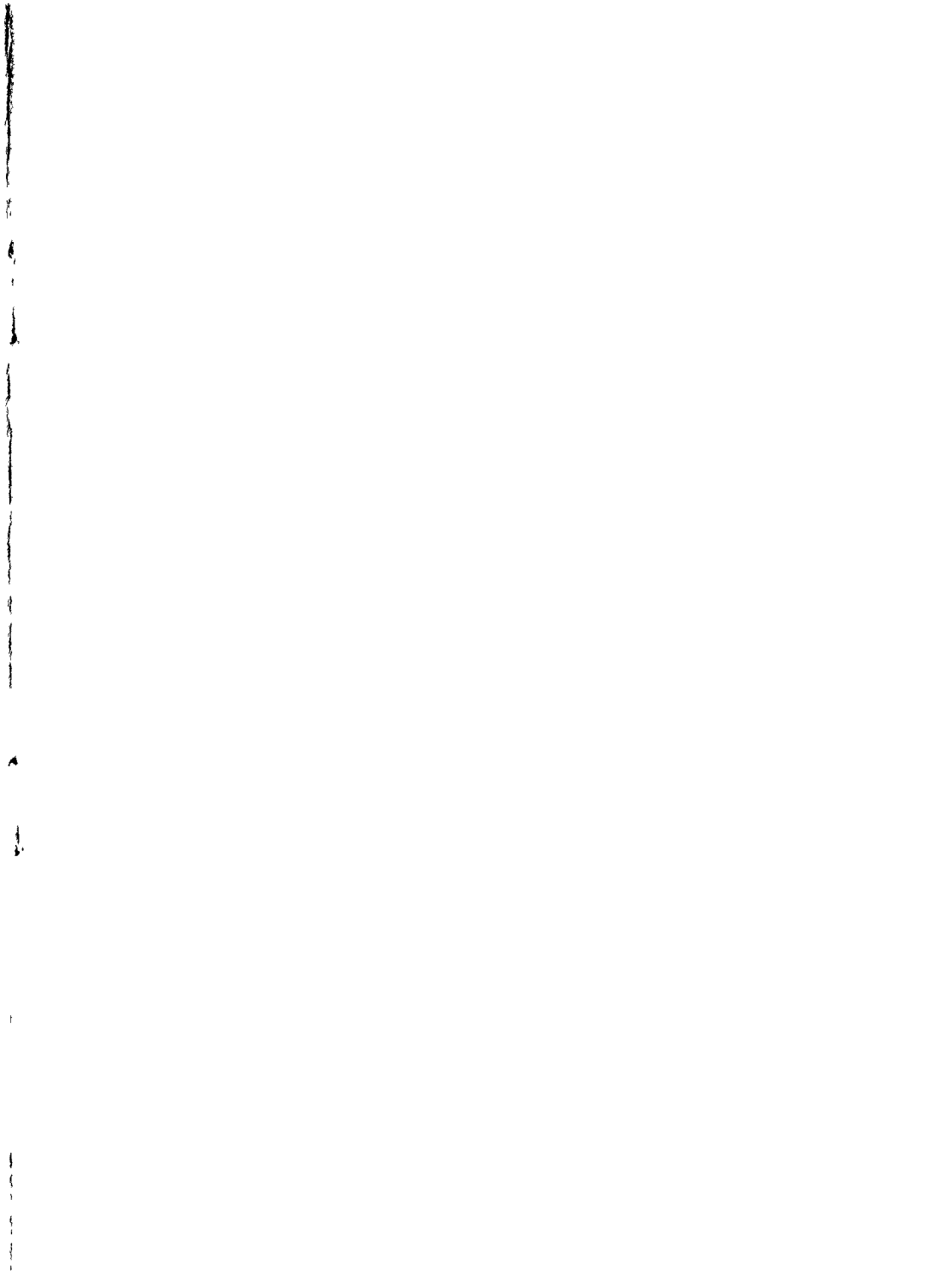
1. Е. В. Назарчук, С. В. Кривовичев, С. К. Филатов. Фазовые превращения и высокотемпературная кристаллохимия полиморфных модификаций Cs<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // Радиохим. Т. 46. 2004. № 5. с. 405-407.
2. Е. В. Назарчук, С. В. Кривовичев, П. К. Бернс. Кристаллическая структура Tl<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] и кристаллохимия соединений состава M<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (M = Tl, Rb, Cs) // Радиохим. Т. 47. 2005. №. 5. с. 447-452.



3. Е. В. Назарчук, С. В. Кривовичев, П. К. Бернс. Кристаллическая структура и фазовые превращения  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2] \times (\text{H}_2\text{O})_n$ , ( $n \sim 7.6$ ) // ЗРМО. № 2. 2005. с. 110-117.
4. S. V. Krivovichev, C. L. Cahill, E. V. Nazarchuk, P. C. Burns, T. Armbruster, & W. Depmeier. Chiral open-framework uranyl molybdates. 1. Topological diversity: synthesis and crystal structure of  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  // Microporous and Mesoporous Materials V. 78. 2005. p. 209-215.
5. S. V. Krivovichev, P. C. Burns, T. Armbruster, E. V. Nazarchuk & W. Depmeier. Chiral open-framework uranyl molybdates. 2. Flexibility of the U:Mo = 6:7 frameworks: synthesis and crystal structures of  $(\text{UO}_2)_{0.82}[\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}]_{0.36}[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$  and  $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2][(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_m$  // Microporous and Mesoporous Materials V. 78. 2005. p. 217-224.
6. S. V. Krivovichev, T. Armbruster, D. Yu. Chernyshov, P. C. Burns, E. V. Nazarchuk, W. Depmeier & P. C. Burns. Chiral open-framework uranyl molybdates. 3. Synthesis, structure and  $C222_1 \rightarrow P2_12_1$  low-temperature phase transition of  $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]_2[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  // Microporous and Mesoporous Materials. V. 78. 2005. p. 225-234.
7. Е. В. Назарчук, С. В. Кривовичев. Фазовые превращения и полиморфизм  $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$  // XVI Молодежная конференция, посвященная памяти К. О. Кратца. Санкт-Петербург. 2004. Книга тезисов. с. 120-121.
8. Е. В. Назарчук. Моделирование процессов преобразования отработавшего ядерного топлива методами высокотемпературной дифракции // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. 2005. Книга тезисов. с. 140-144.
9. Е. В. Назарчук, С. В. Кривовичев. Кристаллохимия природных и синтетических молибдатов уранила // V Международный Симпозиум "Минералогические музеи". Санкт-Петербург. 2005. Книга тезисов. с. 252-253.
10. S. V. Krivovichev, P. C. Burns, T. Armbruster, E. V. Nazarchuk. Chiral open – framework uranyl molybdates: preparation, structures, topological, diversity, framework flexibility, phase transitions // 7-th International Workshop. High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering. Moscow. 2004. Book of abstracts. p.115.
11. E. V. Nazarchuk, S. V. Krivovichev. Conformations of chiral open-framework uranyl molybdates. Micro- and mesoporous mineral phases // Mineralogical, Crystallographic and Technological aspects. Rome. 2004. Book of Abstract. p. 215-217.

Подписано в печать 26.04.2006. Формат 60x84/16  
Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 0,93. Тираж 100 экз. Заказ № 25.

Типография Издательства СПбГУ.  
199061, С-Петербург, Средний пр., 41.



2006A  
11312

№ 1 1 3 1 2