

**CsNa₃[(UO₂)₄O₄Mo₂O₈] И Cs₂Na₈[(UO₂)₈O₈(Mo₅O₂₀)] – НОВЫЕ
МОЛИБДАТЫ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА**

Назарчук Е.В.¹, Кривовичев С.В.¹, Денмайер В.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
e_nazarchuk@mail.rum, skrivovi@mail.ru;

²Кильский Университет Христиана Альбрехта, Киль, Германия,
wd@min.uni-kiel.de

В настоящее время известно более 100 молибдатов шестивалентного урана. Повышенный интерес к проблеме изучения вторичных уран-содержащих фаз обусловлен, в первую очередь, проблемой безопасного захоронения ОЯТ. Моделирование процессов, происходящих в зонах окисления уран-молибденовых месторождений или в могильниках ОЯТ, позволяет изучить не только структуры образующихся фаз, но и границы фазовой устойчивости, температуры плавления и т.д. Исследователи идут как по пути изучения минералов, так и их синтетических аналогов. Изотопы Cs, образующие в процессе распада ОЯТ, являются достаточно стабильными и всегда присутствуют в ОЯТ. На сегодня известно несколько цезиевых молибдатов уранила [1,2]. Исследования в системе Na₂O-Cs₂O-MoO₃-UO₂ привели к синтезу двух цезиево-натриевых уранил молибдатов: CsNa₃[(UO₂)₄O₄Mo₂O₈] (I) и Cs₂Na₈[(UO₂)₈O₈(Mo₅O₂₀)] (II). Вещества получены методом твердофазного синтеза при 950 °С в платиновом тигле. Фаза (I) кристаллизуется в триклинной сингонии, *P*-1, *a* = 6.4655(13), *b* = 6.9057(10), *c* = 11.381(2) Å, α = 84.325(10), β = 77.906(9), γ = 80.230(9) °, *V* = 488.60(15) Å³. Структура решена прямыми методами и уточнена до *R*₁ = 0.062 (*wR*₂ = 0.16) для 2969 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma |F_{hkl}|$. Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов. Фаза (II) кристаллизуется в ромбической сингонии, *Ibam*, *a* = 6.8460(2), *b* = 23.3855(7), *c* = 12.3373(3) Å, *V* = 1975.17(10) Å³. Структура решена прямыми методами и уточнена до *R*₁ = 0.048 (*wR*₂ = 0.12) для 2120 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma |F_{hkl}|$. Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов.

В структурах фаз атомы U образуют прочные линейные уранильные группировки UO₂²⁺, координированные в экваториальной плоскости пятью атомами кислорода с образованием пентагональной бипирамиды. В структуре фазы (I) молибден имеет пентагональную координацию, а в структуре фазы (II) тетраэдрическую и октаэдрическую. Кристаллическая структура фазы (I) содержит слои состава [(UO₂)₂O₂(MoO₅)]. Между слоями располагаются атомы натрия и цезия (рис. 1). Атомы цезия

сегрегируются между молибдатными комплексами, а натрия - между уранильными.

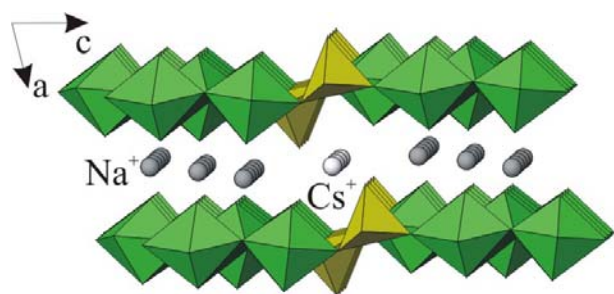


Рис. 1. Проекция ac кристаллической структуры $CsNa_3[(UO_2)_4O_4Mo_2O_8]$.

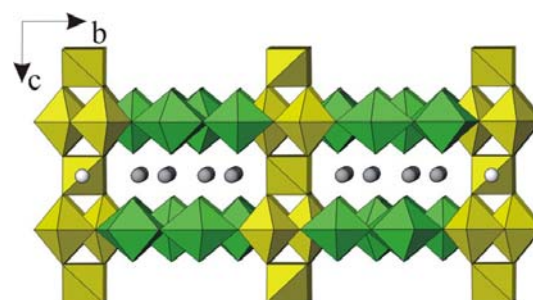


Рис. 2. Проекция bc кристаллической структуры $Cs_2Na_8[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$.

Кристаллическая структура фазы (II) представляет собой каркас, построенный при объединении пентагональных бипирамид UO_7 и полиэдров молибдена (рис. 2). В каркасе выделяется несколько систем каналов, заселенных атомами цезия и натрия. Как и структуре (I), конформация каркаса позволяет атомам цезия располагаться между молибдатными группами, а атомам натрия между уранильными полиэдрами. Каркас можно рассмотреть как систему слоев состава $[(UO_2)_2O_2(MoO_5)]$, сшитых тетраэдрами MoO_4 . Выделенные слои топологически эквивалентны слоям, описанным в структурах U_2MoO_8 [3], $CsNa_3[(UO_2)_4O_4Mo_2O_8]$ и $Ag_{10}[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$ [4].

Сравнение параметров элементарных ячеек фаз с описанной топологией слоев, показывает, что наиболее близкими фазами являются U_2MoO_8 и $Cs_2Na_8[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$. В кристаллических структурах обеих фаз слои расположены в плоскости ab . Параметры элементарной ячейки a , b и c равны 6.734, 23.24 и 11.115 Å; 6.8460, 23.3855 и 12.3373(3) Å для U_2MoO_8 и $Cs_2Na_8[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$, соответственно. Таким образом, в плоскости слоя метрика решетки фаз очень близка. Различия в значении параметра c обусловлены способом объединения слоев между собой. Так в структуре U_2MoO_8 слои объединяются по вершинам октаэдров MoO_6 , а в структуре $Cs_2Na_8[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$ между этими октаэдрами располагается тетраэдр MoO_4 , за счет которого и происходит объединение слоев в каркас.

Работа выполнена при поддержке грантов DAAD, РФФИ (06-05-04000-ННИО_а; 06-05-97000-р_спб_а) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

1. S. V. Krivovichev & P. C. Burns. Crystal chemistry of uranyl molybdates. VI. New uranyl molybdate units in the structures of $Cs_4[(UO_2)_3O(MoO_4)_2(MoO_5)]$ and $Cs_6[(UO_2)(MoO_4)_4]$ // Can. Mineral. V. 40. 2002. P. 201-209.

2. S. V. Krivovichev, C. L. Cahill & P. C. Burns. Synthesis and crystal structures of two topologically related modifications of $Cs_2[(UO_2)_2(MoO_4)_3]$ // Inor. Chem. V. 41. 2002. P. 34-39.

3. *В. Н. Серезжин, Л. М. Ковба, В. К. Трунов.* Кристаллическая структура U_2MoO_8
// Кристаллография. Т. 18. 1973. С. 514-517
4. *S. V. Krivovichev & P. C. Burns.* Crystal chemistry of uranyl molybdates. X. The
crystal structure of $Ag_{10}[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$ // Can. Mineral. V. 41. 2003. P. 1455-1462.