

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Гуржий Владислав Владимирович

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СУЛЬФАТОВ,
СЕЛЕНИТОВ И СЕЛЕНАТОВ УРАНИЛА**

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-
минералогических наук

Научный консультант:
проф., доктор геол.-мин. наук,
член-корр. РАН
С.В. Кривовичев

Санкт-Петербург
2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Общие сведения о минералах и синтетических соединениях урана(VI)	13
1.1. Кристаллохимия U(VI)-содержащих соединений	13
1.2. Принципы описания структур U(VI)-содержащих соединений	16
1.3. Экспериментальные исследования U(VI)-содержащих соединений	20
Глава 2. Кристаллохимия и структурная сложность природных сульфатов уранила, селенитов уранила и их синтетических аналогов.....	22
2.1. Структурная сложность уранил-сульфатных минералов	22
Топологическая и структурная сложность уранил-сульфатных минералов	26
Информационные лестницы для уранил-сульфатных минералов	38
2.2. Кристаллохимия и структурная сложность природных и синтетических селенитов уранила	41
Уранил-селенитные минералы.....	41
Синтетические соединения уранила с селенит-ионами	44
Топологический анализ уранил-селенитных структурных комплексов.....	48
Структурная и топологическая сложность селенитов уранила.....	60
Термическое поведение уранил-селенитных минералов дерриксита и демесмэкерита	67
2.3. Структурные исследования природных соединений уранила и изучение их превращений	73
Новая природная фаза, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, структурно-близкая уранопилиту.....	73
Кристаллизация новых уранил-сульфатов цезия в результате изменения скупита	78
Эволюция размерности структурных комплексов в K^+ -содержащих сульфатах уранила	86
2.4. Кристаллографический взгляд на образование минералов уранила	98
Глава 3. Кристаллохимия синтетических соединений уранила с минералоподобными структурами	101
3.1. Смешанные сульфато-селенаты актинидов	101
K^+ -содержащие сульфато-селенаты уранила	102
Cs^+ -содержащие сульфато-селенаты уранила	115
Семейство соединений $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}; \text{T} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$): изменения физических свойств, вызванные вариацией химического состава	124

Сульфато-селенаты уранила с двухвалентными катионами.....	133
Общие принципы Se-на-S замещения в структурах актинид-содержащих соединений.....	145
3.2. Соединения уранила, темплатированные органическими молекулами	150
Принцип гидрофильных и гидрофобных зон.....	150
Понижение симметрии соединений уранила, вызванное водородными взаимодействиями	156
Сложные органические катионы для сложных топологий в соединениях уранила..	159
Эволюция топологической сложности в селенатах уранила с этиламином под действием дегидратации.....	166
Понижение размерности структур оксосолей уранила	173
Заключение.....	178
Список литературы.....	181
Приложения.....	206

Введение

Актуальность темы. На протяжении всей истории исследований уран «обещал» ученым решать все новые и новые задачи (Янчилин, 2016). Открытие этого элемента растянулось на 50 лет. В 1789 году известный немецкий ученый Мартин Клапрот получил из урановой руды металлоподобное вещество (Klaproth, 1789), оксид UO_2 , которое он принял за элементарный уран, и только в 1840 г. французский химик Эжен Пелиго все-таки получил элемент в чистом виде (Péligot, 1841a,b). Дальнейшие исследования соединений урана способствовали ряду важных открытий, например таких, как радиоактивность и ядерный распад (Вессуерел, 1896a,b). Эти свойства легли в основу технологии использования атомной энергии, что определило первостепенную важность и серьезное внимание к урансодержащим соединениям. Одна из задач состояла в оптимизации всех процессов, связанных с получением и использованием ядерного топлива, а также хранением и переработкой радиоактивных отходов. 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» (Менделеев, 1903). Спустя почти полтора века эта фраза не утратила своей актуальности.

Весьма трудно переоценить значение урана для современной цивилизации, и если рассматривать весь ядерный топливный цикл, то его начальные и конечные стадии (т.е. разведка урановых месторождений, добыча и переработка урановых руд, хранение и переработка радиоактивных отходов) неразрывно связаны с минералогическими исследованиями: какие горные породы и слагающие их минералы лучше использовать для добычи урана, что происходит с соединениями урана при контакте с окружающей средой, чем отличаются вторичные минералы урана по своим физическим и химическим свойствам? В этой связи, крайне важным представляется проведение кристаллохимических исследований, вовлекая в них как природные, так и синтетические объекты. Ведь устойчивые и малорастворимые соединения урана могут препятствовать миграции радионуклидов из зон окисления урановых руд или могильника радиоактивных отходов, а исследование особенностей водорастворимых соединений урана необходимо для понимания процессов переноса радионуклидов в условиях геологических объектов.

На сегодняшний день в мире известно около 300 минералов урана, содержащих уран в различной форме. Все они являются кислородными соединениями. Такое

многообразие минеральных видов вызвано главным образом кристаллохимическими особенностями урана и актиноидов в целом, как группы элементов, сочетающей в себе свойства переходных и редкоземельных элементов. Наиболее стабильными степенями окисления урана в геологических условиях являются +4 и +6. Трехвалентные и пятивалентные формы практически неустойчивы. Несмотря на широкую распространенность минералов четырехвалентного урана, в приповерхностных условиях они имеют тенденцию к окислению до U^{6+} (Burns, 1999; Krivovichev and Burns, 2007; Lussier et al, 2016). Минералы шестивалентного урана образуются как в процессе изменения урановых руд (уранинита, настурана и т.д.) в зонах гипергенеза, являясь, таким образом, вторичными минералами урана, так и в процессе изменения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в условиях хранилищ ОЯТ и геологических могильников (Finch and Murakami, 1999). Янечек (Janeczek, 1999) упоминает уранил-сульфаты среди продуктов выветривания уранинита в древних природных ядерных реакторах в Габоне. Бураков и др. (Burakov et al., 1996) и Тетерин и др. (Teterin et al., 1994) описали активную уранил-карбонатную минерализацию среди вторичных новообразований на 4-м энергоблоке Чернобыльской АЭС. Финч и Юинг (Finch and Ewing, 1992), а также многие другие работы отечественных и зарубежных исследователей демонстрируют особую важность исследования минералов и соединений шестивалентного урана для понимания процессов окисления урановых руд и ОЯТ.

Сульфаты уранила – это одна из наиболее распространенных групп вторичных минералов урана (Gurzhiy and Plášil, 2019). На сегодня известно более 40 минеральных видов этой группы и еще около десяти находятся на утверждении или будут представлены в Комиссию по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной Минералогической Ассоциации в ближайшее время (а всего открыто около 250 минералов шестивалентного урана). Селенаты уранила не известны в качестве минеральных видов, но они образуют самую представительную группу синтетических соединений U^{6+} . В то же время, известны семь природных уранил-селенитов (Gurzhiy et al., 2019a). Количество синтетических сульфатов уранила 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, и это несмотря на распространенность селена в минеральных ассоциациях. В этой связи интересным стало открытие нового минерала адольфпатераит, $K(UO_2)(SO_4)(OH)(H_2O)$ (Plášil et al., 2012a). За несколько лет до открытия группа американских ученых из университета Нотр-Дам под руководством профессора П. Бернса получила синтетический сульфатный аналог

минерала (Forbes et al., 2007), а нами было изучено изоструктурное селенатное соединение (Gurzhiy et al., 2009).

Открытие большого количества новых минералов U^{6+} за последние годы демонстрирует уникальную эволюцию природного материала в пределах урановых месторождений. Вместе с тем, процессы непосредственного превращения минеральных видов во многом остаются не изучены и не до конца понятны.

Цель работы. Основной целью работы можно считать детальное кристаллохимическое исследование новых синтетических и малоизученных природных сульфатов, селенитов и селенатов уранила для определения факторов, влияющих на структурное и химическое разнообразие вторичных минералов и синтетических фаз шестивалентного урана, а также их образование и изменение в ходе природных и техногенных процессов.

Задачи исследования:

(1) систематический анализ имеющихся в научной литературе сведений по химическим и структурным особенностям минералов и синтетических соединений сульфатов, селенитов и селенатов уранила: анализ геометрических параметров (межатомные расстояния, валентные и торсионные углы), систематика структурных архитектур (в том числе, координационных геометрий уранил-ионов и структурных мотивов) и частота их встречаемости среди природных и синтетических образцов.

(2) проведение экспериментов по синтезу аналогов природных соединений уранила из водных растворов при различных температурах с целью моделирования природных минералообразующих процессов и сравнительного исследования природных и синтетических соединений близкого состава и структуры.

(3) исследования устойчивости минералов и соединений шестивалентного урана с использованием экспериментальных (калориметрия, термогравиметрия и терморентгенография) и теоретических (топологическое описание структурных комплексов, теория сложности кристаллических структур и др.) методов.

Объекты и методы исследования. Объекты исследования: малоизученные уранил-сульфатные и уранил-селенитные минералы, отобранные из коллекций Минералогических музеев (Минералогический Музей им. А.Е. Ферсмана и коллекция радиоактивных минералов факультета гражданского и экологического строительства и наук о Земле Университета Нотр-Дам (США)) и частных коллекций (А.В. Касаткина, Я. Плашила), а

также аналоги минералов, полученные в результате синтетических экспериментов в лабораториях СПбГУ, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Университета Нотр-Дам (США).

Методы исследования:

1. Методы исследования структуры минералов и синтетических соединений: метод дифракции рентгеновских лучей на моно- и поликристаллах. Оборудование РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ (РЦ РДМИ): монокристалльные дифрактометры STOE IPDS II; Rigaku Oxford Diffraction Excalibur Eos, SuperNova Atlas и XtaLab HyPix-3000; Bruker Smart APEX II и APEX II DUO; Rigaku R-Axis Rapid; порошковые дифрактометры Rigaku Miniflex II и Rigaku Ultima IV.

2. Методы исследования состава и устойчивости минералов и синтетических соединений:

а) Инфракрасная спектроскопия. Оборудование РЦ РДМИ: ИК Фурье-спектрометр Bruker Vertex 70 с микроскопом Hyperion 2000.

б) Электронно-зондовый микроанализ. Оборудование Научного парка СПбГУ: сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S-3400N, ЭДС-анализатор OXFORD, ВДС-анализатор INCA; СЭМ Hitachi TM 3000, ЭДС-анализатор OXFORD.

в) Высокотемпературная рентгенография поликристаллов. Оборудование РЦ РДМИ: исследовательский комплекс с высокотемпературной приставкой Rigaku SHT-1500 на базе дифрактометра Rigaku Ultima IV.

г) ДСК и ТГА – для изучения термической устойчивости минералов и синтетических соединений в широком интервале температур. Оборудование РЦ РДМИ: дифференциальный сканирующий калориметр NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

д) Высокотемпературная оксидно-расплавная калориметрия. Оборудование Университета Нотр-Дам (США): энтальпии образования ряда синтетических сульфатов и селенатов уранила и нептунила были определены с использованием высокотемпературного калориметра Setaram AlexSYS 1000.

Научная новизна. В научной литературе во многом отсутствуют систематические исследования различных факторов, влияющих на структурное и химическое разнообразие природных и синтетических фаз шестивалентного урана, а также на их устойчивость и поведение при протекании природных и технологических процессов, рассмотренные в данной работе. К оригинальности работы можно также отнести как детальный анализ и тщательную обработку литературных данных, накопленных в различных научных

областях (минералогия, материаловедение, радиохимия), так и в использовании экспериментальных и теоретических методов и подходов, разработанных при непосредственном участии автора диссертации. Так, были разработаны оригинальные методы синтеза; впервые получены и исследованы кристаллические структуры 117 соединений U(VI), содержащими селен в различных степенях окисления и серу, а также уточнены структурные модели ещё 4 синтетических соединений; расшифрованы или уточнены структуры 4 природных фаз уранила; методом терморентгенографии исследованы структуры 6 актинид-содержащих соединений; предложены новые способы описания кристаллических структур.

Практическая значимость. Несмотря на довольно высокий интерес в последние годы к соединениям актинидов, в геохимии урана до сих пор многое остается неизвестным, поэтому полученные результаты будут способствовать расширению области знаний о геохимических процессах с участием токсичных и радиоактивных элементов, протекающих в природных условиях. Систематизация и обобщение литературных данных способствует приближению понимания процессов, протекающих в природных и технологических условиях и влияющих на образования и устойчивость кристаллических соединений урана природного и техногенного происхождения. Кристаллохимический анализ структурных комплексов с применением теоретических расчетов сложности кристаллических структур позволяет предложить направления эволюции минералообразования внутри отдельных групп минералов и вторичных минеральных фаз техногенного происхождения. Данные о способах организации комплексов в кристаллических структурах, полученные в результате исследований, могут быть использованы как в процессах промышленной утилизации обедненного урана, так и для создания новых матриц для консервации и захоронения радиоактивных отходов. Тема работы находится на стыке кристаллографии, радиохимии и материаловедения, поэтому результаты проведенных исследований будут использованы в таких лекционных и практических курсах, как «Кристаллохимия», «Радиохимия», «Рентгеноструктурный анализ» и др.

Защищаемые положения:

1. Кристаллохимический анализ природных и синтетических селенитов и сульфатов уранила указывает на то, что образование структур с плотными топологиями рёберного сочленения координационных полиэдров связано с повышенными

температурами ($> \sim 70$ °C), тогда как при комнатной температуре наблюдается образование топологий с вершинным типом полимеризации координационных полиэдров.

2. Вклад топологической сложности уранил-содержащих комплексов в общую информационную сложность кристаллической структуры для большинства природных сульфатов и селенитов уранила составляет не более 30%, тогда как основной вклад приходится на межслоевой/межцепочечный катионный комплекс (не менее 30%) и упаковку молекул H_2O (не менее 35%). Для синтетических соединений роль топологической сложности существенно возрастает (при среднем вкладе до 52%).
3. На основе экспериментальных данных показано, что в смешанных сульфат-селенатах уранила ионы Se^{6+} демонстрируют предпочтительное заселение тетраэдрических позиций с меньшей топологической связностью. В ряде случаев вхождение Se^{6+} приводит к возникновению новых структурных топологий и изменению общей структурной архитектуры (в частности, преобразованиям политипного характера).
4. В темплатированных органо-неорганических селенатах и сульфатах уранила общая архитектура структур, а также топологические и геометрические (симметричные) характеристики неорганического комплекса обусловлены конфигурацией системы водородных связей и балансом гидрофильных-гидрофобных взаимодействий.
5. Решающую роль в понижении размерности уранильных комплексов в кристаллических структурах синтетических и природных соединений с общей формулой $A_n(UO_2)_p(TO_4)_q(H_2O)_r$ (где A^+ = моновалентный катион; T^{6+} = S, Se, Cr, Mo; $n = 2(q - p)$), играют органические и неорганические катионы и молекулы воды, которые выступают в роли редуцирующих размерность агентов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы, в том числе результаты по изучению кристаллохимических особенностей природных и синтетических сульфатов, селенитов и селенатов уранила, докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: Федоровская сессия 2006 (Санкт-Петербург, 2006); Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006» (Дубна, 2006); XVI Международное совещание по кристаллохимии и рентгенографии минералов (Миасс, 2007); Международное совещание «Structural Chemistry of Actinide and Lanthanide Inorganic Compounds» (Пушкин, 2007); II Международная конференция

"Кристаллогенезис и минералогия" (Санкт-Петербург, 2007); Минералогические музеи (Санкт-Петербург, 2008); Третья Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2008); Федоровская сессия 2008 (Санкт-Петербург, 2008); Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Репино, 2009); Седьмая международная конференция по f-элементам (Кельн, 2009); Международная конференция «Clays, clay minerals, and layered materials» (Звенигород, 2009); 6-я Российская конференция «Радиохимия-2009» (Москва, 2009); III Российское совещание по органической минералогии (Сыктывкар, 2009); 20-я Генеральное совещание Международной Минералогической Ассоциации (Будапешт, 2010); Четвертая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2010); Федоровская сессия 2010 (Санкт-Петербург, 2010); VI национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2011); 17-я Международная конференция по рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011); Первая Европейская Минералогическая Конференция (Германия, Франкфурт, 2012); Пятая российская школа-конференция по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2012); Годичное собрание РМО и Федоровская сессия 2012 (Санкт-Петербург, 2012); Годичное собрание Геологического и Минералогического обществ Канады «GACMAC-2013» (Канада, Виннипег, 2013); 28-я конференция Европейской кристаллографической ассоциации (Великобритания, Уорик, 2013); 23-й конгресс и генеральная ассамблея международного союза кристаллографов (Канада, Монреаль, 2014); Шестая российская молодежная школа по радиохимии и радиохимическим технологиям (Озерск, 2014); Годичное собрание РМО и Федоровская сессия 2014 (Санкт-Петербург, 2014); 18-я Международная конференция по рентгенографии и спектроскопии минералов (Екатеринбург, 2014); 8-я Европейская конференция по минералогии и спектроскопии (Италия, Рим, 2015); XII Съезд Российского минералогического общества (Санкт-Петербург, 2015); VIII Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2016); Международная конференция «New minerals and mineralogy in the 21st century» (Чехия, Яхимов, 2016); Вторая Европейская Минералогическая Конференция (Италия, Римини, 2016); Федоровская сессия 2016 (Санкт-Петербург, 2016); Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, 2017); IX Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2018); XXII Совещание Международной Минералогической Ассоциации (Австралия, Мельбурн, 2018); 31-я конференция Европейской кристаллографической ассоциации (Испания, Овьедо, 2018); Международное совещание по химической кристаллографии и структурной биологии «Вторые Стручковские Чтения»

(Москва, 2018); 19-я Международная конференция по рентгенографии и спектроскопии минералов (Апатиты, 2019); Международная конференция «Минералогические музеи 2019» (Санкт-Петербург, 2019); V Российское совещание по органической минералогии (Пушино, 2019); IV Конференция и школа для молодых ученых Терморентгенография и Рентгенография Наноматериалов, ТРРН-4 (Санкт-Петербург, 2020); X Национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2021); Федоровская сессия 2021 (Санкт-Петербург, 2021).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 112 работ, в том числе 40 статей в реферируемых научных журналах (39 из их числа в журналах из списка Scopus и Web of Science) и 72 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа общим объёмом 224 страницы включает 80 рисунков, 40 таблиц, и список литературы из 295 работ отечественных и зарубежных авторов.

Благодарности. Диссертация выполнена на кафедре кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ при консультации со стороны доктора геол.-мин. наук, чл.-корр. РАН Сергея Владимировича Кривовичева, которому автор выражает искреннюю благодарность за помощь, ценные советы и поддержку на всех этапах проведения исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (РНФ) 18-17-00018; грантов Президента РФ для ведущих научных школ НШ-2526.2020.5, НШ-3079.2018.5, НШ-10005.2016.5, НШ-1583.2014.5; грантов Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-4810.2018.5, МК-6209.2016.5, МК-1737.2014.5; грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) 12-05-31344, 12-05-33097; Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга. Автор признателен за консультации и помощь в проведении экспериментов всем сотрудникам кафедры кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ и коллегам из ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Автор безмерно благодарен своим соседям по кабинетной самоизоляции Андрею Анатольевичу Золотареву и Сергею Николаевичу Бритвину за интересные и полезные дискуссии. Выполнение данной работы стало возможным при сотрудничестве с коллегами из университета Нотр-Дам (США) и особенно Питером Бернсом, Джинджер Сигмон и Дженнифер Шимановски, а также с сотрудником Института Физики Чешской академии наук Якубом Плашилом, которым автор выражает свою искреннюю благодарность. Автор

признателен за поддержку и советы доктору хим. наук, чл.-корр. РАН Ивану Гундаровичу Тананаеву. Особую признательность автор выражает Анатолию Витальевичу Касаткину за постановку в минеральный ряд с таким великими учёными, как М. Клапрот, Э. Ферми, Р. Оппенгеймер, Л. Мейтнер и др., и просто за очень приятное товарищество. Безусловную благодарность автор выражает Ольге Сергеевне Тюменцевой, Илье Викторовичу Корнякову, Вадиму Михайловичу Ковругину, без помощи которых публикация большей части результатов стала бы весьма затруднительной, если не невозможной. На разных этапах автору помогали Олег Сергеевич Грунский, Мария Георгиевна Кржижановская, Наталия Владимировна Платонова, Дарья Валерьевна Спиридонова, Михаил Николаевич Мурашко, Игорь Викторович Пеков, Никита Владимирович Чуканов, которым автор выражает искреннюю признательность. Особую благодарность за всестороннюю поддержку и понимание автор выражает своей семье: маме Горшениной Елене Владимировне, жене Изатулиной Алине Ростамовне и замечательным дочкам Марии, Катерине и Василисе.

Глава 1. Общие сведения о минералах и синтетических соединениях урана(VI)

1.1. Кристаллохимия U(VI)-содержащих соединений

Для атомов шестивалентного урана характерной особенностью является образование симметричных линейных комплексов $[O\equiv U\equiv O]^{2+}$ с длинами связей $U - O \approx 1.8 \text{ \AA}$, которые получили название уранил-ионов (Ur). Устойчивость Ur объясняется наличием прочной тройной связи между атомами U и O_{Ur} . Поскольку атомы U(VI) имеют электронную конфигурацию, предшествующую благородным газам, электроны, участвующие в образовании связей в уранил-ионе, предоставляются атомами O для заполнения вакантных $6d^1 7s^2 5f^3$ орбиталей. Две из этих связей образуются за счет двух непарных электронов U и двух непарных электронов O, тогда как третья связь образуется в результате обобществления неподеленной электронной пары O и свободной орбитали U (King, 2002).

В кристаллических структурах рассматриваемых минералов и синтетических соединений Ur координирован четырьмя, пятью или шестью дополнительными анионами, которые располагаются приблизительно в одной плоскости, перпендикулярной Ur , что ведет к образованию тетрагональных дипирамид $Ur\phi_4$, пентагональных дипирамид $Ur\phi_5$ или гексагональных дипирамид $Ur\phi_6$ (ϕ : O^{2-} , OH^- , H_2O) (Рис. 1.1).

П. К. Бернс и др. (Burns et al., 1997; Burns, 2005) рассчитали средние геометрические параметры координационных полиэдров уранила на основе данных по более чем 200 хорошо уточненным структурам ($R_1 \leq 0.07$). Валентность связи $U^{6+}-O_{Ur}$ составляет ~ 1.7 валентных единицы (в.е.), тогда как валентность связи $U^{6+}-O_{эkv}$ ($O_{эkv}$ – атом кислорода в экваториальной позиции) равна ~ 0.5 в.е. Таким образом, атомы O_{Ur} почти полностью валентно насыщены и сумма валентных усилий вполне соответствует требованиям, тогда как для валентного насыщения экваториальных анионов необходимо образование дополнительных химических связей. Как следствие, уранильные полиэдры обычно полимеризуются друг с другом и другими прочными полиэдрами только через экваториальные вершины и ребра, что приводит к преобладанию среди минералов и синтетических соединений уранила слоистых структур. Средние значения длин связей $U-O_{Ur} \sim 1.79 \text{ \AA}$ и $U-O_{eq} \sim 2.37 \text{ \AA}$ для комплексов $Ur\phi_5$ и $U-O_{Ur} \sim 1.78 \text{ \AA}$ и $U-O_{eq} \sim 2.46 \text{ \AA}$ для комплексов $Ur\phi_6$. Тогда как для комплексов $Ur\phi_4$ существует несколько вариантов. Чаще всего встречается тетрагонально-дипирамидальная координация с $U-O_{Ur} \sim 1.82 \text{ \AA}$ и $U-O_{eq}$

$\sim 2.26 \text{ \AA}$, но встречаются также правильная (или слегка искаженная) октаэдрическая координация с примерно равными связями $\text{U}-\text{O} \sim 2.1 \text{ \AA}$, а также инвертированные дипирамиды, которые состоят из тетраоксидного ядра с короткими связями $\sim 1.8 \text{ \AA}$ и, наоборот, удлиненными полярными контактами $\sim 2.3 \text{ \AA}$ (Wu et al., 2009; Unruh et al., 2010).

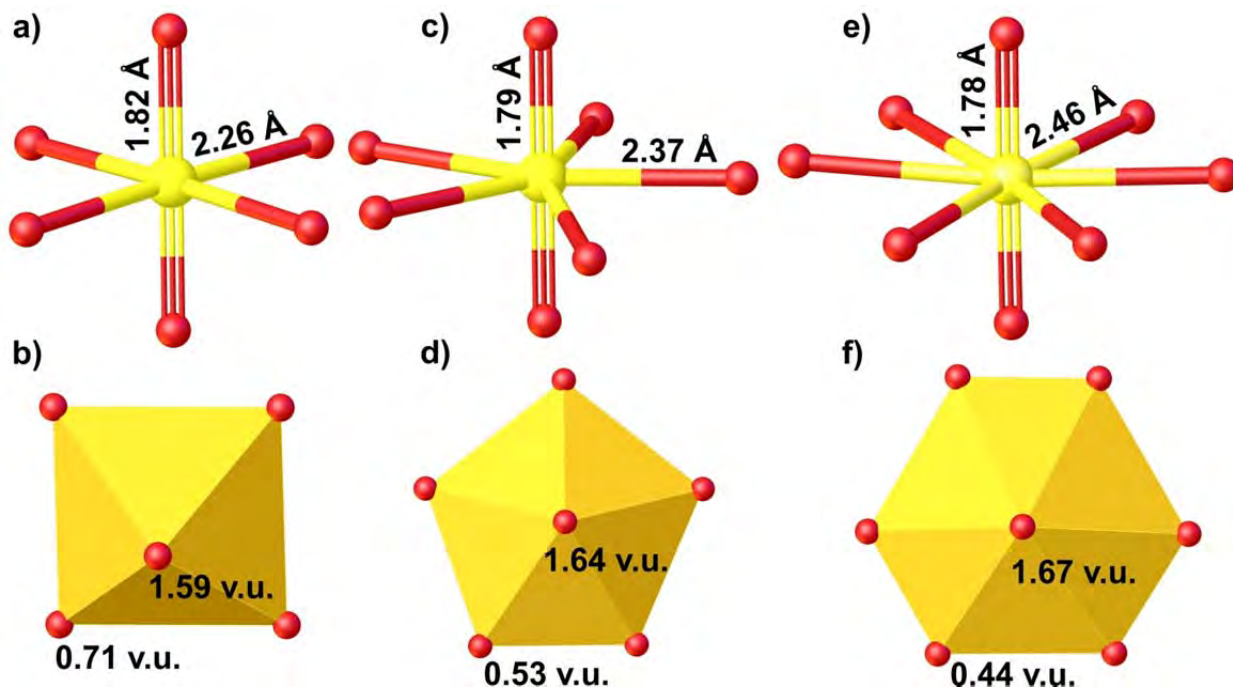


Рис. 1.1. Координационные полиэдры атомов урана в соединениях уранила в атомарном и полиэдрическом представлениях: тетрагональная дипирамида (a,b), пентагональная дипирамида (c,d) и гексагональная дипирамида (e,f).

В кристаллических структурах сульфатов и селенатов уранила атомы S^{6+} и Se^{6+} располагаются в центре тетраэдрических оксоанионов $[\text{T}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$. Тогда как в структурах селенитов уранила атомы Se^{4+} формируют тригональные пирамиды $[\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3]^{2-}$ с атомом Se, расположенном в апикальной вершине и имеющим неподеленную электронную пару, направленную в противоположную от треугольного основания из атомов O сторону. Средние значения длин связей $\text{S}^{\text{VI}}-\text{O} \sim 1.46$, $\text{Se}^{\text{VI}}-\text{O} \sim 1.64$ и $\text{S}^{\text{IV}}-\text{O} \sim 1.69 \text{ \AA}$.

В структурах соединений уранила с неорганическими катионами, связь уранил-содержащих комплексов в трехмерную постройку обеспечивается за счет одновалентных катионов (K^+ , Na^+ , Cs^+ и др.), для которых координация осуществляется главным образом за счет концевых атомов кислорода тетраэдров $[\text{TO}_4]^{2-}$ и атомов кислорода уранил-ионов, и октаэдрически координированных двухвалентных катионов ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{MO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$,

и др.) (Гуржий и Кривовичев, 2008; Gurzhiy et al., 2009, 2011, 2012a, 2014a, 2016a, 2017b, 2019b, 2020a; Kornyaikov et al., 2020, 2021; Tyumentseva et al., 2019).

В структурах синтетических соединений уранила, темплатированных органическими молекулами, связь органических и неорганических субструктурных элементов обеспечивается преимущественно за счет водородных взаимодействий (Gurzhiy et al., 2010, 2012b, 2015a, 2017a, 2018a, 2018b; Kovrugin et al., 2012a; Krivovichev et al., 2010, 2011; Nazarchuk et al., 2018a), причем подобное довольно слабое электростатическое взаимодействие может приводить к существенному понижению симметрии структуры в целом, вследствие отклонения мостиковых атомов кислорода от «идеальных» (с точки зрения симметрии) позиций (Gurzhiy et al., 2014c, 2019c). Стоит также отметить обнаружение нового класса органо-неорганических соединений уранила с электронейтральными молекулами краун-эфира, в структурах которых отрицательный заряд уранил-селенатных комплексов компенсируется ионами оксония (Gurzhiy et al., 2014b, 2015b, 2016a).

1.2. Принципы описания структур U(VI)-содержащих соединений

Составление иерархических классификаций кристаллических структур минералов впервые было предложено В.Л. Брэггом (Bragg, 1930) на основании полимеризации кремнекислородных тетраэдров силикатов. Позднее эта схема была дополнена для классифицирования кристаллических структур на основании полимеризации любых тетраэдрических комплексов (Zoltai, 1960; Liebau, 1985). Далее, Ф. Хауторн предложил строить классификацию минералов на основе полимеризации полиэдров высокозарядных катионов (Hawthorne, 1983, 1985), - подход известный еще с работ В.Л. Брэгга. Эта идея была использована Ф. Хауторном для построения классификации минералов, кристаллические структуры которых основаны на тетраэдрически и октаэдрически координированных катионах (Hawthorne, 1990). Необходимо отметить, что подобные принципы были предложены еще раньше П.Н. Сандомирским и Н.В. Беловым в разработке кристаллохимии минералов со смешанными анионными радикалами (Сандомирский и Белов, 1984).

На основании вышеизложенных идей П. Бернс и др. (Burns et.al., 1996) предложили иерархическую схему структурной систематики минералов и неорганических соединений уранила, основанную на выделении в их структурах комплексов с высокими валентностями связей внутри координационных полиэдров (включая полиэдры урана). Авторами классификации был проведен анализ кристаллических структур 180 минералов и синтетических соединений (известных к моменту написания статьи), позднее (Burns, 2005; Lussier et al, 2016), эти данные были дополнены до 727 представителей. Большинство из рассмотренных соединений обладают слоистыми структурами. Также были выделены осровные, цепочечные, каркасные, а также структуры, состоящие из изолированных кластеров.

Структуры минералов и соединений шестивалентного урана удобно разделить на плотные и разреженные. Критерием такого подразделения можно выбрать способ объединения координационных полиэдров. Будем считать плотными структуры, в которых превалирует объединение координационных полиэдров по ребрам, а разреженными – те, в которых полиэдры объединяются главным образом по вершинам.

Для плотных структур наиболее удобным методом описания является теория анионных топологий, тогда как для разреженных – теория графического описания, основанная на использовании графов.

Плотные слоистые структуры являются преобладающими среди минералов уранила. Полиэдрические слои могут содержать как только уранильные полиэдры, так и быть образованными объединением полиэдров уранила с другими полиэдрами высоковалентных катионов (например, уранил-силикатные слои в структуре уранофана или уранил-фосфатные слои в структуре отенита). Для удобства систематики катионы с низкой валентностью (такие как К, Са и Н), а также связи, которые они образуют, исключаются из рассмотрения. Эта процедура проводится с целью уменьшения сложности структур и возможности их сравнения между собой. Но это не означает, что связи, образованные такими катионами, являются маловажными. Анионная топология строится следующим образом (Burns et. al., 1996):

- 1) Все анионы, которые не образуют связей, по крайней мере, с двумя катионами в слое и не являются экваториальными анионами для дипирамиды или пирамиды в слое, исключаются из рассмотрения.
- 2) Катионы и все связи, которые они образуют, исключаются из рассмотрения; таким образом, остается несвязанный набор анионов.
- 3) Анионы, которые могут рассматриваться как составляющие одного координационного полиэдра, соединяются отрезками.
- 4) Анионы исключаются из рассмотрения; таким образом, образуется некоторая серия линий, которая и называется анионной топологией.

Анионная топология является периодическим разбиением плоскости на выпуклые многоугольники, к которому применим математический аппарат теории разбиений плоскости. Понятие анионной топологии слоя обладает тем преимуществом, что позволяет сравнивать слои различных структур, на первый взгляд не похожих, которые на самом деле имеют слои с одной и той же анионной топологией.

Разреженные структуры удобнее рассматривать с точки зрения теории графов (Krivovichev, 2004). Графическое представление структурного комплекса, состоящего из нескольких типов координационных полиэдров, состоит в сопоставлении катионам вершин определенного цвета. При построении графа для соединений уранила полиэдры UO_n ($n = 5, 6, 7$) обозначаются черными вершинами, а координационные полиэдры TO_4 и TO_3 – белыми. Две вершины связываются ребром (отрезком) в том случае, если соответствующие полиэдры имеют общий атом кислорода. Таким образом, каждому комплексу можно сопоставить черно-белый граф, который является весьма эффективным для выявления таких особенностей стереохимии комплексных анионов, как структурный (топологический) и геометрический изомеризм (Krivovichev, 2008).

Для оценки влияния различных кристаллохимических факторов на симметрию и структурную архитектуру природных и синтетических соединений уранила применялся расчет сложности кристаллических структур, а также анализ структурной и топологической сложности, с использованием методов на основе теории информации (Krivovichev, 2012, 2013a, 2014, 2015, 2016). Структурная сложность может быть количественно оценена, как количество Шэнноновской информации, приходящейся на атом (I_G) и на элементарную ячейку ($I_{G,total}$). Количество информации зависит от симметрии и количества различных атомных позиций в элементарной ячейке кристаллической структуры. Расчет включает использование следующих уравнений:

$$I_G = -\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (\text{бит/атом}) \quad (1),$$

$$I_{G,total} = -v I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (\text{бит/ячейку}) \quad (2),$$

где k – количество различных кристаллографических орбит (независимых позиций) в структуре, а p_i – вероятность случайного выбора для атома i -й кристаллографической позиции, что соответствует:

$$p_i = m_i / v \quad (3),$$

где m_i – кратность кристаллографической орбиты (то есть число атомов конкретной позиции Уайкова в приведенной элементарной ячейке), а v – общее число атомов в приведенной элементарной ячейке.

Достоверное сравнение параметров структурной сложности возможно только для соединений с одинаковым или очень близким химическим составом (например, полиморфные модификации), тогда как изменения в степени гидратации, природе межслоевых комплексов, размере и форме органических молекул могут существенно повлиять на общую сложность. В связи с этим, параметры структурной сложности были также рассчитаны для различных субструктурных блоков (U-содержащие комплексы, межслоевые блоки, системы водородных связей) для анализа их вклада в сложность всей структуры. Подобный подход, получивший название «информационных лестниц» (Krivovichev, 2018), 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. Параметры структурной сложности для всей структуры рассчитывали с использованием программы *ToposPro* (Blatov et al., 2014).

Стоит отметить, что все расчеты для уже известных кристаллических структур были основаны на оригинальных cif-файлах из структурных баз данных и соответствующих публикаций. Кроме того, позиции всех атомов H (если эти

отсутствовали в исходных cif-файлах) были назначены вручную с учетом распределения системы Н-связей по схеме $D - H \cdots A$ (где D и A = атомы О), которая включает традиционные диапазоны длин связей и углов.

1.3. Экспериментальные исследования U(VI)-содержащих соединений

Основным методом исследования малоизученных уранил-содержащих минералов и синтетических соединений, впервые полученных в рамках данной работы, можно считать метод рентгеновской дифракции на моно- и поликристаллических образцах.

Подходящие для рентгеноструктурного анализа монокристаллы отбирали под микроскопом, наклеивали на стеклянные волоски или крепили на криопетлях и помещали для сбора дифракционных данных на один из перечисленных в главе «Введение» монокристалльных дифрактометров. Съемки проводили как при комнатной температуре, так и с охлаждением до 100 К.

Для кристаллов, исследованных на дифрактометрах Rigaku Oxford Diffraction, данные были проинтегрированы с поправками на фон, Лоренца, и поляризационные эффекты в программных комплексах *CrysAlisPro* (*CrysAlisPro*, 2013-2020). Поправку на поглощение вводили в *CrysAlisPro* с учетом формы кристалла или эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK.

Для кристаллов, исследованных на дифрактометрах Bruker, данные были проинтегрированы с поправками на фон, Лоренца, и поляризационные эффекты с помощью эмпирической сферической модели в программах Bruker *APEX2* и *XPREP* (Bruker, 2009a). Поправку на поглощение вводили в программе *SADABS* (Sheldrick, 2013).

Структуры решали прямыми методами в программах *SHELXS* (Sheldrick, 2008) и *SIR92* (Altomare et al., 1993) или при помощи алгоритма двойного пространства в программах *SHELXT* (Sheldrick, 2015a) и *Superflip* (Palatinus and Chapuis, 2007). Уточнение проводили с использованием программы *SHELXL* (Sheldrick, 2015b) встроенной в комплекс *WinGX* (Farrugia, 1999, 2012) или *OLEX2* (Dolomanov et al., 2009).

Позиции атомов водорода молекул H₂O и OH групп локализовывали на картах разностных синтезов Фурье и уточняли с ограничениями тепловых параметров ($U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$) и длин связей (0.9 Å). Позиции атомов водорода органических молекул рассчитывали по алгоритмам, заложенным в программном комплексе *SHELX*, где $U_{iso}(H)$ установлено как $1.5U_{eq}(C)$ и C–H 0.96 Å для групп CH₃, $U_{iso}(H)$ установлено как $1.2U_{eq}(C)$ и C–H 0.97 Å для групп CH₂, $U_{iso}(H)$ установлено как $1.2U_{eq}(C)$ и C–H 0.93 Å для групп CH циклических фрагментов, $U_{iso}(H)$ установлено как $1.2U_{eq}(C)$ и C–H 0.98 Å для третичных групп CH, $U_{iso}(H)$ установлено как $1.2U_{eq}(N)$ и N–H 0.86 Å для групп NH и NH₂, $U_{iso}(H)$ установлено как $1.2U_{eq}(N)$ и N–H 0.89 Å для групп NH₃.

Терморентгенографические исследования поликристаллических образцов проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$ или $\text{CoK}\alpha$; 40 kV / 30 mA; геометрия Брэгга-Брентано; позиционно-чувствительный детектор D-Tech Ultra), оснащенного термоприставкой Rigaku SHT-1500. Образцы готовили на платиновой подложке из спиртовой суспензии и исследовали в диапазоне температур 30–900 °C с шагом 5–20 °C при средней скорости нагревания 2 °C/мин, интервал углов дифракции 5–70 °2 θ , скорость съемки 2–5 °2 θ /мин. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2 (версия 2016). Параметры элементарных ячеек уточняли методом Паули в программном комплексе *TOPAS* 4.2 (Bruker, 2009b). Коэффициенты тензора термического расширения рассчитывали в программе *TEV* (Langreiter and Kahlenberg, 2015).

Глава 2. Кристаллохимия и структурная сложность природных сульфатов уранила, селенитов уранила и их синтетических аналогов

2.1. Структурная сложность уранил-сульфатных минералов

Образующиеся в природе сульфаты уранила, являются важными фазами как с минералогической, так и с экологической точек зрения (Gurzhiy and Plášil, 2019). Скопления уранил-сульфатных минералов в окисленных частях урановых месторождений распространены по всему миру. Они образуются в процессе окисления-гидратации при выветривании первичных урановых минералов, в основном уранинита, которые взаимодействуют с кислотными растворами, образующимися при разложении сульфидов, таких как пирит или халькопирит (Finch and Murakami, 1999; Krivovichev and Plášil, 2013; Plášil, 2014). Изменение урановых руд при низких значениях pH приводит к образованию мобильных кислотных растворов, содержащих растворенные UO_2^{2+} в форме водных UO_2-SO_4 комплексов, которые оказывают значительное воздействие на окружающую среду, в частности, вокруг старых участков добычи (Fernandes et al., 1995; Brugger et al., 2003; Johnson, 2003; Johnson & Hallberg, 2005). Сульфаты уранила демонстрируют большое структурное разнообразие, обусловленное комбинаторными и топологическими возможностями связывания основных структурных элементов: координационных полиэдров урана и сульфатных тетраэдров, что приводит к наличию большого количества топологических и геометрических изомеров.

В случае природных сульфатов уранила, атомы U^{6+} имеют исключительно пентагональнодипирамидальную координацию $Ur\phi_5$ (где $\phi = O^{2-}, OH^-, H_2O$). Атомы серы располагаются в центре тетраэдров SO_4 и связывание U^{6+} - и S^{6+} -центрированных полиэдров в основном осуществляется через общие вершины (только лишь за некоторыми редкими исключениями, обсуждаемыми далее по тексту). Полимеризация координационных полиэдров приводит к преимущественному образованию цепочечных (10) или слоистых (22) структур, которые значительно преобладают над структурами, основанными на островных группировках (5). В начале 2019 года были известны 38 природных сульфатов уранила с точно определенными кристаллическими структурами. Их обзор и основные структурные и кристаллохимические характеристики приведены в Таблице 2.1, а также показаны на Рис. 2.1.

Параметры сложности кристаллических структур U-содержащих комплексов в структурах уранил-сульфатных минералов, рассчитанные с использованием методов на

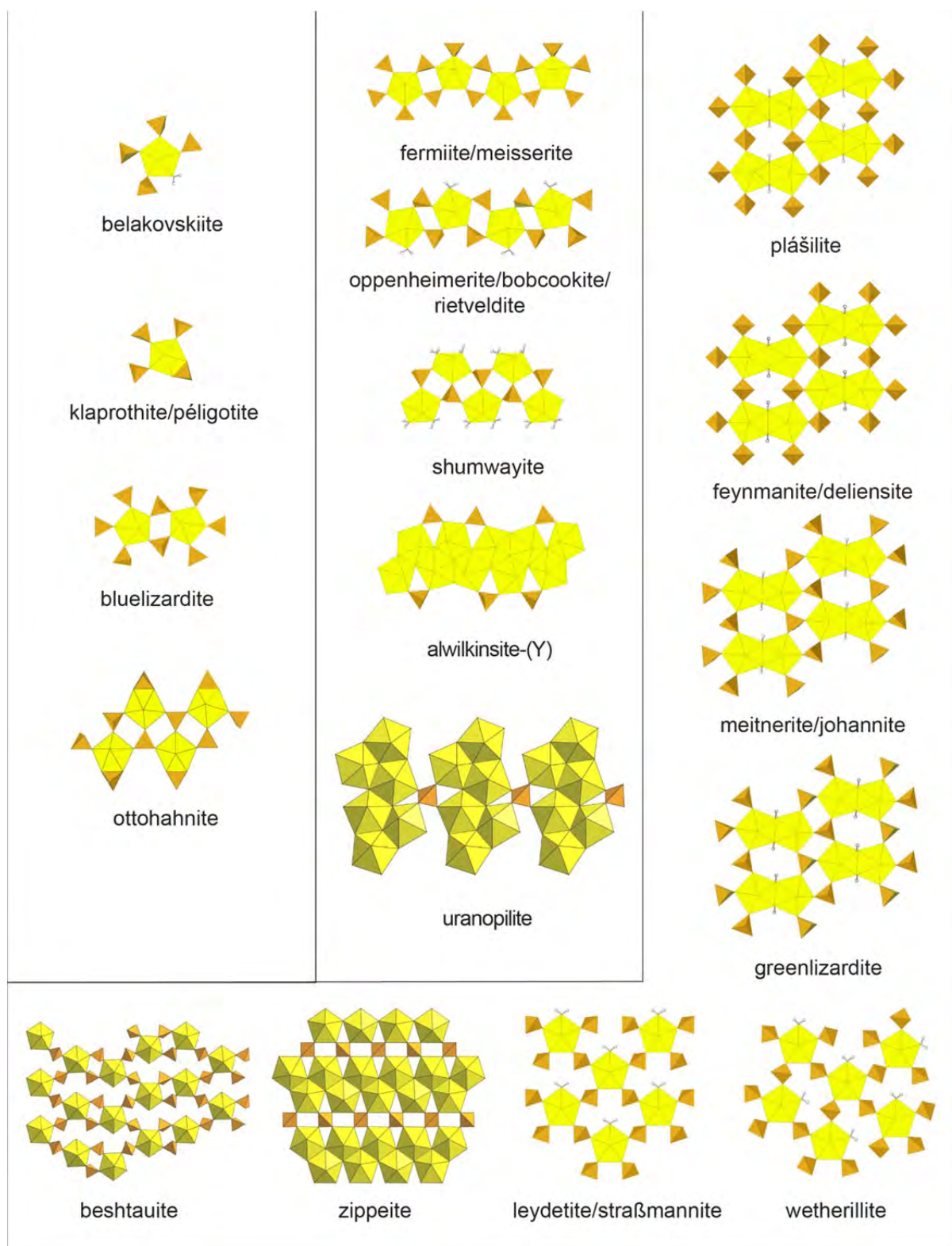


Рисунок 2.1. Разнообразие U-содержащих комплексов в структурах природных сульфатов уранила. Координационные полиэдры UO_7 показаны желтым цветом, SO_4 – оранжевым, атомы H – темно-серым цветом в шаро-стержневой модели.

Таблица 2.1. Перечень уранил-сульфатных минералов.

Стр. тип	Минерал	Формула	Пр. гр.	Ссылка	
Островные	белаковскиит	$\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2014)	
	блюлизардит	$\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>C2/c</i>	Plášil et al. (2014a)	
	клапротит	$\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P2_1/c</i>	Kampf et al. (2017b)	
	оттоганнит	$\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{8.5}$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2017b)	
	пелиготит	$\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2017b)	
Цепочки	адольфпатераит	$\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$	<i>P2_1/c</i>	Plášil et al. (2012a)	
	алуилкинсит-(Y)	$\text{Y}[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_2\text{O}(\text{OH})_3](\text{H}_2\text{O})_{14}$	<i>P2_12_12_1</i>	Kampf et al. (2017c)	
	бобкуит	$\text{NaAl}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2015a)	
	фермиит	$\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3$	<i>Pmn2_1</i>	Kampf et al. (2015b)	
	мейссерит	$\text{Na}_5(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$	<i>P</i> -1	Plášil et al. (2013b)	
	оппенгеймерит	$\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2015b)	
	шамвейт	$[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})$	<i>P2_1/c</i>	Kampf et al. (2017a)	
	сворностит	$\text{K}_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_8$	<i>Pmn2_1</i>	Plášil et al. (2015a)	
	уранопилит	$(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{14}$	<i>P</i> -1	Burns (2001)	
	уэтериллит	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$	<i>P2_1/c</i>	Kampf et al. (2015a)	
	Слои	аммониоматезиусит	$(\text{NH}_4)_5(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_4(\text{VO}_5)(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P4/n</i>	Kampf et al. (2019a)
		аммониоциппеит	$(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})$	<i>Ccmb</i>	Kampf et al. (2018a)
бештауит		$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>P2_1/c</i>	Pekov et al. (2014)	
делиенсит		$\text{Fe}[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_7$	<i>Pnn2</i>	Plášil et al. (2012b)	
фейнманнит		$\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{3.5}$	<i>P2/n</i>	Kampf et al. (2019b)	
гешиберит		$\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>Pna2_1</i>	Plášil et al. (2015b)	
гринлизардит		$(\text{NH}_4)\text{Na}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2018c)	
иоганнит		$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$	<i>P</i> -1	Mereiter (1982)	
лейдетит		$\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$	<i>C2/c</i>	Plášil et al. (2013a)	
магнезиолейдетит		$\text{Mg}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$	<i>C2/c</i>	Kampf et al. (2019c)	
марешотит		$\text{Mg}_3[(\text{UO}_2)_4\text{O}_3(\text{OH})(\text{SO}_4)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_{28}$	<i>P</i> -1	Plášil & Škoda (2015)	
матезиусит		$\text{K}_5(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_4(\text{VO}_5)(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P4/n</i>	Plášil et al. (2014b)	
мейтнерит		$(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2018b)	

магнезиоциппеит	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$	<i>C2/m</i>	Plášil et al. (2013c)
натроциппеит	$\text{Na}_5[(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)_4\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{H}_2\text{O})_{12}$	<i>P2₁/n</i>	Burns et al. (2003)
плашилит	$\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>P2₁/c</i>	Kampf et al. (2015c)
плавноит	$\text{K}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$	<i>C2/c</i>	Plášil et al. (2017)
псевдоиоганнит	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{12}$	<i>P-1</i>	Plášil et al. (2012c)
рабежакит	$\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_8$	<i>P-1</i>	Plášil et al. (2014c)
ритвельдит	$\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$	<i>Pmn2₁</i>	Kampf et al. (2017d)
сейкорайт-(Y)	$\text{Y}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_8\text{O}_7(\text{OH})(\text{SO}_4)_4](\text{H}_2\text{O})_{24}$	<i>P-1</i>	Plášil et al. (2011a)
штрассманит	$\text{Al}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{16}$	<i>C2/c</i>	Kampf et al. (2019c)
циппеит	$\text{K}_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_4$	<i>C2/m</i>	Plášil et al. (2011b)

основе теории информации, представлены в Таблице 2.2. Расчеты были произведены в несколько этапов. Сначала была проанализирована сложность структурных комплексов с учетом их реальной слоевой или стержневой симметрии (LG и RG соответственно). Во-вторых, была рассчитана топологическая сложность (по максимальной группе симметрии). Параметры сложности для кристаллических структур минералов приведены в Таблице 2.2 для сравнения.

Расчет параметров сложности был проведен для 38 уранил-сульфатных минералов с хорошо уточненной кристаллической структурой. Наиболее частое значение сложности всей кристаллической структуры (включая атомы водорода) составляет от 500 до 600 бит/ячейку (в среднем 629.49 бит/ячейку, а медиана 485.84 бит/ячейку). Распределение значений сложности является асимметричным, демонстрируя положительный уклон (= 2.431) (Рис. 2.2). Большинство структур уранил-сульфатных минералов по сложности следует относить к «средним» (100–500 бит/ячейку) или «сложным» (<1000 бит/ячейку). Тем не менее, из этой тенденции есть три исключения: алуилкинсит-(Y) (Kampf et al., 2017c), сейкорайт-(Y) (Plášil et al., 2011a) и натроциппеит (Burns et al., 2003), структуры которых являются «очень сложными» (> 1000 бит/ячейку) (Таблица 2.2). Структуры этих минералов сильно гидратированы, либо содержат высоко-зарядные катионы металлов (Y^{3+} и REE^{3+}), либо большее количество катионов металлов в межслоевом пространстве (например, в структуре натроциппеита содержится 5 атомов Na и 8 – U, в то время как магнезиоциппеите содержится 1 атом Mg и 2 – U). Далее приводится более подробное рассмотрение топологической и структурной сложности кристаллических структур минералов.

Топологическая и структурная сложность уранил-сульфатных минералов

Кристаллические структуры белаковскиита, блюелизардита, клапротита, пелиготита и оттоганита основаны на островных уранил-сульфатных комплексах (Рис. 2.3a-d). Уран-содержащий структурный комплекс в белаковскиите содержит: один U, четыре S, два уранильных O, шестнадцать сульфатных O, один O и два H молекулы H_2O , и все с кратностью 1 (принимая во внимание его структурную симметрию $p1$). Всего в структуре содержится 26 орбит с кратностью 1 (26 атомов). Параметры структурной сложности уранил-сульфатного комплекса в структуре белаковскиита равны $I_G = 4.700$ бит/атом, $I_{G,total} = 122.211$ бит/ячейку. Чтобы рассчитать параметры топологической сложности для этой же структурной единицы, необходимо учитывать ее максимальную симметрию. Максимальная симметрия данной топологии соответствует группе $pm2$

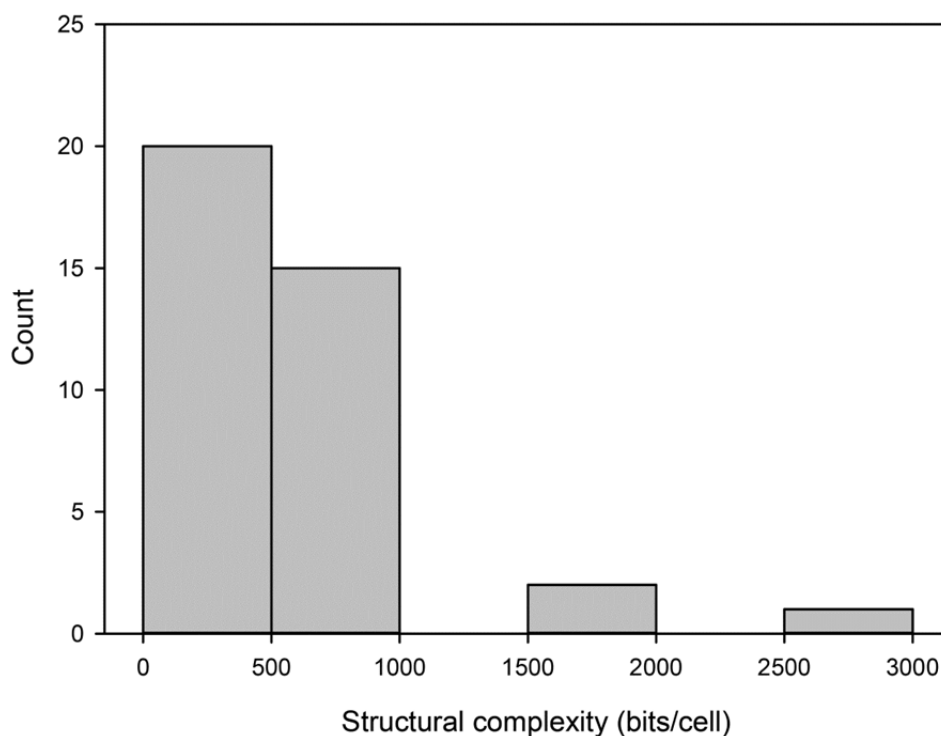


Рисунок 2.2. Гистограмма, показывающая распределение значений структурной сложности для 38 природных сульфатов уранила.

(Рис. 2.3а), т.е. она выше реальной симметрии. Такая симметрия будет реализована, если сульфатные тетраэдры будут иметь зеркальное расположение относительно плоскости, проходящей через молекулу H_2O и Ur , и если два несвязных атома O сульфатных тетраэдров будут расположены один над другим вдоль направления c , таким образом, зеркальная плоскость пройдет через экваториальные плоскости уранильных дипирамид. В таком случае, v (количество атомов) равно 26, но распределение орбит изменится: одна орбита U с кратностью 1; одна орбита S с кратностью 4; одна орбита O_{Ur} с кратностью 2; шесть орбит O_S с кратностями 2, 2, 2, 2, 4, 4; одна орбита $O_{\text{H}_2\text{O}}$ с кратностью 1; одна орбита H с кратностью 2. Таким образом, всего имеется 2 орбиты с кратностью 1, 6 орбит с кратностью 2 и 3 орбиты с кратностью 4. уранил-сульфатного комплекса в структуре белаковскиита равны: $I_G = 3.470$ бит/атом, $I_{G,\text{total}} = 90.211$ бит/ячейку. Следовательно, структурная информация, содержащаяся в уранил-сульфатных комплексах в структуре белаковскиита выше, чем топологическая информация, с коэффициентом ~ 1.35 . Топологическая симметрия островных уранил-сульфатных комплексов в структуре блюлизардита также описывается группой $pm2$ (Рис. 2.3b), и структурная информация выше, чем топологическая информация, с коэффициентом ~ 1.15 . Островные уранил-сульфатные комплексы в структурах клапротита и пелиготита имеют довольно низкую топологическую симметрию pm (Рис. 2.3c) из-за наличия трех несвязных вершин у

Таблица 2.2. Параметры сложности кристаллических структур уранил-сульфатных минералов.

Минерал	Пр. гр.	Структурная сложность US комплекса				Топологическая сложность US комплекса				Параметры сложности кристаллической структуры		
		LG или RG	ν	I_G	$I_{G,total}$	LG или RG	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$
<i>Циппеитовая топология</i>												
аммониоциппеит	<i>Ccmb</i>	<i>pbab</i>	52	2.777	144.423	<i>pbab</i>	52	2.777	144.423	104	4.085	424.846
магнезиоциппеит	<i>C2/m</i>	<i>p2/a</i>	52	3.700	192.423	<i>p2/a</i>	26	2.777	72.211	98	4.839	474.242
плавноит	<i>C2/c</i>	<i>p2/n</i>	52	3.700	192.423					104	4.777	496.846
псевдоиоганнит	<i>P-1</i>	<i>p-1</i>	26	3.700	96.211					69	5.123	353.488
рабежакит	<i>P-1</i>	<i>p-1</i>	26	3.700	96.211					55	4.800	263.975
марешотит	<i>P-1</i>	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764	141	6.161	868.677
натроциппеит	<i>P2₁/n</i>	<i>pn</i>	110	5.781	635.950	<i>pn</i>	110	5.781	635.950	384	6.585	2528.626
сейкорайт-(Y)	<i>P-1</i>	<i>p-1</i>	106	5.728	607.160	<i>p-1</i>	106	5.728	607.160	264	7.044	1859.720
циппеит	<i>C2/m</i>	<i>p2/a</i>	30	2.974	89.207	<i>p2/a</i>	30	2.974	89.207	44	3.732	164.215
<i>Лейдетитовая топология</i>												
гешиберит	<i>Pna2₁</i>	<i>pn</i>	32	4.000	128.000	<i>c2mm</i>	16	2.875	46.000	84	4.392	368.955
лейдетит	<i>C2/c</i>	<i>c2</i>	32	3.125	100.000					94	4.618	434.131
магнезиолейдетит	<i>C2/c</i>	<i>c2</i>	32	3.125	100.000					94	4.618	434.131
штрассманит	<i>C2/c</i>	<i>c2</i>	32	3.125	100.000					130	5.069	658.908

уэтериллит	$P2_1/c$	pc	32	4.000	128.000	$p2_1am$	32	3.500	112.000	166	5.387	894.257
<i>Фосфуранилитовая топология</i>												
делиенсит	$Pnn2$	pn	40	4.322	172.877	$pmmn$	40	3.122	124.877	168	5.392	905.909
фейнманнит	$P2/n$	$p2/n$	40	3.322	132.877					88	4.505	396.430
гринлизардит	$P1$	$p1$	20	4.322	86.439	$cmn2$	20	3.122	62.439	76	6.248	474.842
иоганнит	$P-1$	$p-1$	20	3.322	66.439	$c2/m$	20	3.122	62.439	45	4.514	203.133
мейтнерит	$P-1$	$p-1$	20	3.322	66.439					42	4.392	184.477
плашилит	$P2_1/c$	$p-1$	20	3.322	66.439					68	4.087	277.947
<i>Матезиуситовая топология</i>												
аммониоматезиусит	$P4/n$	$p4/n$	76	3.353	254.842	$p4/n$	76	3.353	254.842	150	4.309	646.323
матезиусит	$P4/n$	$p4/n$	76	3.353	254.842	$p4/n$	76	3.353	254.842	110	3.890	427.950
<i>Островные комплексы</i>												
белаковскийит	$P-1$	$p1$	26	4.700	122.211	$pmm2$	26	3.470	90.211	91	5.519	502.209
блюлизардит	$C2/c$	$p2$	46	4.524	208.084	$pmm2$	46	3.915	180.084	148	5.236	774.999
клапротит	$P2_1/c$	$p1$	23	4.524	104.042	pt	23	3.915	90.042	164	5.382	882.639
пелиготит	$P-1$	$p1$	23	4.524	104.042					82	5.382	441.319
оттоганнит	$P-1$	$p-1$	62	4.954	307.160	$p-1$	62	4.954	307.160	126	6.000	768.000
<i>Разреженные цепочечные</i>												

<i>комплексы</i>												
адольфпатераит	$P2_1/c$	$\sqrt{2}_1$	26	3.700	96.211	$\sqrt{mc}2_1$	26	3.085	80.211	56	3.807	213.212
фермиит	$Pmn2_1$	\sqrt{m}	36	4.503	162.117	$\sqrt{a}2_1/m$ or $\sqrt{a}ma2$	36	3.503	126.117	124	5.212	646.320
мейссерит	$P-1$	$\sqrt{-1}$	36	4.170	150.117					64	5.031	322.000
бобкуит	$P-1$	$\sqrt{-1}$	32	4.000	128.000	$\sqrt{a}mam$	32	2.875	92.000	82	5.382	441.319
оппенгеймерит	$P-1$	$\sqrt{-1}$	32	4.000	128.000					48	4.585	220.078
ритвельдит	$Pmn2_1$	$\sqrt{2}_1$	32	4.000	128.000					116	5.065	587.526
сворностит	$Pmn2_1$	$\sqrt{2}_1$	32	4.000	128.000					106	4.898	519.160
шамвеит	$P2_1/c$	\sqrt{a}	28	3.807	106.606	$\sqrt{a}ma2$	28	3.236	90.606	124	4.954	614.320
<i>Плотные цепочечные комплексы</i>												
алуилкинсит-(Y)	$P2_12_12_1$	$\sqrt{2}_1$	52	4.700	244.423	$\sqrt{a}mam$	52	3.547	184.423	276	6.109	1685.953
уранопилит	$P-1$	$\sqrt{1}$	55	5.781	317.975	$\sqrt{a}112$	55	4.800	263.975	158	6.304	995.997
<i>Разреженные слоистые комплексы</i>												
бештаут	$P2_1/c$	$p2_1/a$	64	4.000	256.000	$pbam$	64	3.500	224.000	116	4.858	563.526

сульфатных тетраэдров, занимающих *trans*-положение относительно реберно-связного тетраэдра, таким образом, через них невозможно провести две зеркальные плоскости. Самый крупный островной комплекс среди уранил-сульфатных минералов наблюдается в структуре оттоганнита (Рис. 2.3d). Благодаря наличию двух трехсвязных сульфатных тетраэдров возможны два геометрических изомера. В том случае, когда четвертые несвязные вершины тетраэдров будут ориентированы *вверх* и *вниз* относительно экваториальных плоскостей полиэдров уранила, как это имеет место в структуре оттоганнита, топологическая симметрия будет соответствовать группе $p-1$. Если обе вершины будут ориентированы в одном направлении (только *вверх* или только *вниз*), топологическая симметрия будет соответствовать группе $p2$, что фактически не повлияет на параметры сложности, поскольку число орбит и их кратность 2 будут одинаковыми в обоих случаях.

Симметрия бесконечных цепочек рассматривается в терминах теории стержневых групп (RG). Структурная симметрия стержневых групп для всех 10 минералов, структуры которых основаны на разреженных (структурные типы адольфпатераита, фермиита, бобкукита и шамвеита) и плотных (алуилкинсит-(Y), уранопилит) одномерных уранил-сульфатных комплексах, довольно низкая и варьирует от $\not{1}$ to \not{m} (Рис. 2.3e-j). В то же время, наличие одно- и двухсвязных сульфатных тетраэдров позволяет получить значительно более высокую ромбическую топологическую симметрию. Интересно, что максимальная симметрия для топологически достаточно схожих цепочек в структурах фермиита ($\not{a}ma2$, Рис. 2.3h) и бобкукита ($\not{a}mat$, Рис. 2.3i), в которых молекула воды замещается односвязным сульфатным тетраэдром, отличается тем, что во втором случае невозможно иметь более двух плоскостей, проходящих через три несвязные тетраэдрические вершины. Стоит также отметить, что наименьшая топологическая симметрия среди одномерных комплексов имеет цепочка в структуре уранопилита ($\not{a}112$, Рис. 2.3f).

Кристаллические структуры гешиберита, лейдетита, магнизолейдетита, штрассманита и уэтериллита основаны на уранил сульфатных слоях $[(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ одной топологии (Рис. 2.4a,b). Будучи двухсвязными, все сульфатные тетраэдры могут вращаться вокруг этого ребра, что приводит к различным возможным ориентировкам и, следовательно, к проявлению различных слоевых групп симметрии (LG). Но все случаи в итоге сводятся к максимальной LG $c2mt$. На рисунке 2.4a показана реальная pn симметрия уранил-сульфатного слоя в структуре гешиберита. Всего 16 орбит с

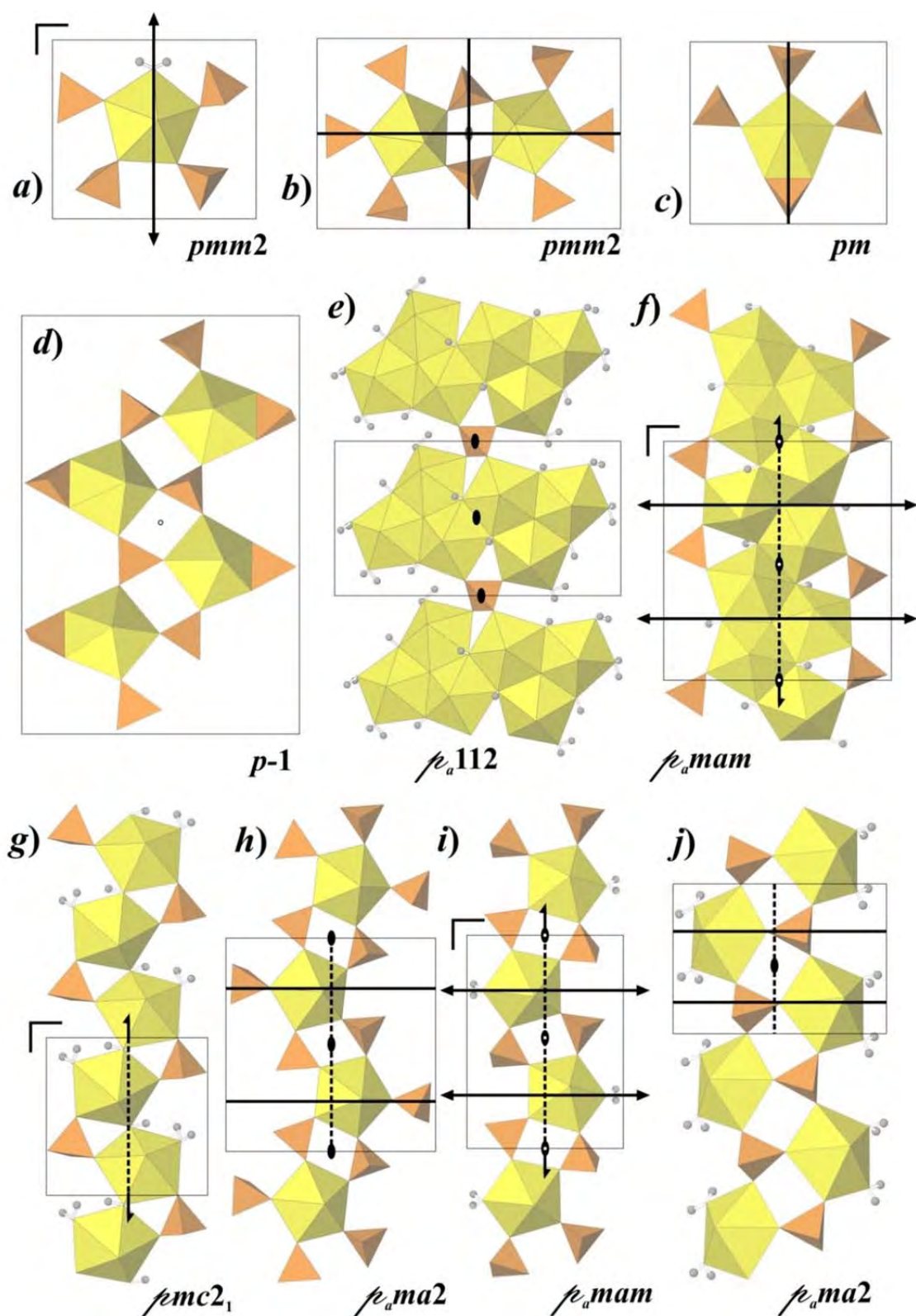


Рисунок 2.3. Уранил-сульфатные комплексы с низкой размерностью и их максимальные группы симметрии для следующих минералов: а) белаковскиит, б) блюлизардит, в) клапротит/пелиготит, д) оттоганнит, е) уранопилит, ф) алуилкинсит-(Y), г) адольфпатераит, г) фермиит/мейссерит, и) бобкукит/оппенгеймерит/ритвельдит, ж) шамвейт. Условные обозначения: см. Рис. 2.1.

кратностью 2 (32 атома в приведенной ячейке). Параметры структурной сложности уранил-сульфатного слоя в структуре гешиберита равны $I_G = 4.000$ бит/атом и $I_{G,total} = 128.000$ бит/ячейку. Наивысшая симметрия может быть получена, если обе несвязные вершины сульфатных тетраэдров будут располагаться одна над другой вдоль направления c , поэтому зеркальная плоскость будет проходить через экваториальные плоскости дипирамид уранила, что приведет к двукратному уменьшению базо-центрированной ячейки. В этом случае v (количество атомов) равно 16, а распределение орбит следующее: одна орбита U с кратностью 1; одна орбита S с кратностью 2; одна орбита O_{Ur} с кратностью 2; три орбиты O_S с кратностями 2, 2 и 4; одна орбита O_{H_2O} с кратностью 1; одна орбита H с кратностью 2. Таким образом, всего имеется 2 орбиты с кратностью 1, 5 орбит с кратностью 2 и 1 орбита с кратностью 4. Параметры топологической сложности уранил-сульфатных слоев в структурах гешиберита, магнезиолейдетита и штрассманита равны: $I_G = 2.875$ бит/атом, $I_{G,total} = 46.000$ бит/ячейку. Другим интересным моментом является симметрия уранил-сульфатных слоев в структуре уэтериллита, которые топологически идентичны структурам, описанным выше. Однако, эти слоистые комплексы отличаются из-за различной ориентировки молекул H_2O (Рис. 2.4с) (см. также Krivovichev et al., 2005a; Krivovichev, 2008). Хотя общая топология и будет той же, текущий геометрический изомер будет иметь другую топологическую симметрию $p2_1am$ с вдвое большим количеством атомов в приведенной ячейке.

Более сложная топология уранил-сульфатного слоя в структуре бештауита с удлиненными 12-членными циклами приводит к увеличению размерности приведенной ячейки, но двусвязный способ расположения тетраэдров все еще сохраняет высокую максимальную симметрию $pbam$ (Рис. 2.4d).

Кристаллические структуры делиенсита, фейнманнита, гринлизардита, иоганнита и мейтнерита основаны на слоистых уранил-сульфатных комплексах одного и того же топологического типа. Топология этого типа имеет трехсвязные сульфатные тетраэдры с четвертой несвязной вершиной, ориентированной *вверх* или *вниз* относительно плоскости слоя. Подобная изменчивость порождает геометрические изомеры с различной ориентировкой сульфатных тетраэдров (Krivovichev and Burns, 2003a; Krivovichev et al., 2005a; Gurzhiy et al., 2015a). Чтобы идентифицировать и классифицировать изомеры этого топологического типа, определяют матрицы ориентации. Согласно этому подходу, каждому сульфатному тетраэдру символы **u** (*вверх*) или **d** (*вниз*) назначаются. В результате были определены три различных геометрических изомера, которые имеют свою индивидуальную максимальную группу симметрии. Иоганнит и мейтнерит имеют

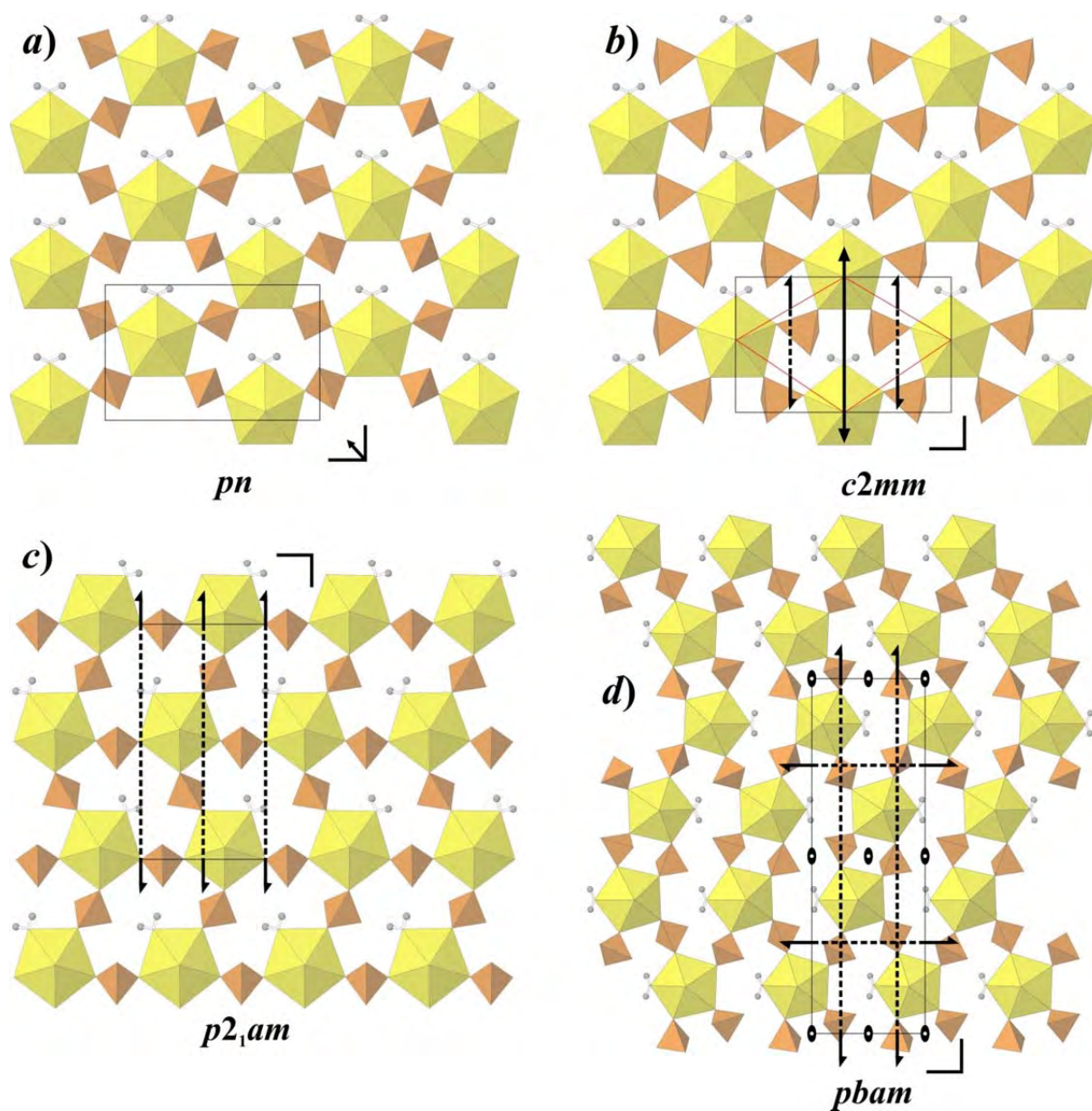


Рисунок 2.4. Слоистые комплексы, элементы симметрии и соответствующие слоевые группы симметрии в структурах а) гешиберит (реальная LG), б) максимальная LG для того же измера, в) максимальная LG для уэтериллита и д) максимальная LG для бештауита. Условные обозначения: см. Рис. 2.1.

последовательность ориентировки вершин (**dudu**) и LG симметрию $c2/m$ (Рис. 2.5a). Слои в гринлизардите имеют последовательность ориентировки вершин (**uuuu**) и LG симметрию $ctm2$ (Рис. 2.5b). Делиенсит и фейнманнит имеют последовательность ориентировки вершин (**uddu**) и LG симметрию $pmmn$ (Рис. 2.5c).

Присутствие пирамид (VO_5) в уранил-сульфатных слоях в структурах матезиусита и аммониматезиусита стабилизирует LG с наивысшей структурной и топологической симметрией $p4/n$ среди природных уранилсульфатов (Рис. 2.5d). Хотя симметрия и высока, следующее распределение орбит (1 орбита U с кратностью 8, 1 орбита S с кратностью 8, 1 орбита V с кратностью 2, 1 орбита O с кратностью 2 и 7 орбит O с кратностью 8) приводит к $\nu = 76$ и довольно высоким параметрам сложности для уранил-сульфатных слоев в структурах матезиусита и аммониматезиусита: $I_G = 3.353$ бит/атом, $I_{G,total} = 254.842$ бит/ячейку.

Минералы группы циппеита можно считать наиболее представительными среди встречающихся в природе сульфатов уранила. Кроме того, их можно считать наименее тривиальными из-за переменного содержания OH^- слоев, что необходимо учитывать при расчете топологической сложности. Среди слоев, не содержащих гидроксильные группы, минералы можно разделить на две группы вследствие геометрической изомерии, которая вызвана смещением цепочек U-содержащих полиэдров вдоль удлинения цепочек. К первой группе относятся магнезиоциппеит, плавноит и псевдоиоганнит, для структур которых наименьшая приведенная ячейка обладает LG симметрией $p2/a$ и определяется следующими параметрами топологическими сложности: $\nu = 26$, $I_G = 2.777$ бит/атом, $I_{G,total} = 72.211$ бит/ячейку. На рисунках 2.6a и 2.6b показана реальная LG симметрия в структурах магнезиоциппеита и псевдоиоганнита, а максимальная топологическая симметрия для слоев, не содержащих гидроксильных групп для данного изомера, показана на рис. 2.6c. Второй геометрический изомер представлен структурой аммониициппеита, а его структурная симметрия $pbab$ равна топологической (Рис. 2.6f): $\nu = 52$, $I_G = 2.777$ бит/атом, $I_{G,total} = 144.423$ бит/ячейку. Хотя количество информации, содержащейся на атом, равно для обоих изомеров, количество информации на элементарную ячейку в два раза выше для второго типа из-за вдвое большего количества атомов в приведенной ячейке. Появление гидроксильных групп оказывает сильное влияние, понижая симметрию слоистых комплексов. Статистическое распределение атомов H в структуре циппеита позволяет представлять электронейтральные слои $[(UO_2)_2(SO_4)(OH)_2]^0$ с «полным гидроксильным наполнением» в отличие от слоев без гидроксильных групп $[(UO_2)_2O_2(SO_4)]^{2-}$. Оказывается, что заселение всех позиций атомов O, которые являются

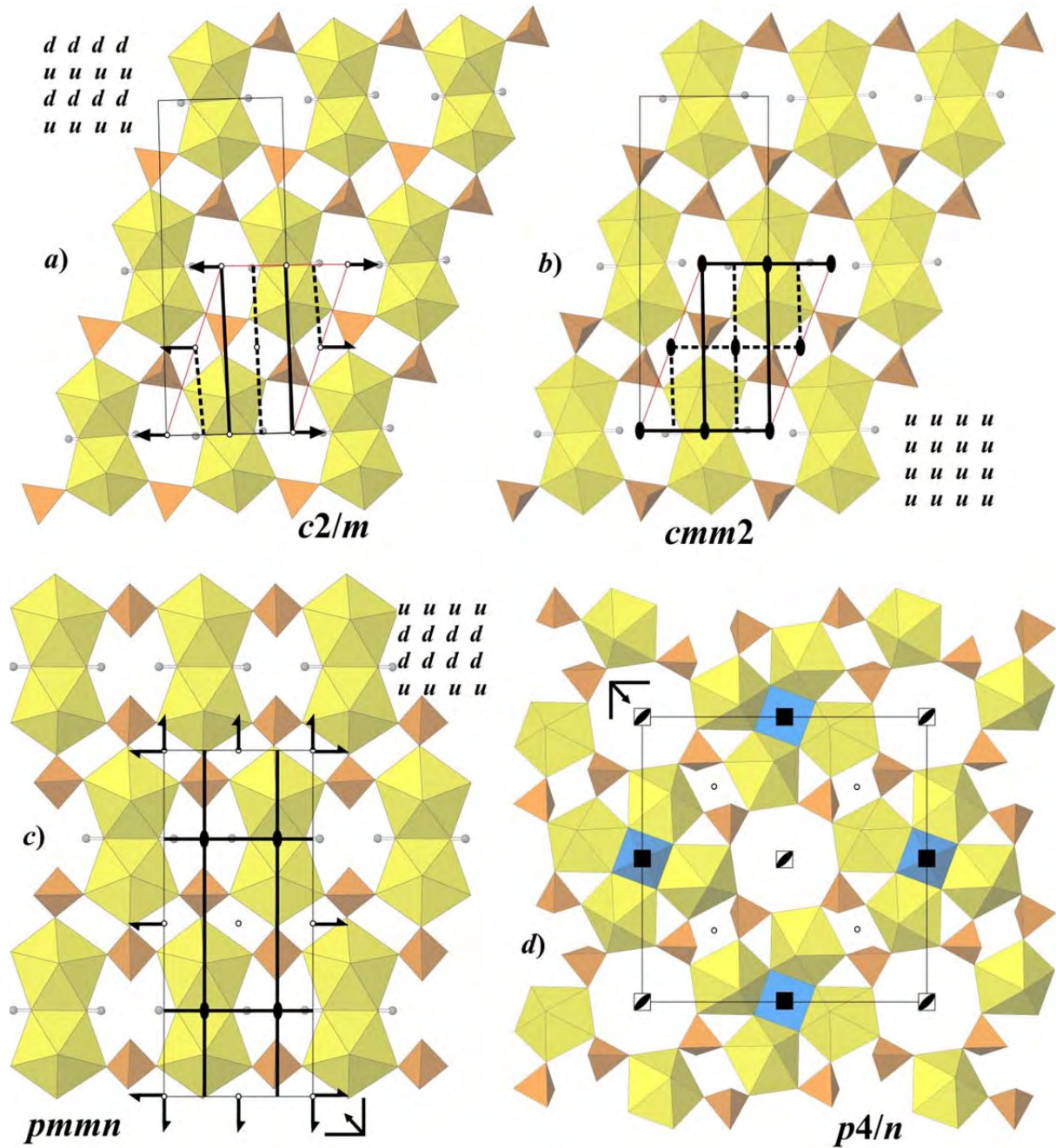


Рисунок 2.5. Слоистые комплексы, элементы симметрии и соответствующие слоевые группы симметрии в структурах а) иоганнита, б) гринлизардита, в) делиенсита и д) матезиусита. Условные обозначения: см. Рис. 2.1; пирамиды VO_5 показаны синим цветом.

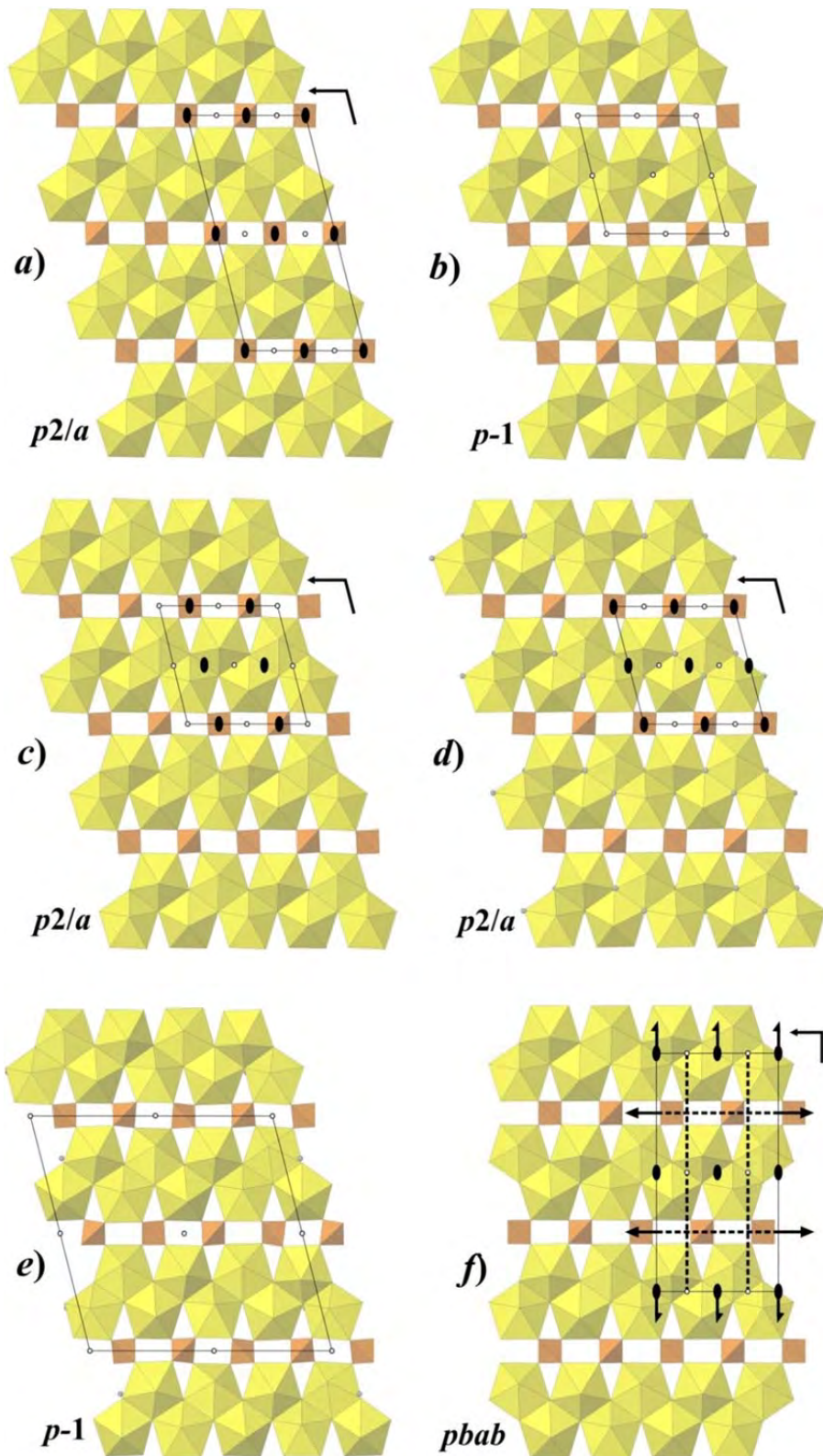


Рисунок 2.6. Слоистые комплексы, элементы симметрии и соответствующие слоевые группы симметрии для минералов группы циппеита: а) магниоциппеит (реальная LG), б) псевдоиоганнит (реальная LG), в) максимальная симметрия для слоев без OH групп, д) циппеит (максимальная LG), е) сейкорайт-(Y) (реальная LG) и ф) аммониициппеит (максимальная LG). Условные обозначения: см. Рис. 2.1.

общими для трех уранильных полиэдров, группами OH^- , приведет к такой же максимальной LG симметрии $p2/a$ (Рис. 2.6d), но несколько более высоким параметрам сложности: $\nu = 30$, $I_G = 2.974$ бит/атом, $I_{G,\text{total}} = 89.207$ бит/ячейку. Все промежуточные варианты гидратации могут привести к структурно и топологически различным слоям. Например, на рисунке 2.6е показан уранил-сульфатный слой с симметрией $p-1$ в структуре сейкорайта-(Y). Увеличенная в четыре раза приведенная ячейка является хорошей иллюстрацией соотношения $\text{U}:\text{OH} = 8:1$.

Информационные лестницы для уранил-сульфатных минералов

Для количественной оценки вклада различных структурных фрагментов, определяющих сложность природных сульфатов уранила, был применен подход «информационных лестниц» (Krivovichev, 2018). Рассмотрим несколько структур минералов с низкой размерностью, например, белаковскийит (0D), клапротит (0D), пелиготит (0D), оттоганнит (0D), алуилкинсит-(Y) (1D) и уранопилит (1D). Были рассмотрены три отдельные категории, вносящие вклад в информационное содержание всей структуры: топологическая сложность (ТОПО), структурная сложность уранил-содержащих структурных единиц (STRU) и сложность межслоевого комплекса, включая сеть водородных связей (INT). Результаты такого анализа представлены на Рисунке 2.7. Среди вышеотмеченных представителей, наибольшую топологическую сложность имеет комплекс в структуре оттоганнита (Рис. 2.1 и 2.3d), который на данный момент является самой сложной уранил-содержащей островной структурной единицей (> 300 бит/ячейку). Интересно, что минералы пелиготит и уранопилит имеют одинаковую долю увеличения информации при десимметризации (STR / ТОПО на Рис. 2.7). Тем не менее, наибольший прирост в увеличении информации связан с вкладом межостровного и межцепочечного наполнения структур этих минералов. Здесь можно выделить несколько факторов, способствующих высокой сложности этого пространства, среди которых, степень гидратации, то есть количество молекулярной H_2O , является наиболее важным. Количество H_2O тесно связано с наличием высокозарядных катионов (таких как Y^{3+} в случае алуилкинсита-(Y)) или из-за наличия большого количества межслоевых позиций щелочных металлов (таких как Na^+ в случае оттоганнита и клапротита). Примечательно увеличение количества информации в структуре алуилкинсита-(Y), который является самым высоким среди выбранной группы (см. INT / SU на Рис. 2.7), что является результатом включения высокозарядных трехвалентных катионов иттрия.

Значимость роли межслоевой сети молекул H_2O и ее вклад в общую сложность структур минералов, содержащих высокочargedные катионы, наглядно представлены на Рис. 2.8. Среди изученных сульфатов уранила, речь прежде всего идет об алуилкинсите-(Y), $\text{Y}[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_2\text{O}(\text{OH})_3](\text{H}_2\text{O})_{14}$ (Kampf et al., 2017c), бобкуките, $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (Kampf et al., 2015a), лейдетите, $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$ (Plášil et al., 2013a), магнизолейдетите, $\text{Mg}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$ (Kampf et al., 2019c) и штрассманите, $\text{Al}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (Kampf et al., 2019c).

Как было отмечено выше, матезиусит, аммониматезиусит и циппеит обладают структурами с самым высоким количеством информации относительно их топологической сложности (Рис. 2.8). В случае матезиусита и аммониматезиусита, это связано с включением полиэдров VO_5 с высокой симметрией точечной группы ($4mm$). В случае циппеита, это связано с распределением OH^- групп в уранил-сульфатном слое.

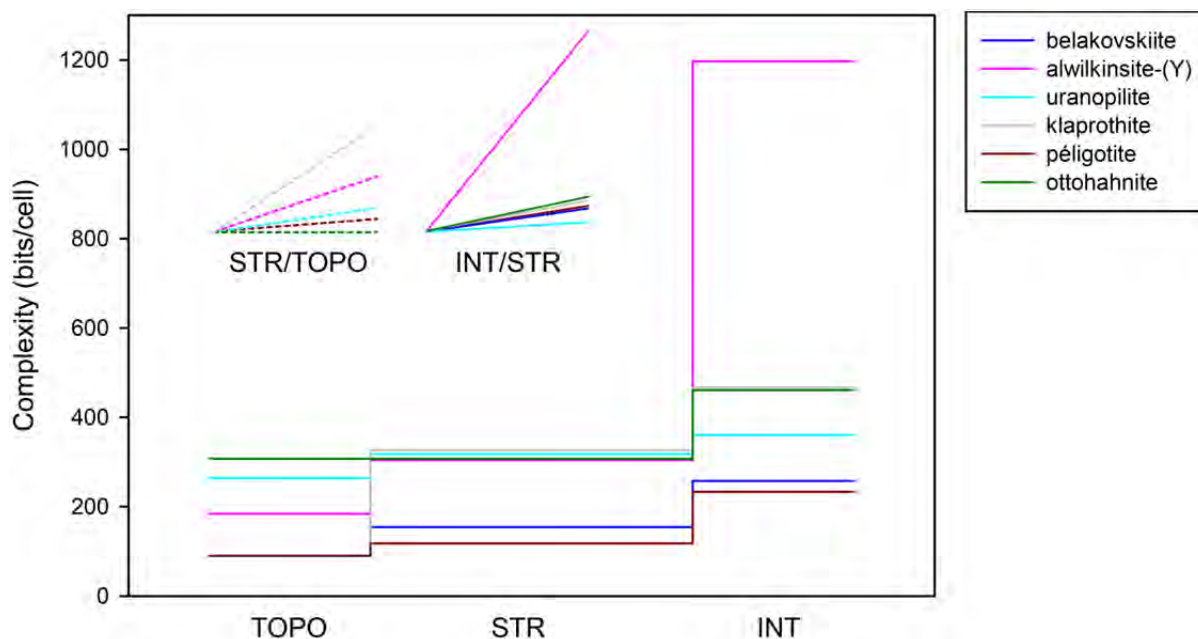


Рисунок 2.7. Лестничные диаграммы, показывающие увеличение количества информации в кристаллических структурах некоторых уранил-сульфатных минералов (0D и 1D структуры) за счет вкладов различных структурных блоков: TOPO = топологическая сложность U-содержащего комплекса; STR = структурная сложность U-содержащего комплекса; INT = вклад межслоевого пространства, включая систему H-связей. Вставки STR/TOPO и INT/STR графически демонстрируют увеличения информации в рассматриваемых структурах.

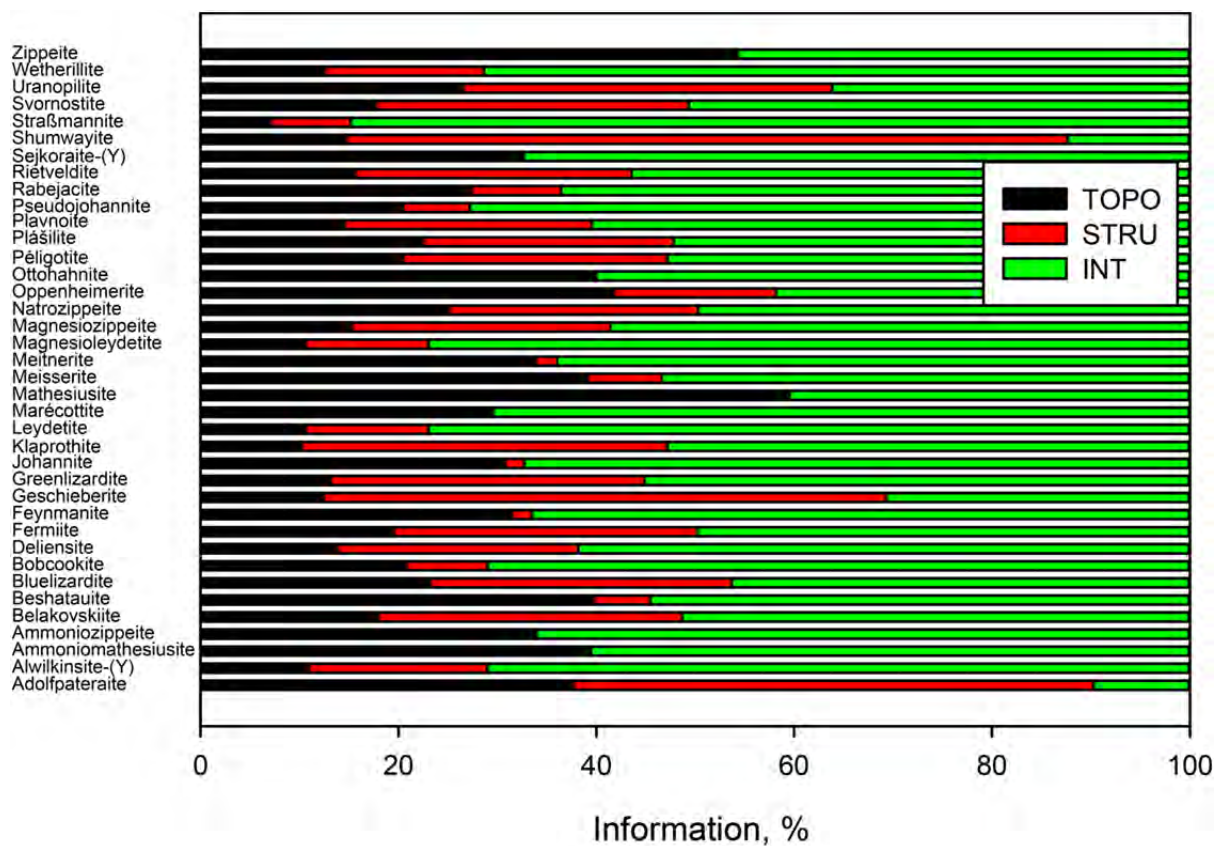


Рисунок 2.8. Диаграмма параметров структурной сложности для кристаллических структур природных сульфатов уранила, перечисленных в Таблице 2.2, показывающая информационный вклад различных структурных блоков. Условные обозначения: см. Рис. 2.7.

2.2. Кристаллохимия и структурная сложность природных и синтетических селенитов уранила

Все природные соединения U (VI) и селена являются селенитами. Селениты уранила по праву можно отнести к редким минеральным видам. В настоящее время известны только семь уранил-селенитных минерала, утвержденных Международной минералогической ассоциацией по состоянию на 20 октября 2019 года (для сравнения, известно > 40 сульфатов уранила и ~ 50 фосфатов уранила) (Gurzhiy et al., 2019a; Krivovichev et al., 2019): гийменит, $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_3$ (Pierrot et al., 1965), демесмэкерит, $\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ (Cesbron et al., 1965), мартозит, $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (Cesbron et al. 1969), дерриксит, $\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{OH})_6$ (Cesbron et al., 1971), хайнесит, $[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ (Deliens and Piret, 1991), пиретит, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vochten et al., 1996) и ларисаит, $\text{Na}(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (Chukanov et al., 2004). Они были обнаружены всего на нескольких месторождениях. В первую очередь – это шахты Мусонои и Шинколобве в ДР Конго (Vochten et al., 1996). Два из перечисленных минералов были обнаружены только в шахте Репете (графство Сан Хуан, Юта, США) (Deliens and Piret, 1991). Также можно отметить несколько проявлений в Европе (небольшое урановое месторождение Залеси в Чехии, Лиазун во Франции и Ла Креуза в Швейцарии) (Sejkora et al., 2006). Тем не менее, помимо минералогии, селениты уранила представляют большой интерес с точки зрения геохимии и радиохимии. Так известно, что в продуктах деления содержится 53 г на тонну (Gelfort, 1985) долгоживущего изотопа ^{79}Se с периодом полураспада 1.1×10^6 лет (Chen et al., 1999) после трех лет облучения ядерного топлива в реакторе.

Уранил-селенитные минералы

Гийменит, $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_3$ (Pierrot et al., 1965; Cooper and Hawthorne, 1995) и демесмэкерит, $\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ (Cesbron et al., 1965; Ginderow and Cesbron, 1983a) являются первыми открытыми природными селенитами уранила (Таблица 2.3). Данные минералы встречаются в нижней части окисленной зоны медно-кобальтового месторождения Мусонои (Катанга, ДР Конго). Первый минерал был назван в честь генерального директора Горного союза верхней Катанги (Union Minière du Haut-Katanga УМНК), соучредителя Международной минералогической ассоциации, французского химика и минералога Жана-Клода Гиймена. Гийменит кристаллизуется в

Таблица 2.3. Кристаллографические характеристики природных селенитов уранила.

№	Формула / Минерал	Топология	Пр. гр.	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	Ссылка
Цепочки							
1	$\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{OH})_6$ дерриксит	$cc1-1:2-1$	$Pn2_1m$	5.570(2) / 90	19.088(8) / 90	5.965(2) / 90	1
2	$\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ демесмэкерит	$cc1-1:3-2$	$P-1$	11.9663(9) / 89.891(8)	10.0615(14) / 100.341(11)	5.6318(8) / 91.339(9)	2, 3
Слои с реберно-связными полиэдрами							
3	$\text{Cu}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_8$ мартозит		$Pbn2_1$	6.9879(4) / 90	16.454(1) / 90	17.223(1) / 90	4
4	$\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ гийменит		$Pmn2_1$	16.762(1) / 90	7.2522(5) / 90	7.0629(4) / 90	2, 5
5	$\text{Na}(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ ларисант	$6^15^24^23^2$	$P11m$	6.9806(9) / 90	7.646(1) / 90	17.249(2) / 90.039(4)	6
6	$[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ хайнесит		$Pnc2$ или $Pncm$	6.935 / 90	8.025 / 90	17.430 / 90	7
7	$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_4$ пиретит		$Pmn2_1$ или $Pmnm$	7.010(3) / 90	17.135(7) / 90	17.606(4) / 90	8

1 – Cesbron et al., 1971; 2 – Gurzhiy et al., 2019a; 3 – Cesbron et al., 1965; 4 – Cooper and Hawthorne, 2001; 5 – Cooper and Hawthorne, 1995; 6 – Chukanov et al., 2004; 7 – Deliens and Piret, 1991; 8 – Vochten et al., 1996.

ромбической сингонии, пр. гр. $Pmn2_1$, и образует мелкие пластинчатые кристаллы и канареечно-желтые корки. Встречается в ассоциации с малахитом, уранофаном- α , вульфенитом и др. Второй минерал назван в честь директора геологического отдела УМНК, бельгийского геолога Гастона Демесмэкера. Демесмэкерит кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$, в виде пластинчатых и удлинённых кристаллов от бутылочно-зеленого до темно-оливково-зеленого цвета в ассоциации с малахитом, уранофаном- α , халькоменитом, а также другими уранил-селенитами: мартозитом и деррикситом и гийменитом.

Мартозит, $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (Cesbron et al., 1969; Cooper and Hawthorne, 2001), был также найден в шахте Мусоной через несколько лет после первых открытий и назван в честь Эме Мартоза, бывшего директора УМНК. Мартозит кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. $Pbn2_1$, в виде хорошо огранённых зеленых кристаллов в ассоциации с другими селенитами, включая гийменит и демесмакерит, а также казолитом,

купроскладовскитом, малахитом, халькоменитом и сенжьеритом. Минерал изоструктурен гиймениту.

Ещё через несколько лет, на том же месторождении в Конго был обнаружен дерриксит, $\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{OH})_6$ (Cesbron et al., 1971; Ginderow and Cesbron, 1983b), названный в честь Жан-Мари Франсуа Жозефа Деррикса, бельгийского геолога и администратора УМНК. Дерриксит кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. $Pn2_1m$, в виде кристаллов от светло-зеленого до бутылочно-зеленого цвета, удлинённых по [001] или в виде мелко- или скрыто-кристаллических корок на дигените, в ассоциации с мартозитом, демесмэкеритом, казолитом, малахитом и др.

Следующий уранил-селенитный минерал был открыт 20 лет спустя на другом континенте через Атлантический океан, в шахте Репете (графство Сан Хуан, Юта, США). Хайнесит, $[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ (Deliens and Piret, 1991; Šejka et al., 1999; Frost et al., 2006), назван в честь американского геолога Патрика Юджина Хайнеса. Хайнесит обладает ромбической симметрией, встречается в виде янтарно-желтых таблитчатых кристаллов, от прозрачных до полупрозрачных, удлинённых по [001], а также в виде игольчатых призматических розеток диаметром до 3 мм и ассоциирует с андерсонитом, болтвудитом, гипсом и кальцитом в виде корок на аргиллитах и песчаниках. Кристаллическая структура не определена.

Пиретит, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vochten et al., 1996), из шахты Шинколобве (Катанга, ДР Конго) назван в честь бельгийского кристаллографа Поля Пирета. Пиретит кристаллизуется в ромбической сингонии, в виде удлинённых таблитчатых кристаллов лимонно-желтого цвета, неправильных очертаний до 3 мм, уплощённых по (001), или в виде игольчато-призматических кристаллов до 5 мм. Встречается в ассоциации с масюйто-подобным оксидом уран-свинцовым оксидом в виде корок по ураниниту. Кристаллическая структура пиретита также до сих пор не определена.

Ларисаит, $\text{Na}(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (Chukanov et al., 2004), последний из открытых на сегодняшний день уранил-селенитных минералов. Был обнаружен в шахте Репете (Юта, США) и назван в честь Ларисы Николаевны Беловой, российского минералога и кристаллографа, внесшей значительный вклад в изучение минералов урана. Ларисаит кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P11m$, и встречается в виде канареечно-желтых пластинчатых кристаллов длиной до 1 мм и радиальных агрегатов до 2 мм в поперечнике; большинство кристаллов трещиновато-ребристые. Минерал представляет собой гипергенный продукт, связанный с кальцитом, кварцем, гипсом,

монтмориллонитом, вольсендорфитом, андерсонитом, хайнеситом и уранофаном- α в осадочных породах.

Синтетические соединения уранила с селенит-ионами

Первый синтетический и наиболее простой по составу уранил-селенит, $[(UO_2)(SeO_3)]$, был получен в 1978 году (Loopstra and Brandenburg, 1978) (недавно был также получен его нептунильный аналог (Diefenbach et al., 2014)). Далее, следует отметить исследования, проведенные В.Е. Мистрюковым и Ю. Н. Михайлова из Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН (Российская Федерация), а также В.Н. Сережкиным и Л.Б. Сережкиной из Самарского государственного университета (Российская Федерация), изучавших селениты уранила с электронейтральными лигандами и первые Na-содержащие синтетические соединения. Почти половина синтетических соединений, рассмотренных в рамках данного обзора, была синтезирована и охарактеризована проф. Т.Е. Альбрехт-Шмиттом и его коллегами (Таблица 2.4). Особо следует отметить значительное влияние их работ на развитие структурной химии селенитов уранила.

Синтетические соединения, чьи структуры основаны на неорганических комплексах, в которых *Ur* связаны с селенитными оксоанионами (Таблица 2.4), можно разделить на две группы: чисто неорганические и органически темплатированные соединения.

Большинство неорганических селенитов уранила было синтезировано в ходе низко- или среднетемпературных гидротермальных экспериментов в диапазоне температур от 100 до 220 °C с использованием стальных автоклавов с тефлоновыми вставками. В качестве источника урана использовались различные реактивы (оксид U(VI), гидроксид уранила, гексагидрат нитрата уранила, дигидрат ацетата уранила), в то время как селенистая кислота (H_2SeO_3) была единственным источником Se(IV). Если быть более точным, то в реакциях использовалась либо сама кислота, либо SeO_2 , но диоксид Se(IV) реагирует с водой с образованием селенистой кислоты. H_2SeO_3 – очень слабая кислота, которая практически не диссоциирует при комнатной температуре, что объясняет необходимость нагревания для протекания реакции. Отдельно следует упомянуть несколько соединений, полученных особыми способами. Соединения **22** (Marukhnov et al., 2008) и **23** (Krivovichev, 2009) были получены методом испарения при комнатной температуре. Первое из них было получено при реакции $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с селеновой кислотой (H_2SeO_4) в водной среде в течение 1 года, что можно объяснить

Таблица 2.4. Кристаллографические характеристики синтетических селенитов и селенит-селенатов уранила.

№	Формула	Топология	Пр. гр.	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	Ссылка
Цепочки							
8	$[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$cc1-1:2-$	$A2/a$	6.354(1) / 90	12.578(2) / 82.35(1)	9.972(2) / 90	1
9	$[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$	1	$C2/c$	9.924(5) / 90	12.546(5) / 98.090(5)	6.324(5) / 90	2
10	$\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2]$	$cc1-1:2-$	$P-1$	5.5502(6) / 104.055(2)	6.6415(7) / 93.342(2)	11.013(1) / 110.589(2)	3
11	$\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2]$	14	$P-1$	5.6722(4) / 104.698(1)	6.7627(5) / 93.708(1)	11.2622(8) / 109.489(1)	4
12	$\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_2$	$cc1-1:2-$	$P-1$	7.0545(5) / 106.995(1)	7.4656(5) / 108.028(1)	10.0484(6) / 98.875(1)	3
13	$\text{Na}_3[\text{H}_3\text{O}][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$	15	$P-1$	9.543(6) / 66.69(2)	9.602(7) / 84.10(2)	11.742(8) / 63.69(1)	5
Слои с вершинно-связными полиэдрами							
14	$[\text{NH}_4]_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$		$P2_1/c$	7.193(5) / 90	10.368(5) / 91.470(5)	13.823(5) / 90	2
15	$[\text{NH}_4][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)]$		$P2_1/n$	8.348(2) / 90	10.326(2) / 97.06(2)	9.929(2) / 90	6
16	$\text{K}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$		$P2_1/n$	8.4164(4) / 90	10.1435(5) / 97.556(1)	9.6913(5) / 90	7
17	$\text{Rb}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$		$P2_1/n$	8.4167(5) / 90	10.2581(6) / 96.825(1)	9.8542(5) / 90	7
18	$\text{Cs}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$	$cc2-1:2-$	$P2_1/c$	13.8529(7) / 90	10.6153(6) / 101.094(1)	12.5921(7) / 90	7, 8
19	$\text{Cs}[(\text{U,Np})\text{O}_2](\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$	4	$P2_1/n$	8.4966(2) / 90	10.3910(3) / 93.693(1)	10.2087(3) / 90	8
20	$\text{Tl}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$		$P2_1/n$	8.364(3) / 90	10.346(4) / 97.269(8)	9.834(4) / 90	7
21	$\text{Cs}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)](\text{H}_2\text{O})_3$		$P2_1/n$	8.673(2) / 90	10.452(3) / 105.147(4)	13.235(4) / 90	9
22	$\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)](\text{H}_2\text{O})_4$		$P2_1/n$	8.8032(5) / 90	10.4610(7) / 105.054(2)	13.1312(7) / 90	10
23	$[\text{H}_3\text{O}][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)]$		$P2_1/n$	8.668(2) / 90	10.655(2) / 97.88(2)	9.846(2) / 90	11
24	$\text{Ag}_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2]$	$cc2-1:2-$	$P2_1/n$	5.8555(6) / 90	6.5051(7) / 96.796(2)	21.164(2) / 90	7
Слои с реберно-связными полиэдрами							
25	$\text{Pb}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2]$	$cc2-1:2-$	$Pmc2_1$	11.9911(7) / 90	5.7814(3) / 90	11.2525(6) / 90	7
26	$\text{Ba}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2]$	$cc2-1:2-$	$P2_1/c$	7.3067(6) / 90	8.1239(7) / 100.375(2)	13.651(1) / 90	3
27	$[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)]$	6^13^2	$P2_1/m$	5.408(2) /	9.278(1) /	4.254(1) /	12

				90	93.45(10)	90	
28	Sr[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₄	6 ¹ 5 ² 4 ² 3 ²	<i>C2/m</i>	17.014(2) / 90	7.0637(7) / 100.544(2)	7.1084(7) / 90	4
29	Li ₂ [(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₆		<i>P2₁/c</i>	7.5213(9) / 90	7.0071(8) / 98.834(2)	17.328(2) / 90	13
30	Cs ₂ [(UO ₂) ₄ (SeO ₃) ₅](H ₂ O) ₂	6 ¹ 5 ³ 4 ⁶ 3 ⁵	<i>P2₁/n</i>	10.913(3) / 90	12.427(3) / 90.393(3)	18.448(4) / 90	13
31	Cs ₂ [(UO ₂) ₇ (SeO ₄) ₂ (SeO ₃) ₂ (OH) ₄ O ₂](H ₂ O) ₅	6 ¹ 5 ⁶ 4 ⁶ 3 ⁶	<i>P2₁/m</i>	9.1381(3) / 90	15.0098(5) / 91.171(1)	15.1732(5) / 90	13
32	UO ₂ Se ₂ O ₅	8 ¹ 5 ² 3 ⁸	<i>P-1</i>	9.405(2) / 93.01(3)	11.574(2) / 93.66(3)	6.698(2) / 109.69(1)	14

**Органически
темплатированные**

33	[C ₄ H ₁₂ N][(UO ₂)(SeO ₃)(NO ₃)]	<i>cc1-1:2-12</i>	<i>C2/m</i>	21.888(3) / 90	6.950(1) / 97.618(3)	8.350(1) / 90	15
34	[C ₆ H ₁₄ N ₂] _{0.5} [(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)](H ₂ O) _{0.5} (CH ₃ CO ₂ H) _{0.5}		<i>Pnma</i>	13.086(1) / 90	17.555(1) / 90	10.5984(7) / 90	16
35	[C ₄ H ₁₂ N ₂] _{0.5} [(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/c</i>	10.9378(5) / 90	8.6903(4) / 90.3040(8)	9.9913(5) / 90	16
36	[(C ₂ H ₈ N ₂)H ₂][(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)](NO ₃)(H ₂ O) _{0.5}		<i>Pbca</i>	13.170(3) / 90	11.055(2) / 90	18.009(4) / 90	17
37	[C ₅ H ₁₄ N][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]	<i>cc2-1:2-4</i>	<i>P2₁/n</i>	11.553(2) / 90	10.645(2) / 108.05(2)	12.138(2) / 90	18
38	[C ₂ H ₈ N][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	8.475(3) / 90	12.264(2) / 95.23(3)	10.404(3) / 90	19
39	[C ₅ H ₆ N][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	8.993(3) / 90	13.399(5) / 108.230(4)	10.640(4) / 90	20
40	[C ₉ H ₂₄ N ₂][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)(NO ₃)]		<i>P-1</i>	10.748(1) / 109.960(1)	13.885(1) / 103.212(2)	14.636(1) / 90.409(1)	21
41	[C ₂ H ₈ N][(H ₅ O ₂)(H ₂ O)][(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃ (H ₂ SeO ₃)](H ₂ O)	<i>cc2-1:2-14</i>	<i>P2₁/n</i>	14.798(1) / 90	10.024(1) / 111.628(1)	16.418(1) / 90	22
42	[C ₄ H ₁₅ N ₃][H ₃ O] _{0.5} [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₂] ₉₃ (SeO ₃) _{0.07} (H ₂ O)](NO ₃) _{0.5}	<i>cc2-2:3-4</i>	<i>P2₁/c</i>	11.1679(4) / 90	10.9040(4) / 98.019(1)	17.991(1) / 90	23
43	[C ₅ H ₁₄ N] ₄ [(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)](H ₂ SeO ₃)(HSeO ₄)		<i>P-1</i>	11.707(1) / 73.90(1)	14.817(1) / 76.22(1)	16.977(2) / 89.36(1)	24
44	[C ₂ H ₈ N] ₃ (C ₂ H ₇ N)[(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)]	<i>cc2-3:5-3</i>	<i>Pnma</i>	11.659(1) / 90	14.956(2) / 90	22.194(2) / 90	23
45	[C ₂ H ₈ N] ₂ [H ₃ O][(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)](H ₂ SeO ₃) _{0.2}		<i>P2₁/m</i>	8.3116(4) / 90	18.636(1) / 97.582(1)	11.5623(5) / 90	23
46	[C ₈ H ₁₅ N ₂] ₂ [(UO ₂) ₄ (SeO ₃) ₅]	6 ¹ 5 ³ 4 ⁶ 3 ⁵	<i>Pnma</i>	18.860(2) / 90	18.010(2) / 90	11.140(1) / 90	25

1 – Mistryukov and Mikhailov, 1983; 2 – Koskenlinna et al., 1997; 3 – Almond et al., 2002; 4 – Almond and Albrecht-Schmitt, 2004; 5 – Serezhkina et al. 2009; 6 – Koskenlinna and Valkonen, 1996; 7 – Almond and Albrecht-Schmitt, 2002a; 8 – Meredith et al., 2012; 9 – Burns and Ibers, 2009; 10 – Marukhnov et al., 2008; 11 – Krivovichev, 2009; 12 – Loopstra and Brandenburg, 1978; 13 – Wylie and Burns, 2012; 14 – Trombe et al., 1985; 15 – Liu et al., 2006; 16 – Almond and Albrecht-Schmitt, 2003; 17 – Liu et al., 2015; 18 – Krivovichev et al., 2005a; 19 – Gurzhiy et al., 2017a; 20 – Jouffret et al., 2012; 21 – Gurzhiy et al., 2010; 22 – Kovrugin et al., 2012a; 23 – Gurzhiy et al., 2015a; 24 – Krivovichev et al., 2006a; 25 – Wylie et al., 2014.

восстановлением Se(VI) до Se(IV) в растворе во время эксперимента. Более того, как было показано в недавних работах (Gurzhiy et al., 2016a, 2017a, 2018a), ионы гидроксония обычно попадают в структуру на самых последних стадиях кристаллизации, когда в растворе больше нет других катионов. Na-содержащее соединение было получено в присутствии оксалата натрия, который, вероятно, можно было рассматривать как катализатор процесса кристаллизации селенита уранила. Еще пять соединений: **11** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2004), **21** (Burns and Ibers, 2009), **27** (Loopstra and Brandenburg, 1978), **28** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2004) и **32** (Trombe et al., 1985) – были получены в процессе газотранспортных или гидротермальных реакций с использованием запаянных ампул. В случае последних трех соединений температура синтеза превышала 425 °C.

Большинство органически темплатированных соединений на самом деле являются селенит-селенатами уранила. Селенит-анионы в структурах таких соединений находятся в незначительных количествах по отношению к селенатным группам. Такая тенденция проистекает из экспериментальных условий, в которых источником Se была селеновая кислота. Селеновая кислота менее устойчива в условиях окружающей среды, чем селенистая кислота, и при хранении восстанавливается до последней. Изначально чистый реактив H_2SeO_4 после нескольких месяцев хранения уже содержит существенной количество $[\text{SeO}_3]^{2-}$ и $[\text{HSeO}_3]^-$ ионов, которые начинают участвовать в образовании кристаллических структур наряду с $[\text{SeO}_4]^{2-}$ группами. Известны только пять структур органически темплатированных селенитов уранила, которые не содержат оксоанионы $[\text{SeO}_4]^{2-}$ (Таблица 2.4). Три из них (**34** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2003), **35** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2003) и **46** (Wylie et al., 2014)) были получены во время среднетемпературных гидротермальных экспериментов (130–150 °C), где источником Se была селеновая кислота. В данных случаях температура, молекулы амина или ионные жидкости действовали как восстановитель для H_2SeO_4 , поскольку известно, что селеновая кислота легко восстанавливается до $\text{H}_2\text{Se}^{4+}\text{O}_3$ и кислорода при нагревании выше 160 °C (Kovrugin et al., 2017). Два других органически темплатированных селенита уранила (**33** (Liu et al., 2006) и **36** (Liu et al., 2015)) были получены в процессе испарения при комнатной температуре из водного раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 , и соответствующего амина. Поскольку SeO_2 в воде превращается в слабую селеновую кислоту, низкая диссоциативная способность последней и присутствие групп $[\text{NO}_3]^-$ в структурах обоих соединений объясняют длительный процесс кристаллизации, составляющий от 1 до 2 месяцев. Скорее всего, диссоциация нитрата уранила и присутствие амина, в конечном

счете, помогли создать среду, достаточную для диссоциации селеновой кислоты, и, таким образом, начать кристаллизацию селенитов уранила. Нитратные группы в этих случаях действуют как дополнительные оксоанионы, участвующие в формировании структуры при нехватке групп $[\text{SeO}_3]^{2-}$.

Топологический анализ уранил-селенитных структурных комплексов

подавляющее большинство кристаллических структур селенитов уранила основано на слоистых комплексах различной топологии (Таблицы 2.3 и 2.4), и только девять соединений имеют кристаллические структуры на основе цепочек. Однако среди этих девяти – два соединения являются минералами.

Кристаллические структуры дерриксита и еще двух синтетических соединений (Таблицы 2.3 и 2.4, Рис. 2.9а–с), которые фактически идентичны, но были уточнены в разных пространственных группах, основаны на одномерных комплексах топологии $cc1-1:2-1$ (граф представляет собой бесконечную цепочку четырехчленных циклов, объединенных через общие вершины). Граф соответствует типу цепочек, которые были обнаружены в кронките (Hawthorne, Ferguson, 1975). Эта топология является одной из наиболее распространенных и простейших цепочечных топологий среди $U(VI)$ -содержащих соединений с группами $[\text{TO}_m]^{n-}$ ($m = 3,4$; $T = \text{S, Se, P, As}$). Такие цепочки были определены в структурах таких уранил-сульфатных минералов, как сворностит, $\text{K}_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_8$ (Plášil et al., 2015a), ритвельдит, $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$ (Kampf et al., 2017d), и их синтетических аналогах $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$; $T = \text{S, Se}$) (Gurzhiy et al., 2019b; Korniyakov et al., 2021). Хотя топология цепочек и одинакова, их структуры разительно отличаются, представляя два разных изомера. В случае дерриксита (Рис. 2.9с), атомы U^{6+} находятся в тетрагонально-дипирамидальной координации, где все четыре экваториальных атома О являются общими с группами $[\text{SeO}_3]^{2-}$, а каждая селенитная группа, в свою очередь, имеет только два атома О, общие с двумя соседними *Ur*. Уранил-селенитные цепочки в структуре дерриксита ориентированы вдоль $[001]$, а экваториальные плоскости дипирамид уранила расположены параллельно (101) . Между цепочками расположены триоктаэдрические слои из *Cu*-центрированных октаэдров, ориентированные параллельно (010) , в которых каждый атом *Cu* имеет четыре вершины из групп OH^- общими с соседними атомами *Cu*, а еще две вершины в *trans*-ориентации являются третьими вершинами селенитных пирамид, не связанных с дипирамидами уранила. Селенитные группы расположены таким образом, что неподеленные электронные пары с одной стороны *U-Se* цепочки направлены в одну

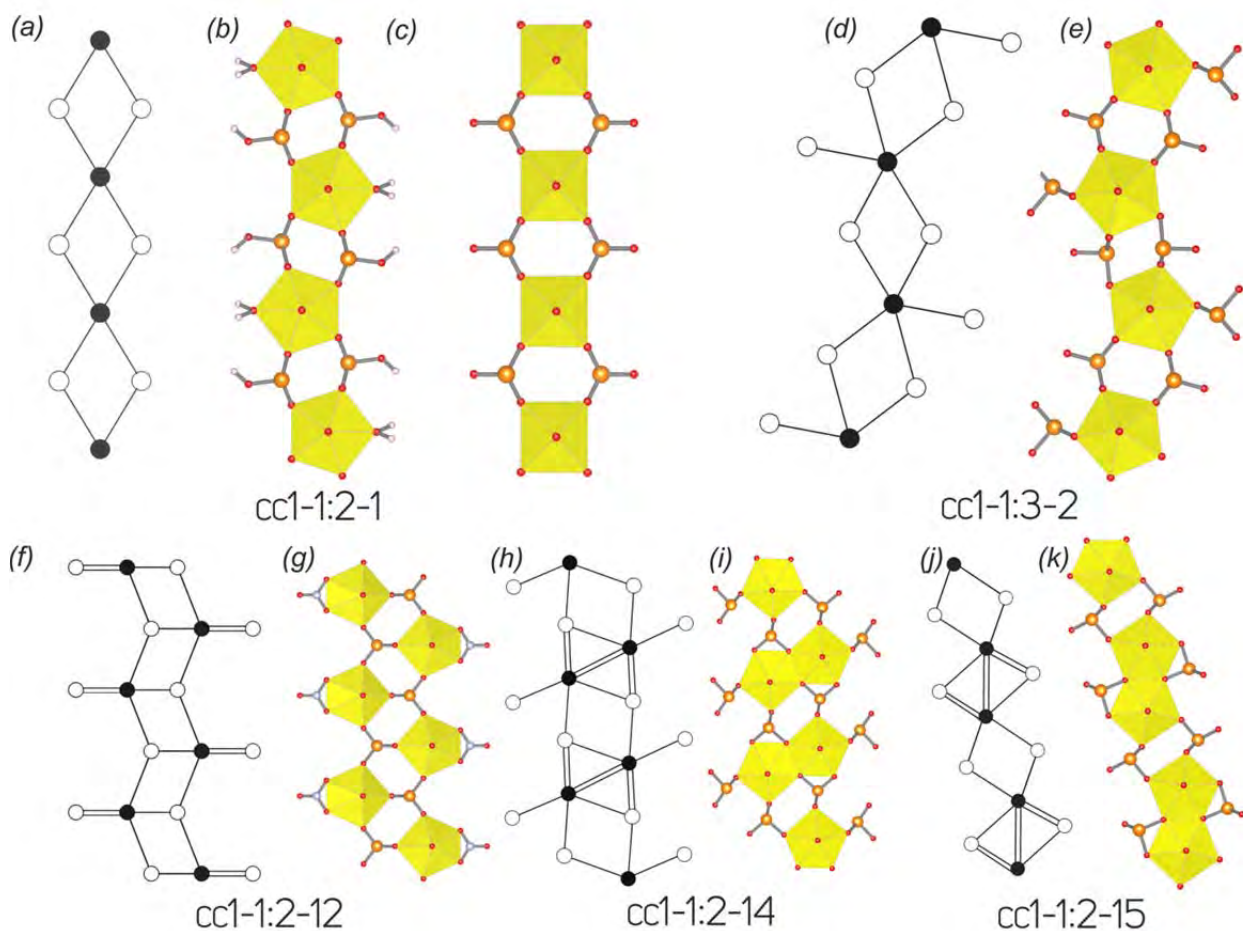


Рисунок 2.9. Цепочечные комплексы в структурах природных и синтетических селенитов уранила (a-k: см. текст для деталей). Условные обозначения: U-содержащие координационные полиэдры = жёлтый; атомы Se = оранжевый; атомы O = красный; атомы H = белый; атомы N = синий; на графах: черные вершины = атомы U, белые вершины = атомы Se. Тригональные пирамиды $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3$ и NO_3 группы показаны в шаро-стержневой модели.

сторону, а с другой стороны – в противоположном направлении (*вверх* или *вниз* = *up* или *down* = **u** или **d**) относительно экваториальных плоскостей дипирамид уранила. Таким образом, последовательность символов ориентации, имнуемая ориентационной матрицей, может быть записана как **(u)(d)**. В структурах синтетических соединений $[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (Mistryukov and Mikhailov, 1983; Koskenlinna et al., 1997) атомы U^{6+} расположены в центре пентагональных дипирамид, в которых четыре экваториальных атома О являются общими с группами $[\text{HSeO}_3]^-$, а пятая вершина заселена молекулой H_2O . Гидроселенитные группы имеют два атома О общими с соседними *Ur*, тогда как третья вершина соответствует группе OH^- . Связывание цепочек в трехмерную структуру осуществляется посредством водородной связи только между соседними цепями. Расположение неподеленных электронных пар относительно экваториальных плоскостей дипирамид уранила чередуется с обеих сторон цепочки, поэтому ориентационная матрица для данного геометрического изомера соответствует **(ud)(du)**.

Кристаллическая структура демесмэкерита основана на цепочках топологии $cc1-1:3-2$ (Рис. 2.9d,e), которая во многом схожа с предыдущим типом. Граф представляет собой бесконечную цепочку из четырехчленных колец связанных через общие вершины и дополнительной односвязной селенитной группой, примыкающей к каждому *Ur*. Топология является довольно редкой и была отмечена в структурах двух хроматов уранила $\text{Na}_4[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_3]$ (Krivovichev and Burns, 2003b) и $\text{K}_5[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_3](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ (Krivovichev and Burns, 2003c), двух молибдатов уранила $\text{Na}_3\text{Tl}_5[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_3]_2(\text{H}_2\text{O})_3$ и $\text{Na}_{13}\text{Tl}_3[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_3]_4(\text{H}_2\text{O})_5$ (Krivovichev and Burns, 2003d) и в одном селенате уранила $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_3[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)]$ (Gurzhiy et al., 2017a). Атомы U^{6+} расположены в центрах пентагональных дипирамид, так что четыре экваториальные вершины которых являются общими с двухсвязными селенитными группами (как в предыдущем типе), а пятая вершина, которая ранее была заселена молекулой H_2O , теперь заселена другой односвязной пирамидой $[\text{SeO}_3]^{2-}$. Уранил-селенитный цепочки вытянуты вдоль $[101]$ и расположены друг под другом, образуя блоки, ориентированные параллельно (010) . Данные блоки разделены слоями из *Cu*- и *Pb*-центрированных координационных полиэдров, связанных через общие ребра. В структуре демесмэкерита есть три типа Cu^{2+} -центрированных полиэдров $[\text{CuO}_4(\text{OH})_2]^{8-}$, $[\text{CuO}_3(\text{OH})_3]^{7-}$ и $[\text{CuO}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$, и единственный тип девяти-вершинного полиэдра свинца $[\text{Pb}^{2+}\text{O}_6(\text{OH})_3]^{13-}$. Неподеленные электронные пары одно- и двухсвязных селенитных групп с одной стороны *U-Se* цепочки ориентированы в одном направлении, тогда как с другой стороны ориентировка противоположная, поэтому ориентационную матрицу можно записать как **(u)(d)**.

Кристаллическая структура соединения **33**, темплатированного органическими молекулами (Liu et al., 2006) основана на одномерных уранил-селенит-нитратных комплексах, относящихся к топологическому типу $cc1-1:2-12$ (Рис. 2.9f,g). Данная топология была отмечена в структурах ряда селенатов и сульфатов уранила и нептунила, например (Grigor'ev et al., 1999; Norquist et al., 2003b; Forbes and Burns, 2005; Gurzhiy et al., 2014b) и представляет собой бесконечную цепочку из четырехчленных циклов, связанных через общие ребра, в которых каждый полиэдр уранила имеет три общие экваториальные вершины с тремя селенитными группами, а оставшаяся пара атомов O, расположенных в экваториальной плоскости дипирамиды, имеет общее ребро с $[\text{NO}_3]^-$ группой. Будучи трехсвязными с соседними *Ur*, пирамидальные комплексы $[\text{SeO}_3]^{2-}$ имеют неподеленную электронную пару, ориентированную вверх либо вниз относительно экваториальных плоскостей дипирамид, что соответствует последовательности $(\mathbf{ud})_\infty$.

Кристаллические структуры изоструктурных Ca- (Almond et al., 2002) и Sr-содержащих (Almond and Albrecht-Schmitt, 2004) селенитов уранила основаны на цепочечных комплексах с топологией типа $cc1-1:2-14$ (Рис. 2.9h,i). Цепочки построены из, связанных через общее ребро, димеров пентагональных дипирамид уранила, которые в свою очередь, связаны парой реберно- и вершинносвязных селенитных групп. Еще одна односвязная селенитная группа декорирует каждую из дипирамид через пятую свободную экваториальную вершину, формируя, таким образом, края широкой двойной цепочки. Стоит отметить, что в пирамидах $[\text{SeO}_3]^{2-}$, которые связывают U димеры в цепочку, неподеленные электронные пары ориентированы *вверх* с одной стороны цепочки, и *вниз* – с другой, что соответствует последовательности $(\mathbf{ud})_\infty$. Данный тип топологии был обнаружен в двух минералах уранила: парсонсите, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2]$, (Burns, 2000) и халлмондите, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_n$, (Locock et al., 2005).

Кристаллические структуры еще двух Sr- (Almond et al., 2002) и Na-гидроксоний-содержащих (Serezhkina et al. 2009) соединений основаны на уранил-селенитных цепочках с реберно-связным мотивом, аналогичным предыдущему типу. Цепочки относятся к топологическому типу $cc1-1:2-15$ (Рис. 2.9j,k) и сложены димерами пентагональных дипирамид уранила, объединенных по общему ребру, которые, в отличие от вышеупомянутой топологии, связаны между собой парой селенитных групп только через общие вершины, в то время как селенитные пирамиды, декорирующие боковые стороны цепочки, связаны с дипирамидами через общие ребра. Данные соединения представляют два различных геометрических изомера, принимая во внимание ориентировку неподеленной электронной пары. Так, Sr селенит уранила описывается

последовательностью $(\mathbf{ud})_\infty$, тогда как в структуре Na соединения все пары в цепочки ориентированы в одном направлении, поэтому матрица имеет вид $(\mathbf{u})_\infty$. Топология данного типа была отмечена в нескольких синтетических хроматах, фосфатах и арсенатах уранила, а также в минерале лейкбогаит, $\text{CaNa}(\text{Fe}^{3+})_2[(\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (Mills et al., 2008).

Кристаллические структуры 17 синтетических селенитов уранила основаны на слоях, относящихся к топологическому типу $cc2-1:2-4$ (Рис. 2.10a,b), наиболее распространенному среди селенитов уранила и среди слоистых соединений уранила, в целом. Топология состоит из плотных четырехчленных циклов и больших полых восьмичленных колец. Стоит отметить, что слои практически всех соединений данной группы содержат гидроселенитные анионы $[\text{HSeO}_3]^-$ с водородными связями, ориентированными внутри восьмичленных колец. Хотя топология слоев и является одинаковой, их реальное строение довольно разнообразно, что происходит из-за разнообразия катионных блоков, участвующих в формировании структуры. Так, структуры этих соединений образуются за счет объединения координационных полиэдров $[\text{UO}_7]^{8-}$, $[\text{HSeO}_3]^-$, $[\text{SeO}_3]^{2-}$ и $[\text{SeO}_4]^{2-}$ через общие атомы кислорода. Пентагональные дипирамиды уранила делят все свои пять экваториальных атомов O с селенитными или селенатными группами, в то время как Se-содержащие оксоанионы действуют как двух- или трехсвязные комплексы. Подобное разнообразие строительных блоков открывает возможность существования большого количества геометрических изомеров. Среди уранил-селенитных и селенит-селенатных соединений топологии $cc2-1:2-4$ выделяются три изомера: слои, содержащие только селенитные группы; имеющие селенитные и гидроселенитные группы; а также слои с гидроселенитными группами и селенатными тетраэдрами. Но, что самое интересное, все три изомера имеют одинаковую ориентацию неподеленных электронных пар (селенитных групп) и четвертых несвязных вершин (для тетраэдров), которая описывается довольно простой матрицей (\mathbf{ud}) . Единственным исключением является соединение **36** (Liu et al. 2015), для которого ориентационная матрица имеет вид $(\mathbf{ud})(\mathbf{du})$.

Кристаллическая структура Ag-содержащего селенита уранила (Almond and Albrecht-Schmitt, 2002a) основана на слоистых комплексах топологии $cc2-1:2-5$ (Рис. 2.10c,d). Такой тип топологии был отмечен в структурах нескольких синтетических молибдатов уранила и нептунила, например, $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2$ (Krivovichev et al., 2002a) и $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2$ (Grigor'ev et al., 1992). Слои, относящиеся к топологиям типов $cc2-1:2-4$ и $cc2-1:2-5$ имеют почти идентичный химический состав и внешне очень похожи. Графы

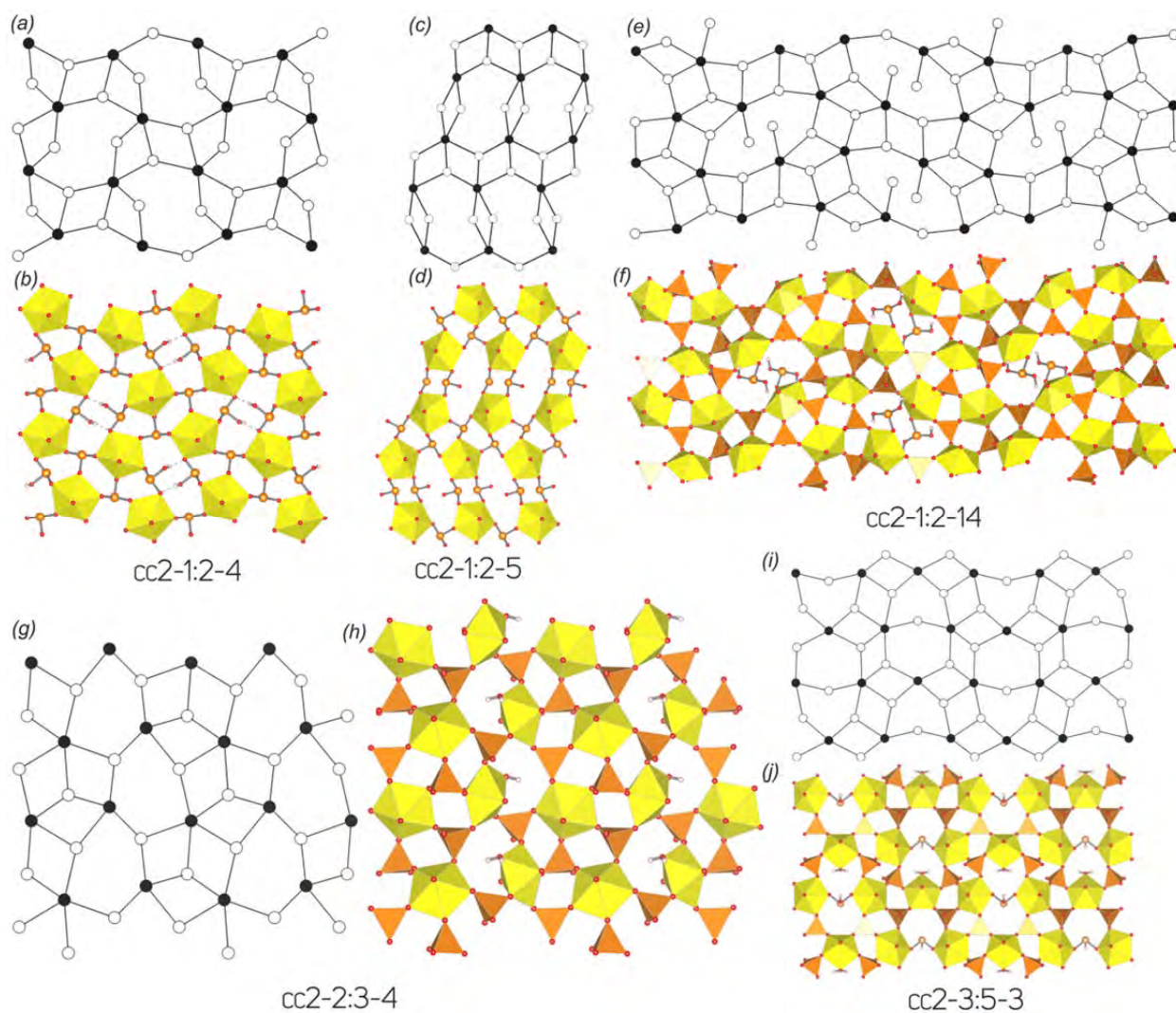


Рисунок 2.10. Слоистые комплексы в структурах синтетических селенитов и селенит-селенатов уранила, основанные на вершинно-связанных полиэдрах (а-ж: см. текст для деталей). Условные обозначения: см. Рис. 2.9; группы $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4$ = оранжевые тетраэдры.

этих топологий построены из одинаковых четырех- и восьмичленных колец и даже имеют одинаковую связность черных и белых вершин (многогранники U и Se соответственно), но топологии разнятся из-за отличий в координационной последовательности (Krivovichev, 2008). Такие химически идентичные, но топологически разные, структурные единицы называют топологическими или структурными изомерами. Следует отметить, что топология $cc2-1:2-4$ гораздо более распространена среди неорганических оксосолей, чем $cc2-1:2-5$. Если неподеленную электронную пару селенитной пирамиды приравнять к четвертой несвязной вершине селенатного тетраэдра, текущий изомер можно описать матрицей (**uddu**)(**dduu**).

Кристаллическая структура соединения **41** (Kovrugin et al., 2012a) основана на двумерных комплексах, обладающих уникальной топологией как для структурной химии урана, так и для химии неорганических оксисолей в целом, которая относится к типу $cc2-1:2-14$ (Рис. 2.10e,f). Атомы U расположены в центре пентагональных дипирамид. Каждая группа $[SeO_4]^{2-}$ является трехсвязной, координирующей три уранил-иона, тогда как протонированные гидроселенитные группы координируют только один *Ur*. Топология примечательна наличием односвязных ветвей внутри восьмичленных циклов, которые на самом деле являются группами селеновой кислоты.

Кристаллическая структура соединения **25** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2002a) основана на слоистых комплексах с топологией типа $cc2-1:2-19$ (Рис. 2.11a,b), которая является производной отенитовой топологии (Krivovichev, 2008), где каждая пентагональная дипирамида уранила имеет только одно ребро, общее с селенитной группой. Граф слоя состоит только из восьмичленных колец. Текущий изомер можно описать матрицей (**uudd**)(**uddu**)(**dduu**)(**duud**).

Соединение **26** (Almond et al., 2002) является единственным известным селенитом уранила, структура которого основана на слоистых комплексах с топологией типа $cc2-1:2-21$ (Рис. 2.11c,d). Граф U-содержащего слоя состоит из плотных 4-членных и больших 12-членных колец. Двойные связи между черными и белыми вершинами в графе указывают на то, что координационный полиэдр уранила и селенитная пирамида связаны через общее ребро. Несмотря на то, что группы $[SeO_3]^{2-}$ являются двухсвязными, объединение по ребрам создает возможность для ориентационной изомерии расположения неподеленной электронной пары. Данный изомер может быть описан с помощью матрицы (**ud**). Интересно, что «межслоевые» катионы Ba^{2+} на самом деле расположены внутри слоя – внутри 12-членных колец.

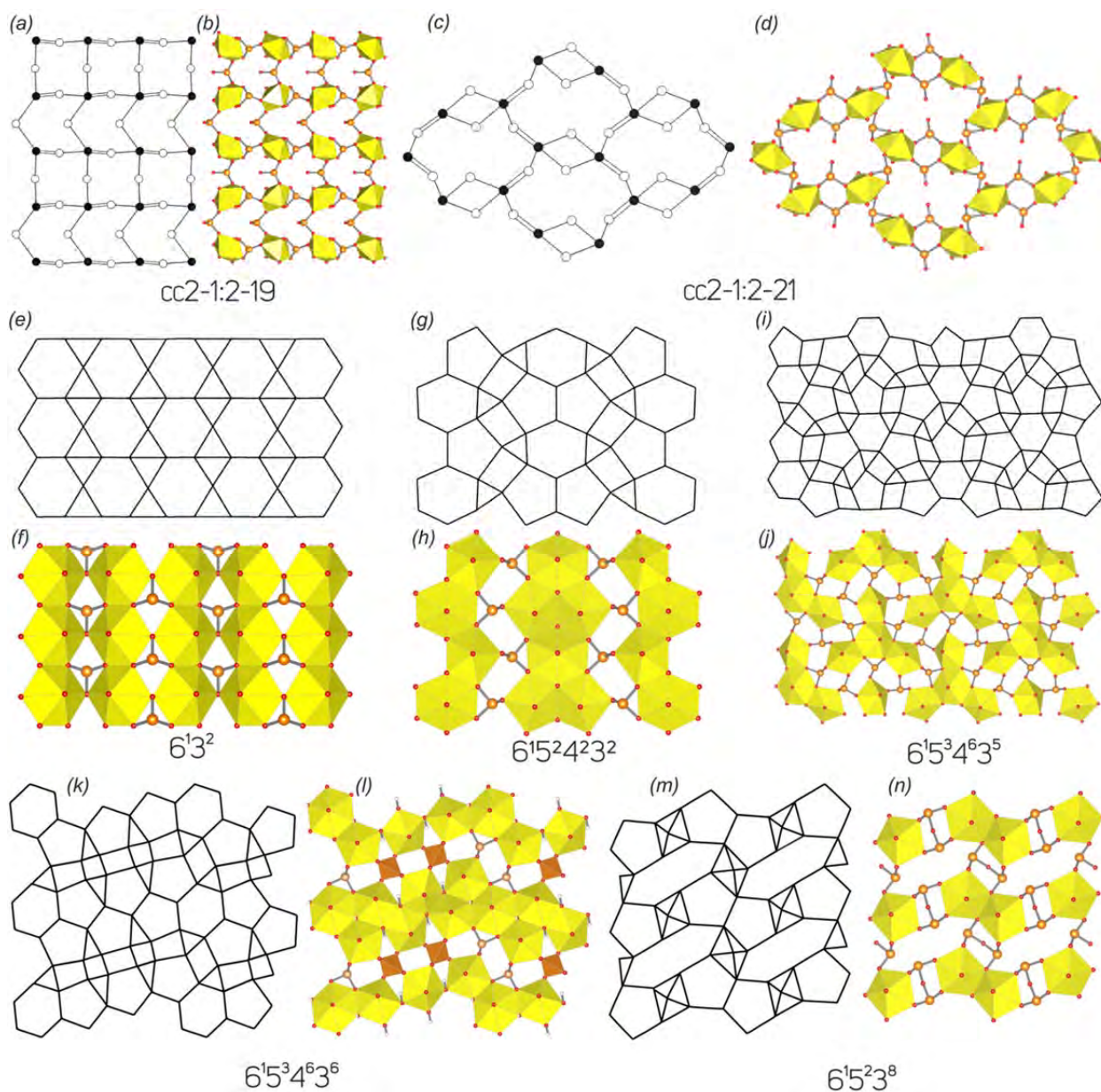


Рисунок 2.11. Слоистые комплексы в структурах природных и синтетических селенитов и селенит-селенатов уранила, основанные на реберно-связанных полиэдрах (а-п: см. текст для деталей). Условные обозначения: см. Рис. 2.9 и 2.10.

Соединение **42** (Gurzhiy et al., 2015a) попало в текущий обзор с довольно большим допуском. В структуре имеются три неэквивалентные позиции Se, только одна из которых заселена как Se(VI), так и Se(IV), причем количество последних очень мало (~ 0.07 атома на формульную единицу). Топология слоев относится к типу *cc2-2:3-4* (Рис. 2.10g,h) и является одной из наиболее распространенных среди синтетических сульфатов, хроматов и селенатов уранила (известно > 30 структур), но она не была отмечена ни разу для одного соединений с более высоким содержанием селенит-ионов, чем в данной структуре.

Кристаллические структуры трех соединений, темплатированных органическими молекулами, **43** (Krivovichev et al., 2006a), **44**, и **45** (Gurzhiy et al., 2015a) основаны на слоях с соотношением U:Se = 3:5, образовавшихся в результате полимеризации координационных полиэдров $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$ и $[\text{HSe}^{\text{IV}}\text{O}_3]^-$ через общие атомы кислорода. Граф слоя соответствует топологии типа *cc2-3:5-3*, сложенной четырех- и шести-членными циклами (Рис. 2.10i,j). Такая топология неорганических комплексов является типичной для селенит-селенатов уранила, но также была отмечена в некоторых чистых селенатах уранила, например, $\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})]$ (Krivovichev and Kahlenberg, 2005a). Наличие двусвязных селенитных тригональных пирамид и трехсвязных селенатных тетраэдров приводит к возможности существования геометрической изомерии. Таким образом, ориентационная матрица для **43** и **44** может быть записана как **(ududud)(ud□du□)**, а для соединения **45** как **(duuudd)(ud□du□)**.

Простейший селенит уранила, по крайней мере с химической точки зрения, $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)]$ (Loopstra and Brandenburg, 1978), имеет слоистую структуру (Рис. 2.11e,f). По данным Луссьера и др. (Lussier et al., 2016) анионная топология слоя этого соединения относится к топологии, состоящей из треугольников и шестиугольников. Топология слоя в соединении **27** такая же, как и в минерале резерфордин $[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)]$ (Christ et al., 2005; Finch et al., 1999), поэтому данную топологию еще называют «резерфординовой». Данная топология состоит из параллельных цепочек реберно-связных шестиугольников, разделенных димерами реберно-связных треугольников. Каждый шестиугольник заселен *Ur*, а один из треугольников в димере заселен группой $[\text{SeO}_3]^{2-}$. Оставшаяся половина треугольников вакантна. Электронейтральные слои связаны между собой только за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Следует отметить, что недавно было получено изоструктурное соединение нептунила (Diefenbach et al., 2014).

Одной из наиболее примечательных топологий среди селенитов уранила можно считать фосфуранилитовую анионную топологию (Рис. 2.11g,h): кристаллические структуры мартозита, гийменита и ларисаита основаны на слоях такого топологического

типа. Более того, из-за сходства симметрии и параметров элементарных ячеек можно предположить, что хайнесит и пиретит (хотя их структуры до сих пор неизвестны), имеют аналогичную архитектуру. Кроме минералов, известны еще два синтетических Li- и Sr-содержащих селенита уранила, которые имеют структуру, основанную на двумерных комплексах с фосфуранилитовой анионной топологией. Фосфуранилитовая топология состоит из двух типов чередующихся бесконечных цепочек: первый тип – это димеры из связанных через общее ребро пятиугольников, чередующиеся с реберно-связными шестиугольниками; второй – зигзагообразные цепочки из чередующихся треугольников и квадратов, связанных через общие ребра (Lussier et al., 2016; Demartin et al., 1991). Топология может быть описана циклическим символом $6^15^24^23^2$, где все шести- и пятиугольники соответствуют полиэдрам уранила, треугольники соответствуют селенитным группам, а квадраты остаются вакантными. В кристаллических структурах природных и синтетических соединений дополнительные одно-, двухвалентные катионы и молекулы H_2O располагаются в межслоевом пространстве, образуя системы ковалентных и водородных связей для построения трехмерной структуры. В кристаллической структуре мартозита катионы Cu^{2+} располагаются между уранил-селенитными слоями и октаэдрически координированы двумя атомами O, принадлежащих уранил-ионам из выше- и нижележащих слоев, и четырьмя атомами O молекул H_2O из межслоевого пространства. Также в межслоевом пространстве расположены четыре «цеолитоподобные» молекулы H_2O , которые не связаны ковалентно с катионами и удерживаются в структуре только за счет водородных взаимодействий. Позиции Na^+ и K^+ в структуре ларисаита характеризуются частичной заселенностью, также как и позиции молекул H_2O и гидроксония, которые статистически распределены по шести позициям, расположенным в межслоевом пространстве. Таким образом, в структуре существует два типа молекул H_2O , также как и в структуре мартозита: координирующие щелочные катионы и «цеолитоподобные». В кристаллической структуре ларисаита катионы Na^+ и K^+ поочередно заполняют пустоты в соседних полостях межслоевого пространства, тогда как в структуре гийменита эти полости являются эквивалентными и заселены только катионами Ba^{2+} . Стоит отметить, что в результате предыдущих исследований структуры гийменита (Pierrot et al. 1965; Cooper and Hawthorne, 1995) были определены только две позиции молекул H_2O , координирующих катионы Ba^{2+} , оставляя, таким образом, значительную полость вакантной. Структурные исследования, проведенные в рамках данной работы при низких температурах, позволили определить третью позицию молекулы H_2O , расположенную в той полости, что позволяет изменить формулу минерала

гйменит на $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$. Подобная неоднозначность позволяет считать количество молекул H_2O в данных структурах переменным, которое может зависеть от химического состава, а также от температурных и влажностных условий хранения образцов. Еще одной интересной особенностью является то, что структуры природных и синтетических соединений относятся к разным геометрическим изомерам. Изомер **(ud)(du)** был определен в структурах Li- и Sr-содержащих синтетических селенитов уранила, а в кристаллических структурах всех трех минералов обнаружен изомер **(ud)(ud)**. Следует отметить, что реализация изомера **(ud)(du)** приводит к образованию ступенчатых слоев, в которых каждая последующая цепочка из полиэдров уранила, связанных чеерз общие ребра, расположена выше уровня предыдущей цепочки, тогда как изомер **(ud)(du)** приводит к образованию зигзагообразных уранил-селенитных слоев, в которых цепочки из полиэдров уранила попеременно расположены выше или ниже средней плоскости слоя (Рис. 2.12).

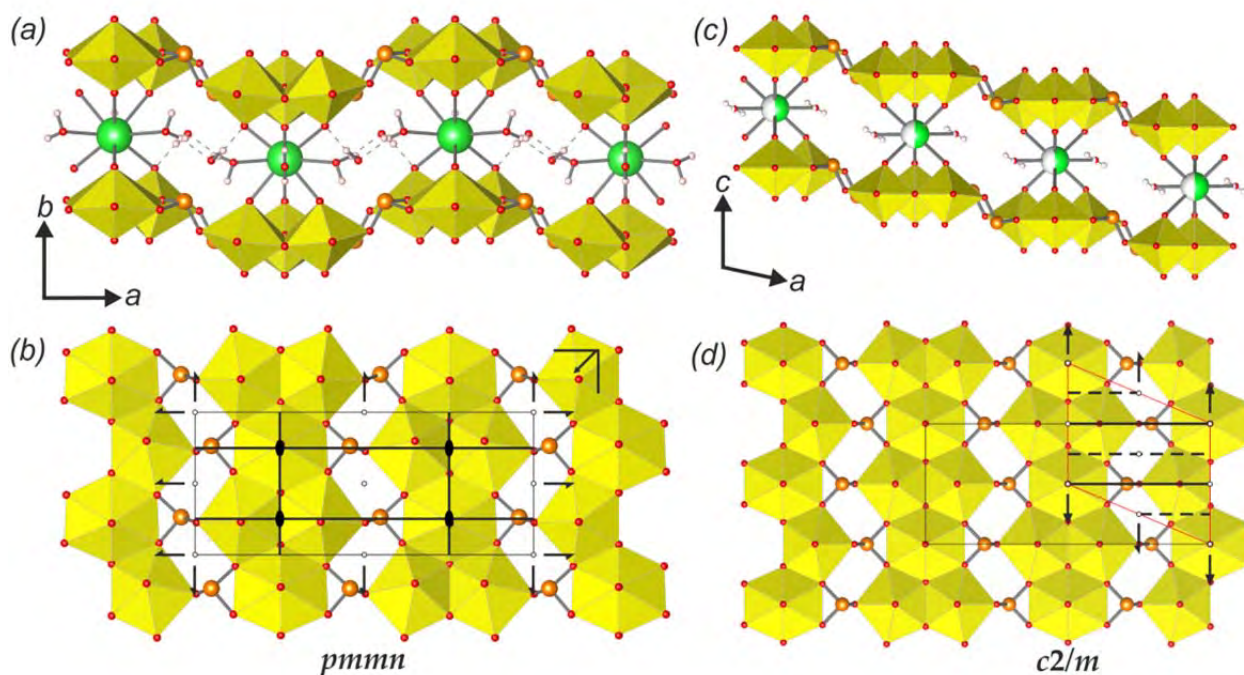


Рисунок 2.12. Проекция кристаллических структур вдоль слоёв, уранил-селенитные слои, элементы симметрии и соответствующие слоевые группы симметрии для гйменита (a и b) и $\text{Sr}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (c и d). Условные обозначения: см. Рис. 2.9.

Ещё одна топология, состоящая из шести-, пяти-, четырех- и треугольников является довольно редкой, и может быть описана циклическим символом $6^15^34^63^5$ (Рис. 2.11i,j). Известны всего три соединения, структура которых основана на слоях данного

типа. Два из них представляют собой Cs-содержащий (Wylie and Burns, 2012) и органически темплатированный (Wylie et al., 2014) селениты уранила, а третий – довольно экзотическое $Cs_2[(UO_2)_4(Co(H_2O)_2)_2(HPO_4)(PO_4)]$ уранил-фосфатное соединение (Shvareva and Albrecht-Schmitt, 2006). Слои образованы специфическими гептамерами: гексагональная дипирамида уранила располагается в центре, деля каждое четное экваториальное ребро с тремя пентагональными дипирамидами уранила, в то время как нечетные ребра являются общими с группами $[SeO_3]^{2-}$. Связывание этих гептамеров в слой происходит через третьи вершины селенитных групп, и две дополнительные селенитные группы, связанные с каждой пентагональной дипирамидой, которые делят все три атома O с тремя соседними гептамерами. Таким образом, все шести- и пятиугольники в анионной топологии заняты ионами уранила, треугольники – селенитными группами, четырехугольники остаются вакантными. Следует отметить, что расположение неподеленной электронной пары в структурах обоих селенитов уранила различно. В структуре Cs-содержащего селенита уранила ориентировка неподеленных электронных пар вокруг кластера из дипирамид уранила неравномерна и может быть описана матрицей (**uuudduuudd**), тогда как в структуре органически темплатированного селенита уранила распределение равномерное (**uududuuddudd**). Однако, это не приводит к видимым различиям в искажениях или изгибах слоев.

Кристаллическая структура Cs-содержащего селенит-селената уранила **31** (Wylie and Burns, 2012) основана на слоях уникальной анионной топологии с циклическим символом $6^15^64^63^6$ (Рис. 2.11k,l), которая может быть представлена, как модульная структура, состоящая из чередующихся блоков фосфуранилитовой и циппеитовой анионных топологий. Последняя, как известно, является одной из наиболее распространенных топологий среди природных сульфатов уранила (Gurzhiy and Plášil, 2019). Циппеитовый фрагмент топологии включает селенатные тетраэдры, а фосфуранилитовый фрагмент содержит селенитные группы.

Кристаллическая структура единственного диселенита уранила (Trombe et al., 1985) основана на слоях анионной топологии типа $8^15^23^8$ (Рис. 2.11m,n), состоящей из восьми-, пяти- и треугольников. Слоистые комплекса построены из димеров пентагональных дипирамид уранила, связанных через общее ребро, которые организованы аналогично структурам таких минералов, как делиенсит, $Fe[(UO_2)_2(SO_4)_2(OH)_2](H_2O)_7$ (Plášil et al., 2012b) или плашилит, $Na(UO_2)(SO_4)(OH)(H_2O)_2$ (Kampf et al., 2015c), но характер их связывания заметно отличается. Вместо изолированных групп, димеры уранила связаны между собой по удлинению и с боковых сторон через общие вершины с диселенитными

группами. Кроме того, неподеленные электронные пары внутри оксианионов $[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$ сонаправлены. В тех диселенитных группах, которые расположены по удлинению димеров из дипирамид уранила, неподеленные электронные пары ориентированы в одну сторону относительно плоскости слоя, тогда как в группах, расположенных сбоку димеров, направление неподеленной электронной пары – противоположное. Кристаллическая структура **32** является безводной и не содержит дополнительных ионов, таким образом, электронейтральные слоистые комплексы связаны в трехмерную структуру посредством электростатических взаимодействий с участием только неподеленных электронных пар.

Структурная и топологическая сложность селенитов уранила

Кристаллическая структура дерриксита основана на одномерных уранил-селенитных комплексах, симметрия которых описывается стержневой группой симметрии $\bar{c}m11$. Вместе с тем, максимальная (топологическая) симметрия цепочек описывается centrosymmetric стержневой группой $\bar{c}a_2/m11$ (Рис. 2.13а). Упаковка цепочек вдвое увеличивает вклад уранил-селенитного блока (68.107 бит/ячека) в сложность всей структуры, но это всё равно остаётся меньшим значением в сравнении с вкладом межцепочечного Cu-O комплекса (96.370 бит/ячека) и практически равным вкладу межцепочечной системы водородных связей (64.287 бит/ячека; Рис. 2.14 и 2.15). Замещение тетрагональных дипирамид уранила на пентагональные и появление дополнительной молекулы H_2O в экваториальной плоскости Ur сохраняет топологию, но удваивает размер элементарного фрагмента приведенной ячейки и изменяет его топологическую симметрию на стержневую группу $\bar{c}a_12/a1$ (Рис. 2.13b). Отсутствие межцепочечной подструктуры в соединениях **8** и **9** делает параметры топологической сложности равными параметрам структурной сложности для всей структуры.

Топологическая симметрия уранил-селенитной цепочки в структуре демесмэкерита описывается моноклинной стержневой группой $\bar{c}a_2v/m11$, что выше, чем реальная симметрия цепочки, описываемая группой $\bar{c}1$ (Рис. 2.13c). В случае демесмэкерита, уранил-селенитный субструктурный комплекс (117.207 бит/ячейку) вносит наибольший вклад в параметры сложности всей структуры. Межцепочечный комплекс вносит несколько меньший вклад (85.926 бит/ячейку), и даже ещё меньший вклад приходится на систему H-связей (60.842 бит/ячейку; Рис. 2.14 и 2.15).

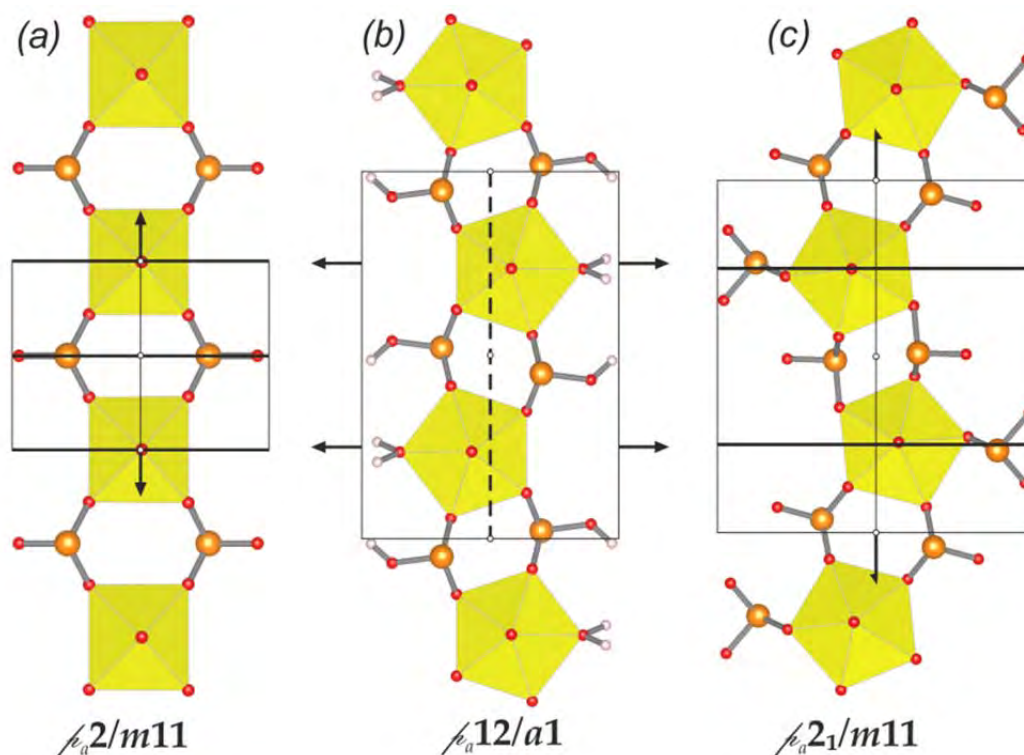


Рисунок 2.13. Уранил-селенитные цепочки и их максимальные стержневые группы симметрии в структурах дерриксита (а), $[(UO_2)(HSeO_3)_2(H_2O)]$ (b) и демесмэкерита (с). Условные обозначения: см. Рис. 2.9.

Кристаллические структуры 17 селенитов и селенит-селенатов уранила основаны на слоях топологического типа $cc1-1:2-4$, и они почти равномерно распределены между неорганическими и органически темплатированными соединениями, имеющими различные одновалентные неорганические катионы и протонированные молекулы аминов различных форм и размеров в качестве межслоевых блоков. Более того, данная топология сохраняется и при изменении химического состава уранил-содержащих слоев, учитывая наличие селенитов, селенит-гидроселенитов и гидроселенит-селенатов уранила в данной группе соединений. Интересно также и то, что все изомеры в этом семействе соединений, включая химические замещения и наличие двух геометрических изомеров (см. Главу 2.2 *Топологический анализ...*), имеют топологическую симметрию слоя, которая описывается слоевой группой $p2_1/b$ (Рис. 2.16). Более того, топологическая симметрия сохраняется в реальной структуре практически всех соединений, за исключением двух из них (Таблица 2.5). Все три вышеупомянутых характеристики указывают на то, что данный топологический тип необычайно устойчив и является одним из наиболее предпочтительных в системах с соотношением $U:T = 1:2$. Что касается расчетов сложности, то, конечно, они будут в первую очередь зависеть от количества орбит

Таблица 2.5. Параметры структурной и топологической сложности для селенитов и селенит-селенатов уранила.

№	Формула	Топология	Параметры сложности кристаллической структуры				Структурная сложность U-Se комплекса			Топологическая сложность U-Se комплекса				
			Пр. гр.	ν	I_G	$I_{G,total}$	Слоевая или стержневая гр. симм.	ν	I_G	$I_{G,total}$	Слоевая или стержневая гр. симм.	ν	I_G	$I_{G,total}$
Цепочки														
1	Cu ₄ [(UO ₂)(SeO ₃) ₂](OH) ₆ / дерриксит	cc1-1:2-1	<i>Pn2₁m</i>	54	4.236	228.764	<i>∕c</i> m11	11	3.096	34.054	<i>∕a</i> 2/m11	11	2.187	24.054
8	[(UO ₂)(HSeO ₃) ₂ (H ₂ O)]		<i>A2/a</i>	32	3.125	100.000	<i>∕a</i> 12/a1	32	3.125	100.000	<i>∕a</i> 12/a1	32	3.125	100.000
9	[(UO ₂)(HSeO ₃) ₂](H ₂ O)		<i>C2/c</i>											
2	Pb ₂ Cu ₅ [(UO ₂) ₂ (SeO ₃) ₆ (OH) ₆](H ₂ O) ₂ / демесэкрит	cc1-1:3-2	<i>P-1</i>	55	4.800	263.975	<i>∕c</i> -1	30	3.907	117.207	<i>∕a</i> 2 \sqrt /m11	30	3.374	101.207
33	[C ₄ H ₁₂ N][[(UO ₂)(SeO ₃)(NO ₃)]	cc1-1:2-12	<i>C2/m</i>	56	4.236	237.212	<i>∕a</i> 2 \sqrt /m11	22	3.096	68.108	<i>∕a</i> 2 \sqrt /m11	22	3.096	68.108
10	Ca[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	cc1-1:2-14	<i>P-1</i>	24	3.585	86.039	<i>∕c</i> -1	22	3.459	76.108	<i>∕c</i> -1	22	3.459	76.108
11	Sr[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]													
12	Sr[(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O) ₂	cc1-1:2-15	<i>P-1</i>	36	4.170	150.117	<i>∕c</i> -1	22	3.459	76.108	<i>∕c</i> -1	22	3.459	76.108
13	Na ₃ [H ₃ O][(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O)													
Слой с вершинно-связными полиэдрами														
14	[NH ₄] ₂ [(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O) _{0.5}	cc2-1:2-4	<i>P2₁/c</i>	94	4.576	430.131	<i>p2₁/b</i>	44	3.459	152.196		44	3.459	152.196
15	[NH ₄][[(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	68	4.087	277.947	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				
16	K[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	52	3.700	192.423	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				
17	Rb[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	52	3.700	192.423	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				
18	Cs[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/c</i>	104	4.700	488.846	<i>p2₁</i>	48	4.585	172.080				
19	Cs[((U,Np)O ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	52	3.700	192.423	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				
20	Tl[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	52	3.700	192.423	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				
21	Cs[(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)](H ₂ O) ₃		<i>P2₁/n</i>	88	4.459	392.430	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080
22	Na[(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)](H ₂ O) ₄		<i>P2₁/n</i>	100	4.644	464.386	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				
34	[C ₆ H ₁₄ N ₂] _{0.5} [(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)](H ₂ O) _{0.5} (CH ₃ CO ₂ H) _{0.5}		<i>Pnma</i>	228	4.991	1137.899	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				
35	[C ₄ H ₁₂ N ₂] _{0.5} [(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/c</i>	84	4.392	368.955	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				
36	[(C ₂ H ₈ N ₂)H ₂][(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)(NO ₃)] (H ₂ O) _{0.5}		<i>Pbca</i>	264	5.044	1331.720	<i>p2₁/b</i>	48	3.585	172.080				

23	[H ₃ O][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	68	4.087	277.947								
37	[C ₅ H ₁₄ N][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	132	5.044	665.860								
38	[C ₂ H ₈ N][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	96	4.585	440.156	<i>p2₁/b</i>	52	3.700	192.423		52	3.700	192.423
39	[C ₅ H ₆ N][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	100	4.644	464.386								
40	[C ₉ H ₂₄ N ₂][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)](NO ₃)		<i>P-1</i>	208	6.700	1393.691	<i>p-1</i>	52	4.700	244.423				
24	Ag ₂ [(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	<i>cc2-1:2-5</i>	<i>P2₁/n</i>	52	3.700	192.423	<i>p2₁/b</i>	44	3.459	152.215	<i>p2₁/b</i>	44	3.459	152.215
41	[C ₂ H ₈ N][(H ₅ O ₂ (H ₂ O))[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃ (H ₂ SeO ₃)](H ₂ O)	<i>cc2-1:2-14</i>	<i>P2₁/n</i>	204	5.672	1157.175	<i>p2₁/b</i>	$\frac{10}{4}$	4.755	513.528	<i>p2₁/b</i>	$\frac{10}{4}$	4.755	513.528
42	[C ₄ H ₁₅ N ₃][H ₃ O] _{0.5} [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.93} (SeO ₃) _{0.07} (H ₂ O)](NO ₃) _{0.5}	<i>cc2-2:3-4</i>	<i>P2₁/c</i>	212	5.728	1214.319	<i>p2₁</i>	48	4.585	220.078	<i>p2₁</i>	48	4.585	220.078
43	[C ₅ H ₁₄ N] ₄ [(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)](H ₂ SeO ₃)(HSeO ₄)		<i>P-1</i>	258	7.011	1808.897	<i>p-1</i>	74	5.209	385.500				
44	[C ₂ H ₈ N] ₃ (C ₂ H ₇ N)[(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)]	<i>cc2-3:5-3</i>	<i>Pnma</i>	364	5.629	2048.837					<i>p2₁/m</i>	74	4.399	325.500
45	[C ₂ H ₈ N] ₂ [H ₃ O][(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)](H ₂ SeO ₃) _{0.2}		<i>P2₁/m</i>	134	5.200	696.856	<i>p2₁/m</i>	74	4.399	325.500				
Слой с реберно-связными полиэдрами														
25	Pb[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	<i>cc2-1:2-19</i>	<i>Pmc2₁</i>	48	3.835	184.078	<i>p2₁/ma</i>	44	3.641	160.215	<i>p2₁/ma</i>	44	3.641	160.215
26	Ba[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	<i>cc2-1:2-21</i>	<i>P2₁/c</i>	48	3.585	172.078	<i>p2₁/a</i>	44	3.459	152.215	<i>p2₁/a</i>	44	3.459	152.215
27	[(UO ₂)(SeO ₃)]	<i>6¹3²</i>	<i>P2₁/m</i>	14	2.236	31.303	<i>p2₁/m</i>	14	2.236	31.303	<i>p2₁/m</i>	14	2.236	31.303
3	Cu[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₈ / маргозит		<i>Pbn2₁</i>	176	5.459	960.860	<i>pn</i>	38	4.248	161.421				
4	Ba[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₄ / гнийменит		<i>Pmn2₁</i>	70	4.386	307.050	<i>p2₁/mn</i>	38	3.511	133.421	<i>pmmn</i>	38	3.195	121.421
5	Na(H ₃ O)[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₄ / ларисаит	<i>6¹5²4²3²</i>	<i>P11m</i>	73	5.395	393.857	<i>pm</i>	38	4.511	171.421				
28	Sr[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₄		<i>C2/m</i>	28	3.450	96.606	<i>c2/m</i>	19	3.090	58.711	<i>c2/m</i>	19	3.090	58.711
29	Li ₂ [(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₆		<i>P2₁/c</i>	78	4.311	336.261	<i>p2₁/a</i>	38	3.301	125.421				
30	Cs ₂ [(UO ₂) ₄ (SeO ₃) ₅](H ₂ O) ₂	<i>6¹5³4⁶3⁵</i>	<i>P2₁/n</i>	160	5.322	851.508	<i>pn</i>	64	5.000	320.000	<i>p2₁/mn</i>	64	4.250	272.000
46	[C ₈ H ₁₅ N ₂] ₂ [(UO ₂) ₄ (SeO ₃) ₅]		<i>Pnma</i>	328	5.455	1789.277	<i>p2₁/mn</i>	64	4.250	272.000				
31	Cs ₂ [(UO ₂) ₇ (SeO ₄) ₂ (SeO ₃) ₂ (OH) ₄ O ₂](H ₂ O) ₅	<i>6¹5⁶4⁶3⁶</i>	<i>P2₁/m</i>	132	5.226	689.860	<i>p-1</i>	49	4.635	227.121	<i>p-1</i>	49	4.635	227.121
32	UO ₂ Se ₂ O ₅	<i>8¹5²3⁸</i>	<i>P-1</i>	40	4.322	172.877	<i>p1</i>	20	4.322	86.439	<i>p2</i>	20	3.422	68.439

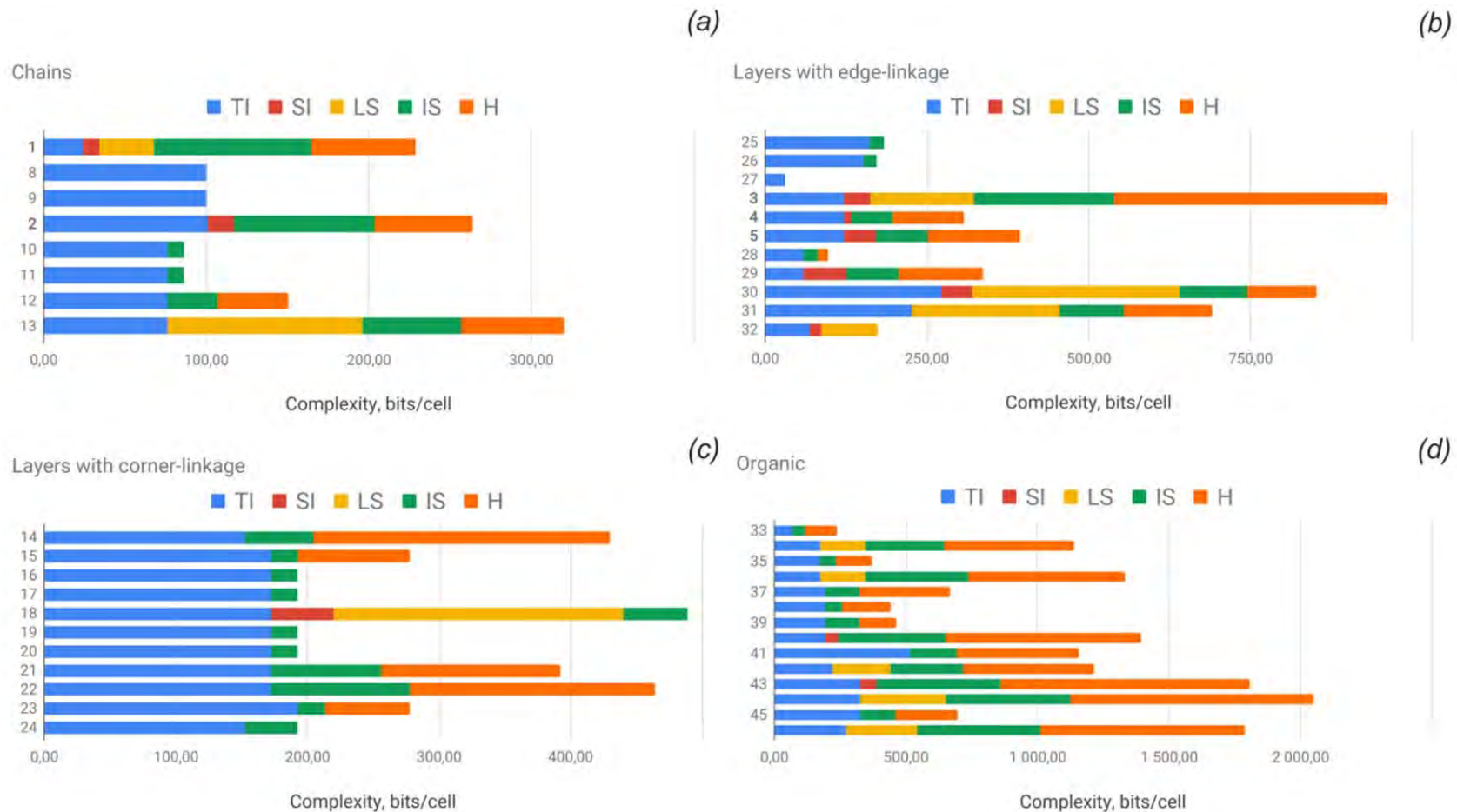


Рисунок 2.14. Лестничные диаграммы, показывающие вклад различных факторов в структурную сложность с точки зрения количества бит на элементарную ячейку, для структур на основе цепочек (а), слоёв с реберно-связными полиэдрами (b), слоёв с вершинно-связными полиэдрами (c) и органически темплатированных соединений (d). Условные обозначения: TI = топологическая информация; SI = структурная информация; LS = упаковка слоёв; IS = межслоевой блок; HB = система H-связей. См. Таблицу 2.5 и текст для деталей.

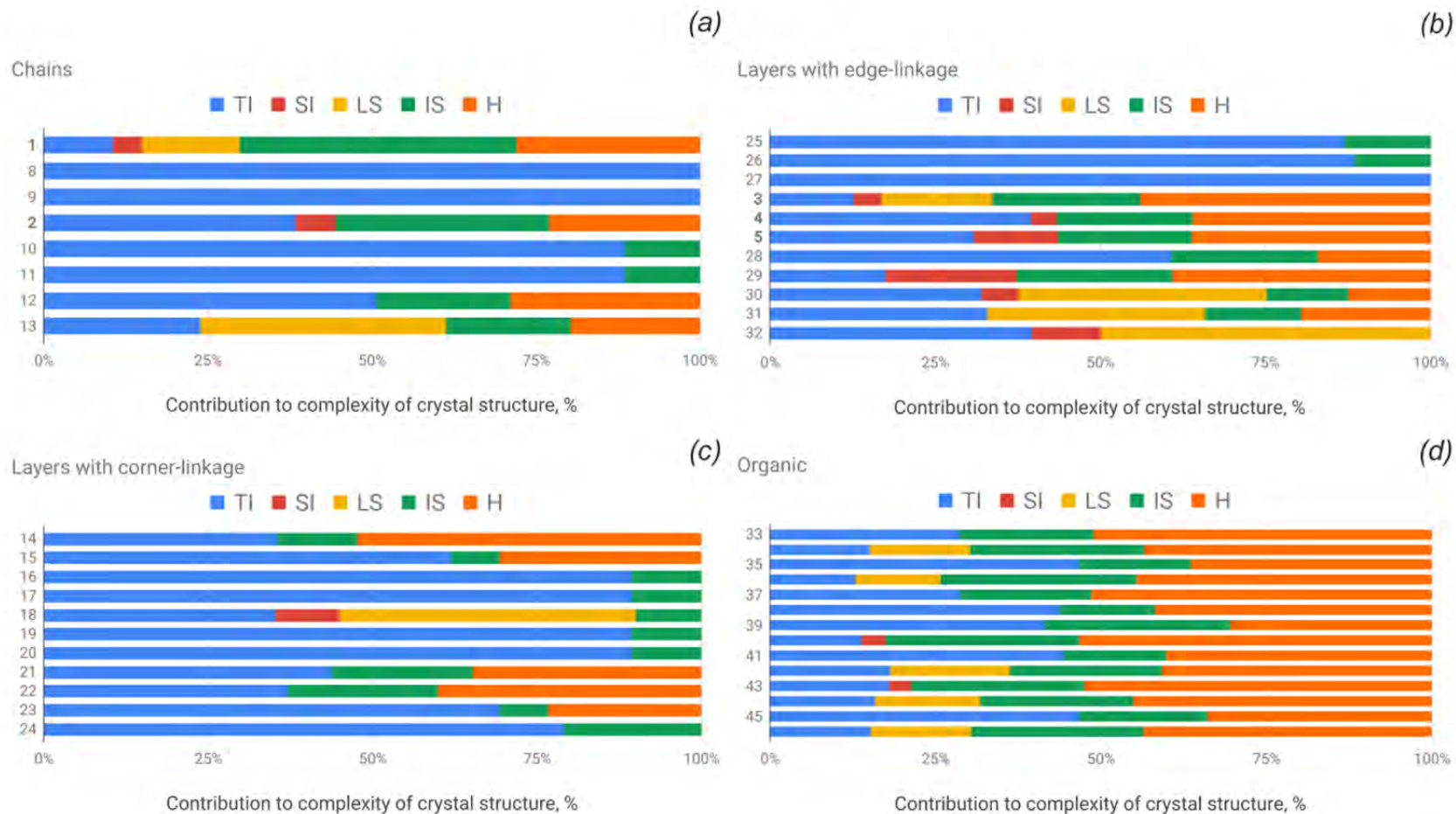


Рисунок 2.15. Лестничные диаграммы, показывающие нормализованный вклад (в %) различных факторов в структурную сложность для структур на основе цепочек (а), слоёв с реберно-связными полиэдрами (б), слоёв с вершинно-связными полиэдрами (с) и органически темплатированных соединений (д). Условные обозначения: см. Рисунок 2.14. См. Таблицу 2.5 и текст для деталей.

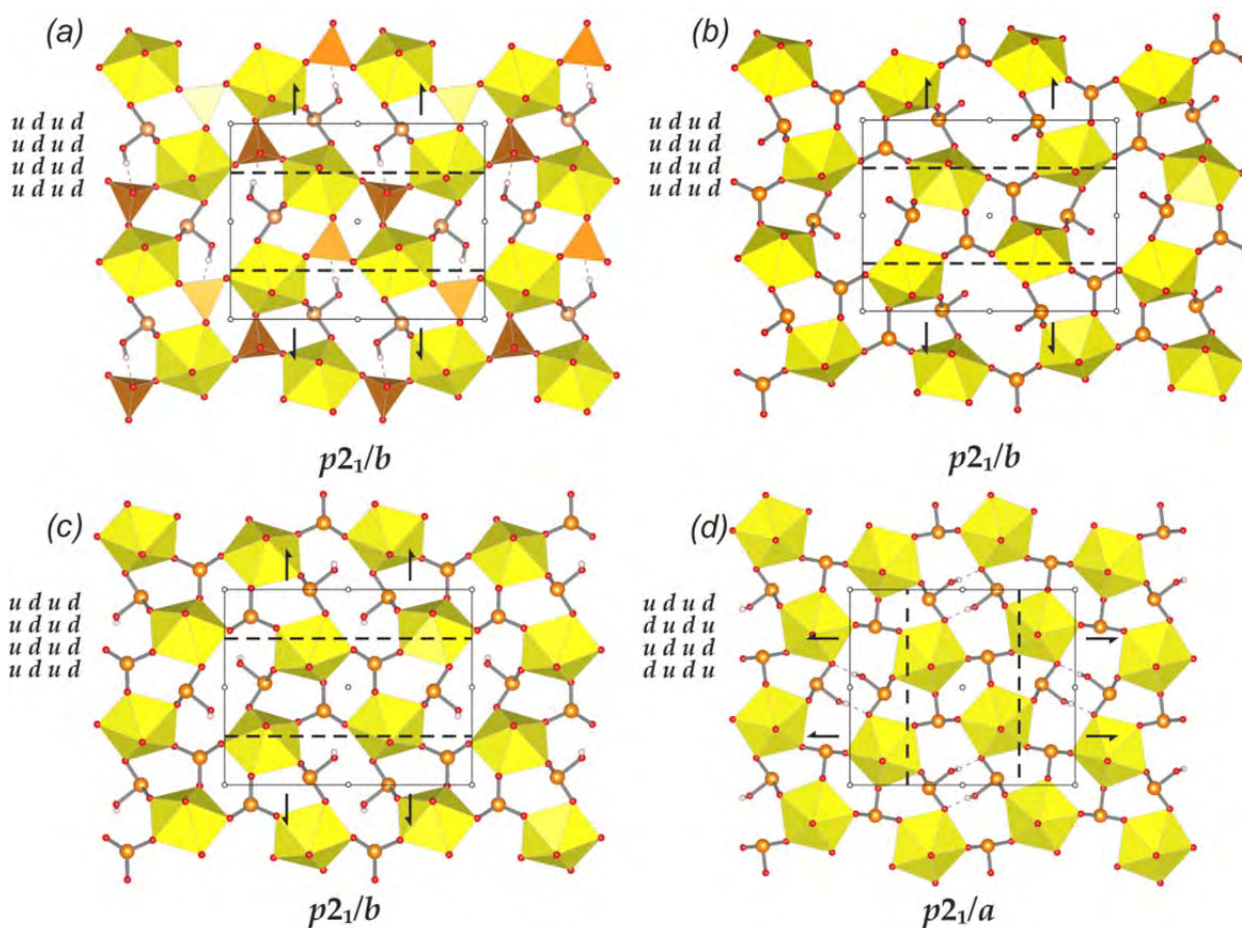


Рисунок 2.16. Уранил-селенитные слои, элементы симметрии и соответствующие слоевые группы симметрии для различных изомеров топологии типа $cc1-1:2-4$ (a-d: см. текст для деталей). Условные обозначения: см. Рис. 2.9 и 2.10.

(атомов). Таким образом, уранил-селенитный слой, не содержащий H, содержит наименьшее количество информации (152.196 бит/ячейку), следующим по порядку будет уранил-селенит-гидроселенитный комплекс (172.080 бит/ячейку) и, наконец, те, что содержат селенатные оксианионы (192.423 бит/ячейку). Аналогичным образом, параметры сложности для всей структуры во многом зависят от размера алифатической части органических молекул.

Кристаллические структуры трех уранил-селенитных минералов и двух синтетических соединений основаны на плотных слоях с фосфуранилитовой анионной топологией. Причем интересно, что природные и синтетические соединения описываются разными ориентационными матрицами (Рис. 2.12). Ориентация $(ud)(du)$ неподеленных электронных пар в структурах синтетических селенитов уранила **28** и **29** приводит к образованию слоев с топологической симметрией $c2/m$ (58.711 бит/ячейку), тогда как максимальная симметрия слоёв в природных соединениях, которые описываются

матрицей **(ud)(ud)**, описывается ромбической слоевой группой *pmmn* (121.421 бит/ячейку). Следует отметить, что только Sr-содержащее синтетическое соединение **28** имеет реальную симметрию слоя, равную топологической. В случае мартозита, гийменита, ларисаита и Li-содержащего синтетического соединения, структурная сложность значительно понижается межслоевыми катионами и молекулами H₂O (Таблица 2.5, Рис. 2.12 и 2.14). Суммарный вклад всех компонентов делает мартозит наиболее сложным неорганическим селенитом уранила (960.860 бит/ячейку; Рис. 2.14 и 2.15). Интересно, что образование того или иного изомера вызывает определенное расположение слоев. Так, **(ud)(ud)** изомер фосфуранилитовой топологии приводит к образованию зигзагообразных слоев, является, по всей видимости, более стабильным, и, скорее всего, термодинамически предпочтительнее в сравнении с другими, поскольку только данный изомер наблюдается в структурах природных слоистых селенитов уранила.

Термическое поведение уранил-селенитных минералов дерриксита и демесмакерита

Данные рентгеновской дифракции монокристаллов дерриксита (**1**) и демесмакерита (**2**) были получены при различных температурах без изменения ориентировки кристаллов в диапазоне от -173 до $+87$ ° C (Gurzhiy et al., 2020b). Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в Таблице S2.1.

В структуре дерриксита (**1**) катион *Ur* координирован четырьмя атомами O_{eq} , расположенными в экваториальной плоскости и принадлежащими селенитным группам, с образованием тетрагональной дипирамиды как координационного полиэдра атомов U. Атомы Se^{4+} в структуре **1** расположены в апикальных вершинах тригональных пирамид, в основании которых находятся три атома O. Селенитные оксоанионы обладают классической координационной геометрией, при этом неподелённая электронная пара удерживает лиганды O с противоположной стороны катиона Se^{4+} , в то время как сама неподелённая пара располагается и ведет себя по аналогии с четвертой вершиной правильного тетраэдра. Все четыре атома O_{eq} полиэдра *Ur* являются общими с группами $[SeO_3]^{2-}$, тогда как каждая селенитная группа имеет только два атома O, общих с двумя соседними *Ur*, что приводит к образованию бесконечной цепочки, как основного строительного блока структуры **1** (Рис. 2.9а,с, 2.17а,б). Цепочки вытянуты вдоль [001], а экваториальные плоскости тетрагональных дипирамид *Ur* расположены параллельно (101). Атомы Cu в структуре **1** обладают искаженной октаэдрической координацией с почти квадратной экваториальной плоскостью из групп OH^- и вытянутыми апикальными

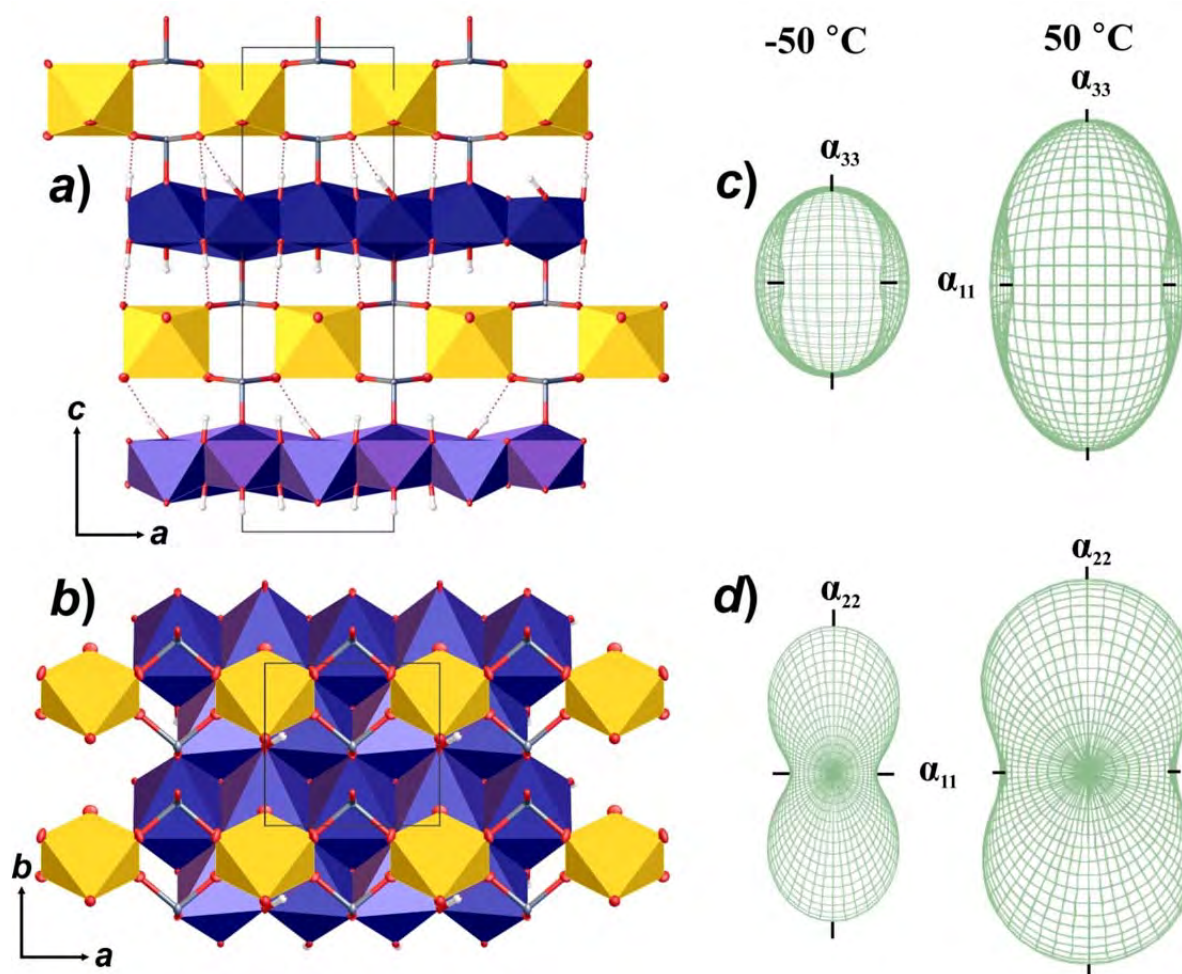


Рисунок 2.17. Кристаллическая структура дерриксита (1): проекция вдоль b (a); проекция вдоль c (b); ориентировка фигуры тензора термического расширения (ТТР) относительно проекции структуры (c,d). Условные обозначения: см. Рис. 2.9; Си полиэдры = тёмно-синий; атомы Se = серый; атомы H = небольшие белые сферы; фигуры ТТР: расширение = зелёный, сжатие = красный.

контактами с атомами O, вследствие эффекта Яна-Теллера. Каждый атом Си имеет общие экваториальные гидроксильные группы с соседними атомами Си, образуя триоктаэдрические слои (Рис. 2.17a,b), параллельные (010). Медно-кислородные слои связаны с уранил-селенитными цепочками через апикальные атомы O, которые являются третьими вершинами селенитных групп, несвязных с Ur . Дополнительное объединение осуществляется через систему H-связей, которая включает гидроксильные группы из Си-содержащего слоя, а также атомы O_{Ur} и O_{eq} из U-содержащих цепочек ($OH7 \cdots O3$, $OH8 \cdots O1$, $OH9 \cdots O5$, $OH10 \cdots O5$). Стереохимически активные неподелённые электронные пары катионов Se^{4+} направлены в сторону соседних уранил-селенитных цепочек.

В структуре демесмэкерита (2) *Ur* окружен в экваториальной плоскости пятью атомами O_{eq} , принадлежащими селенитным группам, с образованием пентагональной дипирамиды, как координационного полиэдра атомов U. В структуре 2 находятся три кристаллографически неэквивалентных атома Se^{4+} , расположенных в апикальных вершинах тригональных пирамид, окруженных тремя атомами O. Se1- и Se2-центрированные группы имеют два атома O, общих с двумя соседними *Ur*, в то время как третья Se3-центрированная группа имеет только один атом O, общий с *Ur*, что приводит к образованию бесконечной уранил-селенитной цепочки (Рис. 2.9d,e, 2.18a,b). *Ur* ионы делят четыре атома O_{eq} с двухсвязными селенитными группами, тогда как пятая экваториальная вершина является общей с ещё одной монодентатной пирамидой $[SeO_3]^{2-}$. Уранил-селенитные цепочки ориентированы вдоль $[101]$, причем экваториальные плоскости пентагональных дипирамид *Ur* ориентированы параллельно (101). Цепочки уложены друг над другом, образуя блоки, ориентированные параллельно (010) (Рис. 2.18a,b). Эти блоки, в свою очередь, разделены слоями из Cu- и Pb-центрированных координационных полиэдров через общие рёбра. В структуре 2 располагаются три кристаллографически неэквивалентных атома Cu, которые обладают тремя различными координационными геометриями $[Cu1O_4(OH)_2]^{8-}$, $[Cu2O_3(OH)_3]^{7-}$ и $[Cu3O_2(OH)_3(H_2O)]^{6-}$, а также один неэквивалентный катион Pb^{2+} , расположенный в центре девятивершинного комплекса $[PbO_6(OH)_2(H_2O)]^{12-}$. Атомы Cu1 обладают (2 + 4) искаженной геометрией, а атомы Cu2 и Cu3 имеют (4 + 2) координацию, которая считается более стабильной. В работе (Nathaway, 1984) было показано, что Cu^{2+} -содержащие полиэдры с (2 + 4) геометрией могут быть случаем динамического эффекта Яна-Теллера ряда (4 + 2) комплексов, которые быстро меняют ориентировку при различных температурах. Однако, согласно полученным данным, подобный эффект обнаружен не был. Cu-центрированные полиэдры образуют два типа цепочек, направленных вдоль $[100]$ и связанных между собой Pb-центрированными комплексами и общей группой O13H. Первый тип образован чередующимися ...–один Cu1– два Cu3 – один Cu1– два октаэдра Cu3–..., связанными через общие ребра. В данном случае октаэдр Cu1 имеет четыре общих ребра с четырьмя полиэдрами Cu3, а Cu3 имеет два общих ребра с двумя октаэдрами Cu1 и одно ребро с соседним Cu3. Этот тип соединения является сокращением триоктаэдрического слоя в структуре 1. Второй тип – это узкая, шириной в один октаэдр цепочка, построенная из Cu2-центрированных полиэдров, которые объединяются только через два общих ребра.

Следует отметить, что дерриксит и демесмэкерит – единственные уранил-селенитные минералы, структуры которых построены на бесконечных U-содержащих

цепочках. Кристаллические структуры гийменита, мартозита, хайнесита, пиретита и ларисаита основаны на плотных уранил-селенитных слоях с фосфуранилитовой топологией (Demartin et al., 1991; Gurzhiy et al., 2019a).

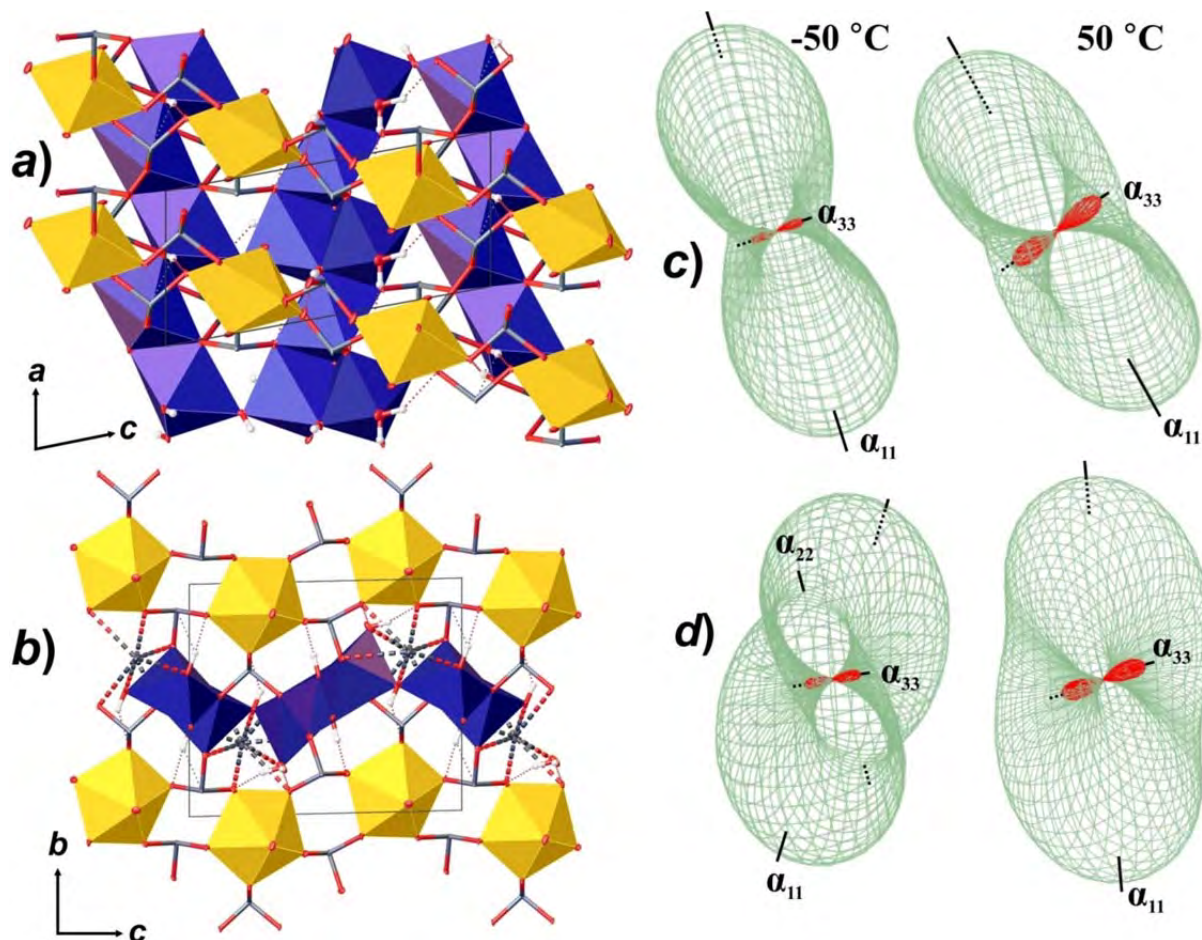


Рисунок 2.18. Кристаллическая структура демесмэкерита (**2**): проекция вдоль b (a); проекция вдоль a (b); ориентировка фигуры тензора термического расширения/сжатия (ТТР) относительно проекции структуры (c,d). Условные обозначения: см. Рис. 2.9 и 2.17; атомы Pb = тёмно-серые, связи Pb–O = тёмно-серые пунктирные линии.

Термическое поведение структур соединений **1** и **2** имеет существенно анизотропный характер (Табл. 2.6). Классическая теория термического поведения кристаллических веществ (Филатов, 1990; Hazen and Downs, 2001; Filatov, 2011) указывает на то, что максимальное тепловое расширение реализуется в направлении самых слабых межатомных взаимодействий.

В кристаллических структурах дерриксита и демесмэкерита можно выделить два типа твердых структурных комплексов. Это уранил-селенитные цепочки и слоистые комплексы, построенные из Cu- и Pb-центрированных полиэдров. Таким образом, можно было бы ожидать, что направления вдоль этих структурных единиц будут наименее

подвержены расширению. И это действительно наблюдается в структуре **1**. Наименьшее тепловое расширение в структуре дерриксита реализуется вдоль направления уранил-селенитных цепочек [100]. Непосредственно координационные полиэдры уранила, селена и меди испытывают практически идентичное по величинам расширение, что видно из Таблицы S2.2. Таким образом, брусито-подобный слой испытывает равномерное расширение как вдоль [100], так и вдоль [010]. Слои из октаэдров меди, параллельные плоскости (010), связываются с уранил-селенитными цепочками посредством системы водородных связей, ориентированных примерно вдоль [001]. Прочное связывание в структуре за счет ковалентных взаимодействий в направлении [010] реализуется только в пределах триоктаэдрического слоя из полиэдров Cu. Следует также отметить, что значения некоторых из *cis*-углов Cu–O–Cu уменьшаются с температурой, что может быть связано с реакцией плотной структуры триоктаэдрического слоя на увеличение длин связей Cu–O.

Таблица 2.6. Значения коэффициентов тензора термического расширения α_{ii} ($i = 1-3$) $\times 10^6$ °C⁻¹ и ориентировка относительно главных осей в структурах **1** и **2**.

Соединение	T (°C)	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\langle a_{11}a \rangle$	$\langle a_{22}b \rangle$	$\langle a_{33}c \rangle$
1	-100	2.5	17.6	4.4	0	0	0
	-50	8.2	29.3	15.7	0	0	0
	0	13.9	40.9	27.0	0	0	0
	50	19.5	52.4	38.2	0	0	0
2	-100	36.6	12.3	-3.9	25.2	24.8	5.9
	-50	32.6	14.5	-3.9	32.3	30.7	9.2
	0	29.8	16.3	-4.7	42.4	39.6	15.1
	50	28.5	17.6	-6.5	55.1	51.8	22.4

Термическое поведение структуры демесмэкерита несколько более сложное, нежели структуры дерриксита. Первое, что необходимо отметить, при нагревании меняется ориентировка фигуры тензора термического расширения. Так, при низких температурах коэффициент α_{33} , соответствующий сжатию структуры, практически совпадает с [001], а затем смещается в сторону телесной диагонали элементарной ячейки. Хотя это направление соответствует пространству между уранил-селенитными цепочками с дефицитом прочных связей, сжатие структуры и поворот фигуры тензора термического расширения в основном следует отнести к ортогонализации триклинных углов элементарной ячейки. Такой эффект был описан в (Filatov, 2008) и обнаружен в серии недавних работ (Izatulina et al., 2018, 2019). Связь между U-содержащими цепочками и межслоевым Cu–Pb комплексом вдоль [010] происходит через общие атомы O селенитных

групп, что объясняет незначительное расширение структуры в этом направлении. Термическое расширение координационных полиэдров U, Se, Cu и Pb эквивалентно, что видно из динамики длин связей и углов при нагревании (Табл. S2.3). Максимальное термическое расширение структуры **2** наблюдается примерно вдоль направления [100], что совпадает с ориентировкой тонких цепочек Cu-центрированных октаэдров и промежутками между Cu цепочками, заполненными катионами Pb.

В результате исследования термического поведения структур дерриксита, $\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{OH})_6$, и демесмакерита, $\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$, можно сформулировать некоторые общие выводы. Наименьшее расширение наблюдается в направлении уранил-селенитных цепочек, а наибольшее расширение происходит в направлении, нормальном или наклонном к цепям, с низкой плотностью распределения ковалентных связей. Кристаллическая структура демесмакерита испытывает сжатие при нагревании, что связано с ортогонализацией острых углов триклинной элементарной ячейки.

Результаты данного исследования позволяют расширить границы кристаллохимического восприятия U^{6+} -содержащих минералов, и оценить достаточно редко изучаемые параметры, такие как прочностные характеристики кристаллических структур. Так, например, было экспериментально подтверждено, что комплексы уранила являются одними из самых стабильных и жёстких блоков в структурной архитектуре природных и синтетических соединений уранила и определяют термическое поведение всей структуры, что согласуется с результатами недавних исследований (Gurzhiy et al., 2018c, 2020; Kornyaakov et al., 2019). Причём данные выводы справедливы независимо от: 1) размерности U^{6+} -содержащих структурных комплексов; 2) как устройство, так и химического состава и организации межслоевой/межцепочечной структуры.

Данные наблюдения, помимо прочего, подчёркивают разумность выделения U^{6+} -содержащих единиц в качестве фундаментальных строительных блоков всей кристаллической структуры U^{6+} -содержащих соединений и, тем самым, обосновывают структурные иерархии, основанные на описании этих блоков (Burns, 1999, 2005; Lussier et al., 2016).

2.3. Структурные исследования природных соединений уранила и изучение их превращений

Новая природная фаза, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, структурно-близкая уранопилиту

Разнообразие новых природных сульфатов уранила представляет особый интерес (Gurzhiy, Plášil, 2019), поскольку большинство из них не имеют прямых синтетических аналогов и, следовательно, являются новыми для синтетической неорганической химии. Большинство новых сульфатов урана являются продуктами вторичных низкотемпературных гидротермальных процессов, которые часто связаны с кристаллизацией очень сложных минеральных веществ, таких как юингит, $\text{Mg}_8\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_{30}\text{O}_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{138}$, обладающий наиболее сложной структурой, среди известных на сегодняшний день минералов (Olds et al., 2017). Структурная архитектура новых природных сульфатов уранила демонстрирует много общего с синтетическими сульфатами, хроматами, молибдатами и селенатами уранила, что нашло отражение в ряде обзорных работ (Krivovichev and Burns, 2007; Krivovichev, 2010). В большинстве из них ионы уранила, связываясь с тетраэдрическими группами TO_4 ($T = \text{S}, \text{Cr}, \text{Se}, \text{Mo}$), формируют островные комплексы, цепочки или слои, в которых взаимодействие между соседними ионами уранила ослабляется шестивалентными катионами T^{6+} . Для этой группы минералов и синтетических соединений соотношение U:T обычно составляет меньше 1, и, пожалуй, наиболее распространенным является $1:2 = 0.5$. Однако, существует группа структур природных сульфатов уранила с соотношением $\text{U:S} > 1$ (например, 2:1 для минералов группы циппеита (Frondel et al., 1976; Burns et al., 2003; Brugger et al., 2003; Plášil et al., 2011a, 2012c, 2014c, 2017; Kampf et al., 2018a)) или равным 1 (например, в минералах адольфпатераит $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (Plášil et al., 2012a) и иоганнит, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Mereiter, 1982)). В этих структурах ионы уранила связаны через общие анионы O^{2-} или $(\text{OH})^-$, создавая, таким образом, оксо / гидроксо уранилатные субструктуры, состоящие из полимеризованных координационных полиэдров UO_n ($n = 5$ или 6). Например, в кристаллических структурах минералов группы циппеита, пентагональные дипирамиды (UO_7) имеют общие ребра, образуя бесконечные цепочки, связанные в слои $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)\phi_2]$ ($\phi = \text{O}^{2-}, (\text{OH})^-$) посредством (SO_4) тетраэдров (Burns et al., 2003). Наиболее высокие из известных на сегодняшний день соотношений U:S составляют 8:1 для $(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_{14} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Šejka et al., 1996), и 6:1 для уранопилита

$(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, и метауранопилита, $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (?) (Fron del, 1952).

Образцы нового природного кальциевого оксо-гидрата сульфата уранила (**47**) были собраны в декабре 1985 г. Н. Мейсером (Krivovichev et al., 2018) в подземных поисковых и горных выработках U-месторождения Ла Креуза недалеко от Ле-Маркотт, Вале, Швейцария. Несмотря на интенсивные полевые исследования, проводившиеся с 1988 по 2015 годы, на сегодняшний день известен только один образец данной минеральной фазы, собранный всего через 4 года после окончания горных работ и депонированный в Кантональном музее геологии Лозанны (Швейцария) под номером в исследовательской коллекции: XRD-NM-0005. Данные об этом минерале, известные в настоящее время, не позволяют полностью описать его как новый минеральный вид, до тех пор, пока не будет обнаружено больше материала.

С момента окончания подземных выработок в 1981 году вскрытие жил и складирование высокосортной U-руды (в среднем по 3 анализам: U 0.8 мас.%, S 0.5 мас.%, Bi 0.1 мас.%, Pb 870 ppm, Cu 680 ppm, Zn 300 ppm и As 200 ppm) подвергались воздействию кислых дренажных вод шахт и атмосферного кислорода в заброшенных галереях. Окисление сульфидов (в основном пирита и халькопирита) в присутствии сильной бактериальной активности привело к образованию кислых (pH = 3,1), богатых сульфат-ионами вод. Эти воды вступили в реакцию с уранинитом, клинохлором, иллитом, кальцитом и сидеритом и, после естественного испарения, на месте образовали богатую ассоциацию вторичных минералов сульфатов уранила, включая (в порядке уменьшения количества): шрёкингерит, уранопилит, марекоттит, магнезиоциппеит, иоганнит, псевдоиоганнит, рабежакит, циппеит, натроциппеит, кокониноит, яхимовит и фаза **47**.

Соединение **47** выглядит как лимонно-желтые, полусферические выцветшие агрегаты размером до 4 мм на рудной матрице и состоит из крошечных пластинчатых призматических кристаллов с типичными моноклинными формами до 0.1 мм (Рис. 2.19). Природная фаза не флуоресцирует. Другие виды гипергенных минералов, непосредственно связанные с **47** в том же образце – это уранопилит, рабежакит, магнезиоциппеит и гипс.

Полуколичественный химический анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа, и, несмотря на различные аналитические проблемы из-за интенсивной дегидратации под пучком электронов, были обнаружены только Ca, U, S, Ca и O со средним соотношением Ca:U:S ~ 1:5.6:2.2. Синхротрон-дифракционный эксперимент проводился при стандартных комнатных условиях на швейцарско-

норвежском канале BM01 Европейского центра синхротронных исследований (ESRF). Кристаллографическая информация и параметры уточнения структуры **47** приведены в таблице S2.4.

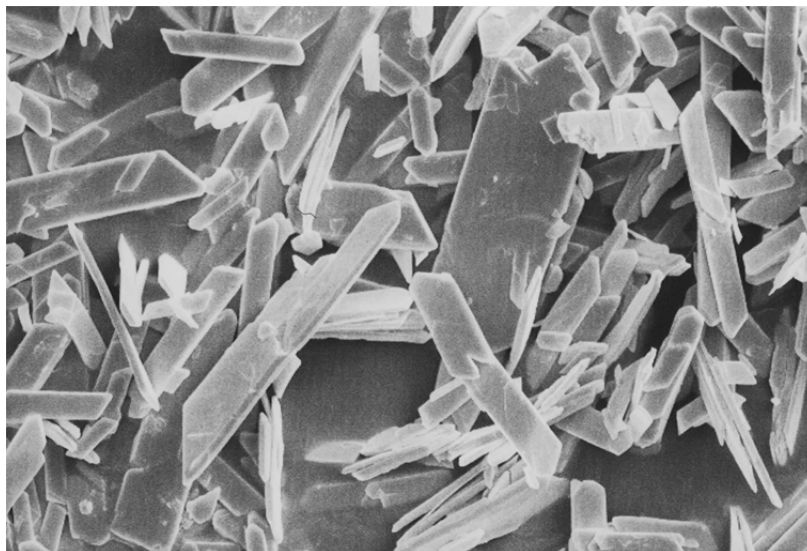


Рисунок 2.19. SEM–BSE изображение минеральной фазы **47**. Обращают на себя внимание типичные моноклинные формы кристаллов.

Пентагональные дипирамиды (UO_7) делят общие ребра $\text{O}_\text{H}\cdots\text{O}_\text{H}$ с образованием гексамеров, ориентированных параллельно плоскости (010) и вытянутых вдоль [20-1] (Рис. 2.20). Гексамеры связаны через сульфатные группы, образуя цепочки $[(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$, ориентированные вдоль оси c . Соседние цепочки уложены в слои параллельно (010) (Рис. 2.20). Ионы Ca^{2+} координированы семью атомами O, каждый, и расположены между слоями, обеспечивая их объединение в трехмерную структуру (Рис. 2.21). В результате уточнения кристаллической структуры, кристаллохимическая формула **47** может быть записана как $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{H}_2\text{O})_8$.

Кристаллическая структура **47**, в плане архитектуры, тесно связана со структурой минерала уранопилит, $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Deliens and Piret, 1993), которая также основана на уранил-сульфатных цепочках, состоящих из гексамерных звеньев, образованных полимеризацией шести пятипентагональных дипирамид (UO_7) (Рис. 2.22). Однако, в уранопилите каждый тетраэдр (SO_4) имеет все четыре атома O общие с дипирамидами (UO_7) (что также наблюдается в минералах группы циппеита (Gurzhiy and Plášil, 2019)), тогда как в структуре **47** каждая сульфатная группа связана только с тремя уранил-ионами и имеет один атом O (O16), связанный с катионом Ca^{2+} . Цепочки также

различаются соотношением U:S, которое равно 6:1 для уранопилита и 3:1 для соединения **47**.

Расчеты сложности показывают, что кристаллическую структуру **47** следует описать как очень сложную, содержащую 6.304 бит/атом и 1991.995 бит/ячейку информации. Для сравнения, кристаллическую структуру уранопилита следует рассматривать как сложную (6.304 бит/атом и 995.997 бит/ячейку), в то время как наиболее частые значения структурной сложности природных сульфатов уранила (с учётом атомов H) находятся в диапазоне 500–600 бит/ячейку (Gurzhiy and Plášil, 2019). Высокая структурная сложность соединения **47** может быть объяснена высокой топологической сложностью уранил-сульфатной цепочки, основанной на оксо-гидроксо гексамерах уранила, и высокой степенью гидратации фазы. Обе особенности характерны для низкотемпературных минеральных фаз, образующихся в зонах окисления месторождений полезных ископаемых (Burns et al., 1997; Gurzhiy et al., 2017a,2018b; Pankova et al., 2018).

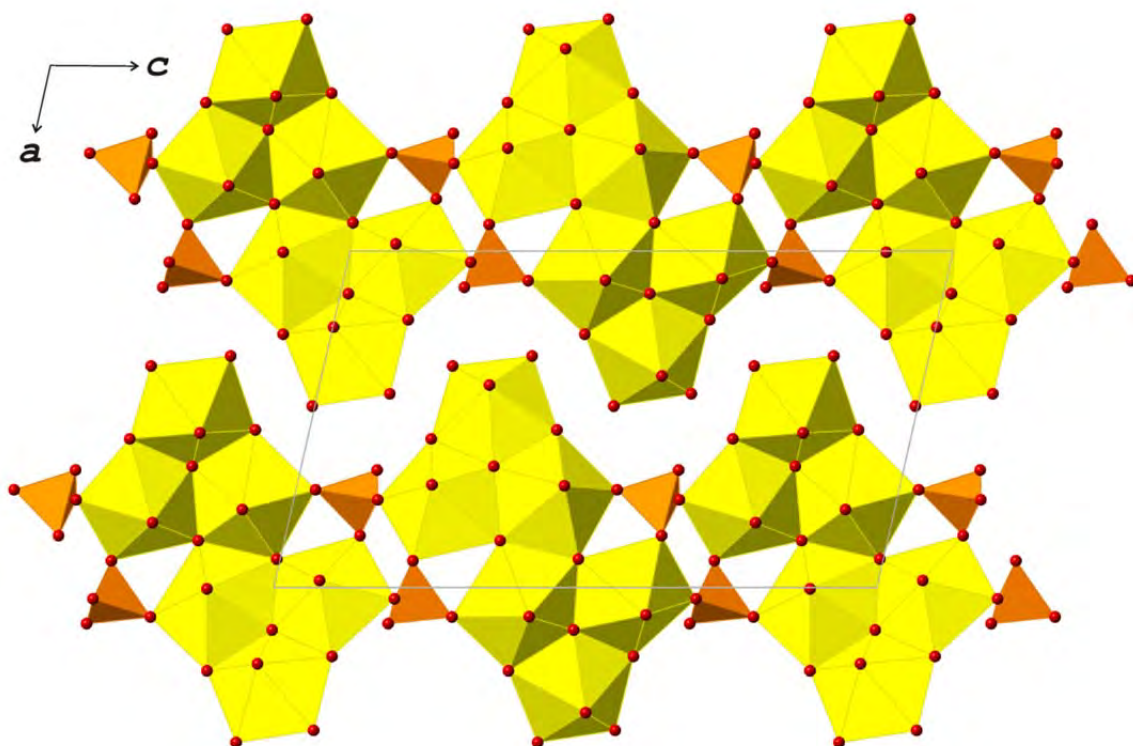


Рисунок 2.20. Слоистый комплекс, составленный из цепочек $[(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ в кристаллической структуре **47**. Условные обозначения: координационные полиэдры U и S показаны желтым и оранжевым цветами, соответственно; атомы O показаны красными сферами.

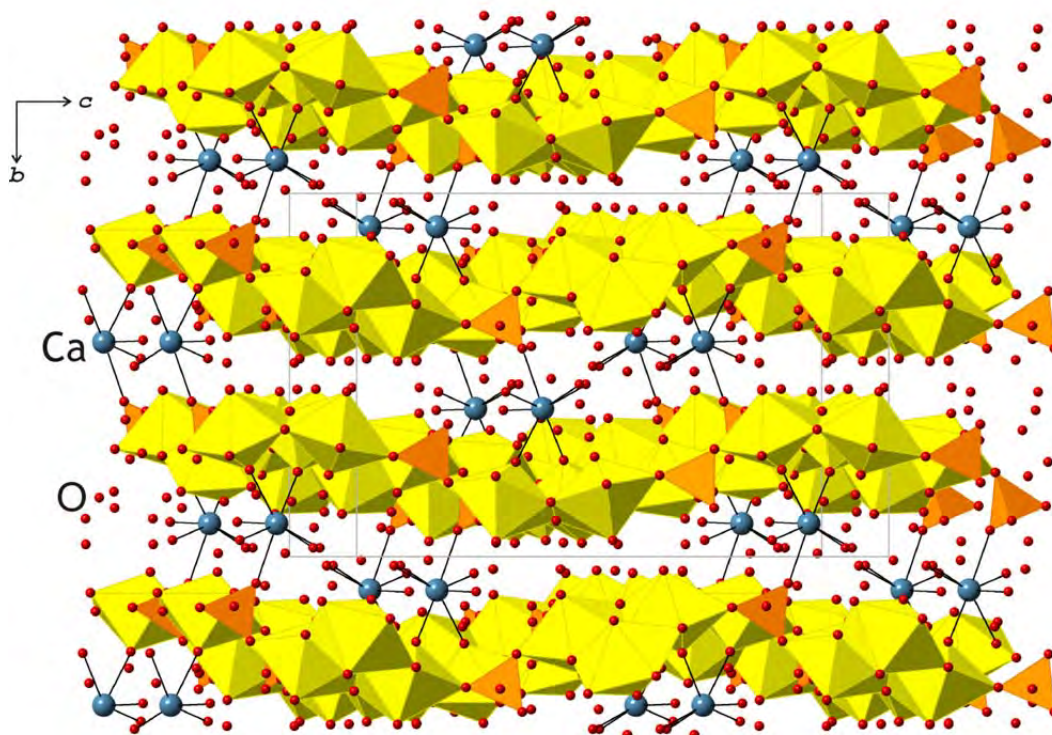


Рисунок 2.21. Кристаллическая структура 47 в проекции на плоскость (100).
Условные обозначения: см. Рис. 2.20; атомы Ca показаны темно-синими сферами.

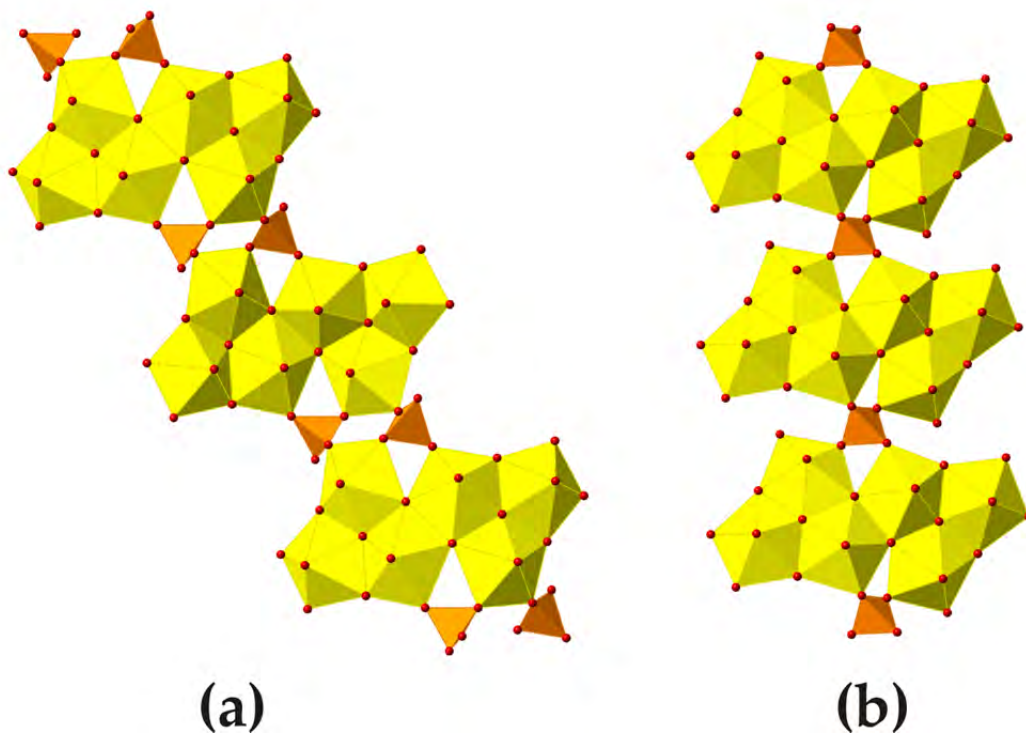


Рисунок 2.22. Уранил-сульфатные цепочки в кристаллических структурах 47 (a) и уранопилита (b).

Кристаллизация новых уранил-сульфатов цезия в результате изменения скупита

Природные оксо-гидроксо-гидраты уранила считаются продуктами первых стадий изменения уранинита в окислительных условиях (Finch and Ewing, 1992; Finch and Murakami, 1999; Plášil, 2014, 2018a; Krivovichev and Plášil, 2013). Будучи образованными в результате реакции коренных пород с водными растворами, эти минералы играют важную, если не ключевую, роль в выносе урана в окружающую среду. Кроме того, оксо-гидроксо-гидраты уранила можно рассматривать предшественниками образования других вторичных урансодержащих минералов в результате реакции с растворами, обогащенными различными катионами (обычно одно- и двухвалентными) и оксоанионами (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} и др.). Описание новых минеральных видов редко сопровождается экспериментальными исследованиями, которые могли бы пролить свет на условия их образования. Вследствие сложности уранилсодержащих комплексов, образующихся в водных растворах в присутствии определенной комбинации катион – оксоанион и в зависимости от pH среды, точные механизмы образования минералов уранила до конца не изучены. В данной главе представлены результаты экспериментов по синтезу сульфатов уранила, которые могут пролить свет на некоторые особенности образования природных соединений данной группы.

В результате гидротермального изменения синтетического аналога минерала скупит $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$ (Walker, 1923; Plášil, 2018b), получены четыре кристаллические фазы $\text{Cs}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ (**48**), $\text{Cs}_3[(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_3(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_3$ (**49**) (Serezhkina et al., 2015), $\text{Cs}_6[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_3$ (**50**), и $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]$ (**51**), три из которых (**48**, **50** и **51**) являются новыми (Рис. 2.23; Табл. S2.5; Tyumentseva et al., 2019).

Аналог природного оксо-гидроксо-гидрата уранила, минерала скупит ($[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$ (Walker, 1923; Plášil, 2018b)) был синтезирован по методике, описанной в (Nipruk et al., 2011), а его чистота проверена методом рентгенофазового анализа поликристаллического образца; в качестве реактивов использовали H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, 98%) и Cs_2SO_4 (Вектон, Россия, 99%). 0.2 г синтетического скупита (0.03 ммоль), 0.12 г сульфата цезия (0.33 ммоль) и 0.01 мл (0.19 ммоль) серной кислоты растворяли в 10 мл деионизированной воды. Раствор перемешивали и загружали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой объемом 23 мл, который помещали в сушильный шкаф и нагревали до 110°C . Через 24 ч сушильный шкаф охлаждали со скоростью $\sim 20^\circ\text{C} / \text{ч}$ до комнатной температуры. На дне тефлоновой капсулы был обнаружен мелкокристаллический осадок, покрытый полупрозрачным светло-желтым раствором. После этого продукт гидротермальной реакции перелили в часовое стекло. Детальное исследование под

оптическим микроскопом показало наличие двух типов кристаллов (Рис. 2.23): основная часть осадка представляла собой мелкие желтоватые изометрические кристаллы с почти алмазным блеском (соединение 48), чередующиеся с оранжевыми пластинчатыми кристаллами ромбической формы и большего размера (соединение 49), но внешне гораздо худшего качества. После отбора нескольких кристаллов для дальнейшей диагностики продукт гидротермальной реакции оставляли в часовом стекле для испарения при комнатной температуре. Через несколько дней по кромке раствора в небольшом количестве были обнаружены еще два вида кристаллов (Рис. 2.23): зеленые розетки из тонких пластинок (соединение 50) и светло-зеленые уплощённые ромбические кристаллы (соединение 51).

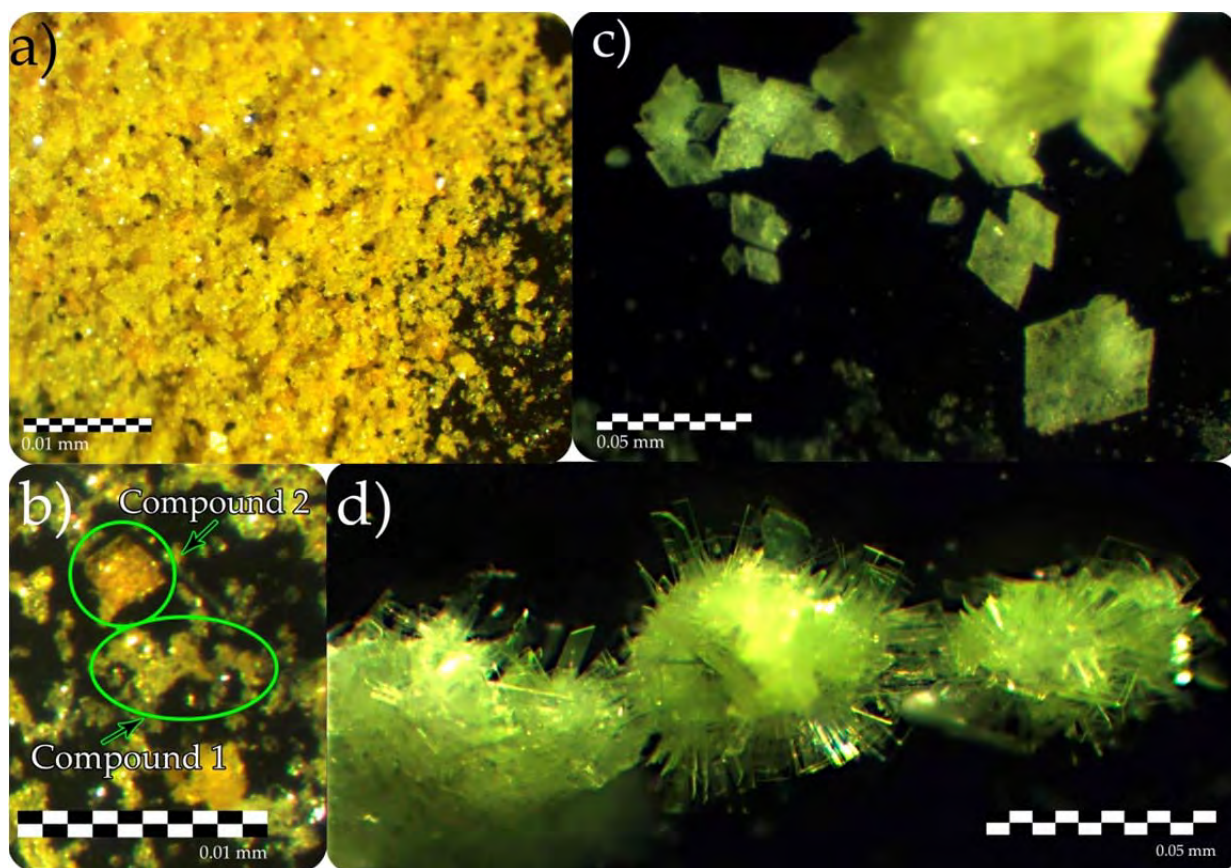


Рисунок 2.23. Кристаллы соединений 48 (а и b), 49 (а и b), 50 (с) и 51 (d), образованные в описанном синтетическом эксперименте.

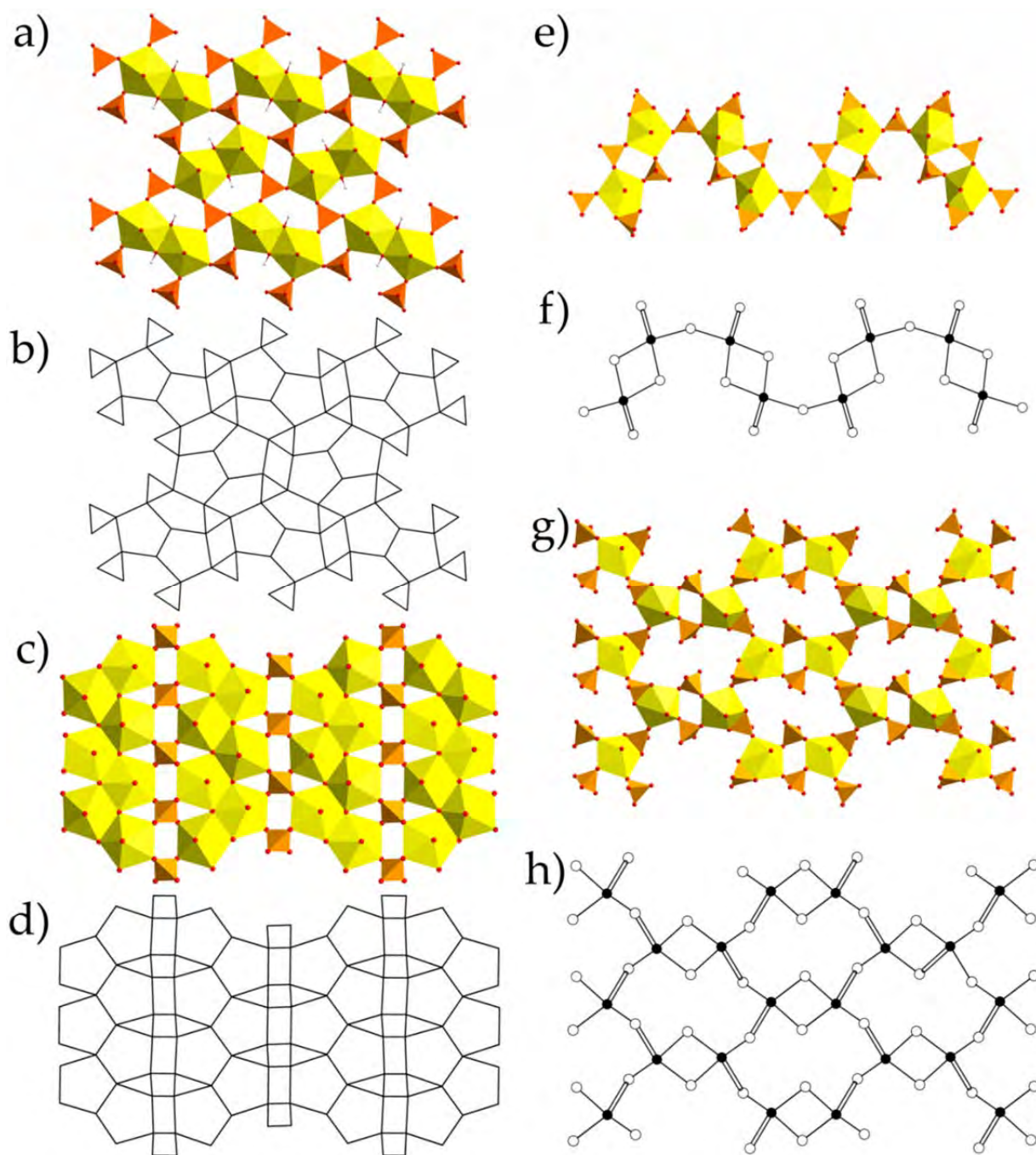


Рисунок 2.24. 1D и 2D комплексы и соответствующие им топологии в структурах **48** (a,b), **49** (c,d), **50** (e,f), и **51** (g,h). Условные обозначения: U-содержащие координационные полиэдры = жёлтый; S-центрированные тетраэдры = оранжевый; атомы O = красный; атомы H = светло-серый; чёрные вершины = атомы U, белые вершины = атомы S.

Цепочечные и слоистые уранил-содержащие структурные комплексы и соответствующие им топологии в структурах **47–50** показаны на рис. 2.24.

Анионная топология уранил-сульфатного слотстого комплекса $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$ в структуре **48** (Рис. 2.24b) была определена с помощью подхода, описанного в (Burns et al., 1996). Она относится к топологическому типу $5^4 4^1 3^2$ -I согласно классификации, предложенной в (Krivovichev, 2008), и была ранее отмечена в структурах ряда синтетических сульфатов (Grechishnikova et al., 2005; Nazarchuk et al., 2018b), хроматов (Unruh et al., 2012), и фосфатов (Ok et al., 2006) уранила. Топология состоит из цепочек пятиугольников, половину которых занимают рёберно-связные димеры *Ur*, разделенных группами из одного квадрата и двух треугольников. Каждый треугольник соответствует трехсвязной грани сульфатного тетраэдра, а квадраты остаются вакантными. Ориентировка несвязной тетраэдрической вершины в структуре **48** чередуется по строкам (Рис. 2.24a): в первой строке все вершины имеют ориентировку *вниз*, во второй – *вверх*, затем снова *вниз* и т. д. Таким образом, геометрический изомер, представленный в **48**, описывался матрицей **(u)(d)**. Стоит отметить, что слоистый комплекс, обнаруженный в структуре **48** очень похож на таковые, описанные в таких уранил-сульфатных минералах, как делиенсит, $\text{Fe}[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_7$ (Plášil et al., 2012b), плашилит, $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kampf et al., 2015c), и др. (Gurzhiy and Plášil, 2019). Но их топологии существенно отличаются из-за различного расположения димеров уранила внутри слоя. В структуре **48** димеры уложены ступенчато, в то время как в структурах вышеупомянутых минералов димеры расположены параллельно друг другу, образуя типичную для минералов, так называемую, фосфуранилитовую топологию (Demartin et al., 1991). Различия между этими топологическими изомерами были недавно описаны в (Nazarchuk et al., 2018b).

Структура соединения **49** (Serezhkina et al., 2015) основана на слоистых комплексах состава $[(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_3(\text{OH})]^{6-}$ (Рис. 2.24c,d). Топология комплексов описывается кольцевым символом $5^2 4^3 3^2$ и относится к одному из наиболее распространенных топологических типов среди природных сульфатов уранила (Gurzhiy, Plášil, 2019), так называемой циппеитовой топологии. Топология состоит из бесконечных зигзагообразных цепочек рёберно-связных пятиугольников, разделенных цепочками квадратов и треугольников.

Топология волнообразных бесконечных уранил-сульфатных цепочек состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5]^{6-}$ в структуре **50** (Рис. 2.24f) может быть визуализирована с помощью теории графического представления (Krivovichev, 2004). Двойные связи между черными и

белыми вершинами в графе указывают на наличие общего ребра между координационным полиэдром урана и сульфатным оксоанионом. Топология цепочки в структуре **50** является новой для структурной химии неорганических оксосолей и принадлежит к новому типу *cc1-2:5-1* type.

Граф слоистого уранил-сульфатного комплекса состава $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ в структуре **51** относится к топологическому типу *cc2-1:2-21* (Рис. 2.24h) и состоит из плотных 4-членных и больших 12-членных циклов. Эта топология довольно редкая, но всё же наблюдалась в структурах некоторых актинид-содержащих соединений. Впервые она была обнаружена в структуре изоструктурного нептунил сульфата цезия (Fedoseev et al., 1999), и позднее в структурах Ва уранил-селенита (Almond et al., 2002) и органически темплатированного сульфата уранила (Norquist et al., 2003a).

Параметры структурной сложности, рассчитанные на основе количества информации для **48–51** приведены в таблице 2.7 и на рисунке 2.25. Общая тенденция кристаллизационной эволюции недавно была сформулирована следующим образом (Gurzhiy et al., 2016b, 2017a, 2018a, 2019b): сложность структур, сформированных на поздних стадиях кристаллизации, выше, чем у фаз, растущих на первичных стадиях, тогда как очень сложные структуры могут формироваться, как переходные архитектуры до или между фазами с относительно небольшими количествами структурной информации. Расчеты сложности показали, что кристаллические структуры **48**, **49** и **51** следует описывать как среднесложные, имеющие значения ниже 500 бит/ячейку, в то время как соединение **50** лишь незначительно превосходит через эту границу (508.168 бит/ячейку) и должно описываться, как сложное. Стоит отметить, что параметры сложности синтетических соединений в целом ниже, чем у минералов, структуры которых основаны на комплексах с одинаковой или генетически близкой топологией. Кроме того, топологическая сложность уранил-сульфатных структурных единиц вносит основной вклад в итоговую сложность синтетических соединений, в то время как сложность близких по строению минералов в значительной степени определяется структурой межслоевого комплекса и системой водородных связей.

Исходный раствор в гидротермальном эксперименте содержал молярное соотношение Cs:U:S \sim 1:1:1, что объясняет преобладание в осадке фазы $\text{Cs}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ (**48**). Меньшее количество кристаллов **49** можно объяснить более низкой температурой эксперимента, чем та, которая предпочтительна для образования структур циппеитового типа.

Таблица 2.7. Параметры структурной и топологической сложности для синтетических уранил-сульфатных соединений **48–51** и структурно-близких минералов.

Соединение	Параметры сложности кристаллической структуры				Структурная сложность U-S комплекса				Топологическая сложность U-S комплекса			
	Пр. гр.	ν	I_G	$I_{G,total}$	Слоевая или стержневая гр. симм.	ν	I_G	$I_{G,total}$	Слоевая или стержневая гр. симм.	ν	I_G	$I_{G,total}$
48	<i>Pnma</i>	100	3.844	384.386	<i>p2₁/a</i>	40	3.322	132.877	<i>p2₁/a</i>	40	3.322	132.877
49	<i>P-1</i>	78	5.285	412.261	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764
50	<i>P-1</i>	92	5.524	508.168	<i>1-1</i>	62	4.954	307.160	<i>1-amt</i>	62	3.599	223.160
51	<i>P-1</i>	141	6.161	868.677	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764
K₄[UO₂(SO₄)₃]	<i>Pnma</i>	176	4.641	816.860	<i>pm</i>	36	4.337	156.117	<i>pm2</i>	36	3.892	140.117
Марекоттит	<i>P2₁/n</i>	60	3.907	234.413	<i>p2₁/a</i>	52	3.700	192.423	<i>p2₁/a</i>	52	3.700	192.423
Пелиготит	<i>P-1</i>	82	5.382	441.319								
Луссьерит	<i>Cc</i>	104	5.700	592.846	<i>p-1</i>	23	4.524	104.042	<i>pm</i>	23	3.915	90.042
Клапротит	<i>P2₁/c</i>	164	5.382	882.639								
Оттоганнит	<i>P-1</i>	126	6.000	768.000	<i>p-1</i>	62	4.954	307.160	<i>p-1</i>	62	4.954	307.160

Присутствие $[(UO_2)(SO_4)_4]^{6-}$ кластеров с повышенным содержанием S (**50** и **51**) в нагретом растворе можно вероятно объяснить локальным нарушением концентрации Cs:U:S ~ 1:1:1, которое вызвало образование S-«обеднённого» циппеитоподобного соединения **49**. Известен еще один синтетический K-содержащий сульфат уранила, структура которого основана на сдвоенных кластерах клапротитового типа (Mikhailov et al., 1977). Этот ряд может быть продолжен путем дальнейшего удвоения кластера, обнаруженного в структуре в $K_4(UO_2(SO_4)_3)$ (Mikhailov et al., 1977), чтобы получить островной тетрамер в структуре оттоганнита (Рис. 2.26). Дальнейшее увеличение размера кластера приводит к формированию бесконечных цепочек, подобных обнаруженным в структуре **50**, которые, в свою очередь, в процессе дегидратации (Gurzhiy et al., 2017a) превратятся в слой, обнаруженный в структуре **51**. Отсутствие соединений на основе 0D структурных единиц в нашем эксперименте может быть связано с требованиями более длительной выдержки при повышенных, но не высоких, температурах, и более высоких концентрациях катионов Cs⁺ и оксоанионов [SO₄]²⁻ в исходном растворе.

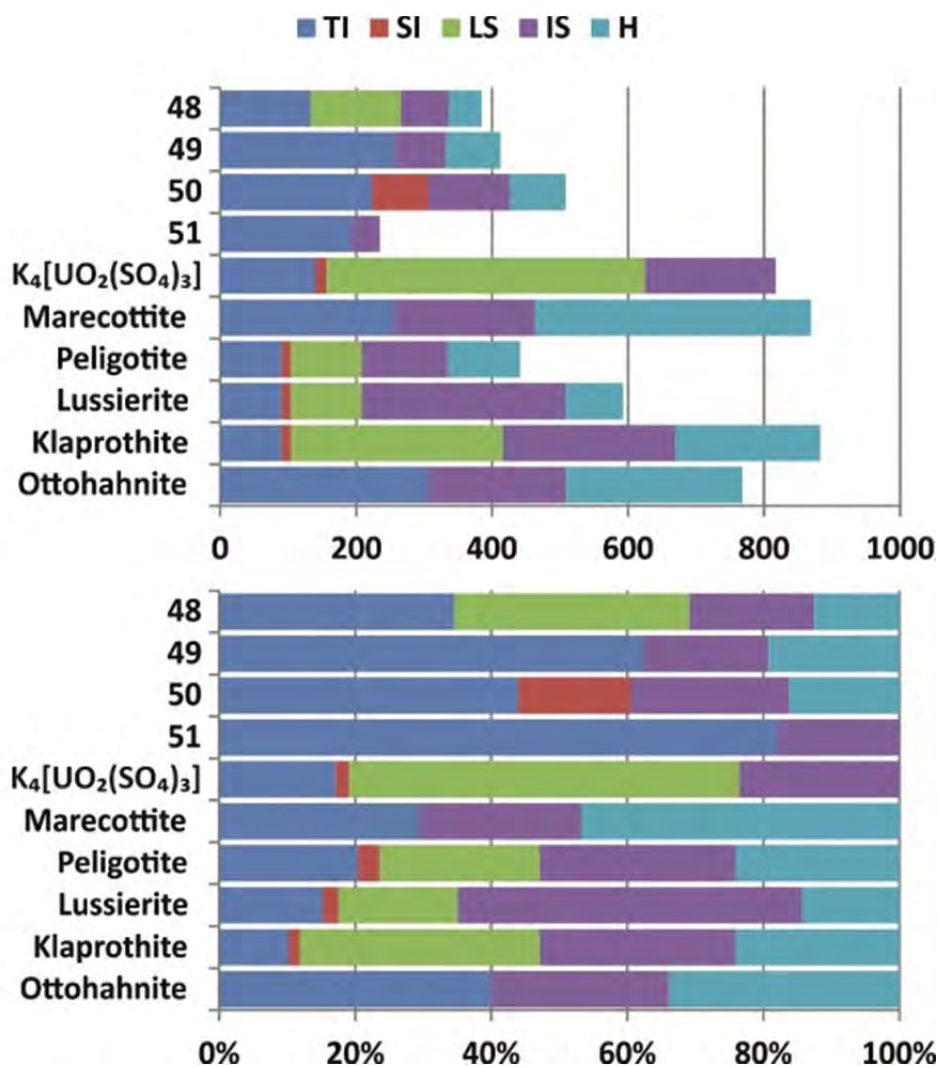


Рисунок 2.25. Лестничные диаграммы, показывающие вклад и нормализованный вклад (в %) различных факторов в структурную сложность с точки зрения количества бит на элементарную ячейку. Условные обозначения: TI = топологическая информация; SI = структурная информация; LS = упаковка слоёв; IS = межслоевой блок; HB = система H-связей. См. Таблицу 2.7 и текст для деталей.

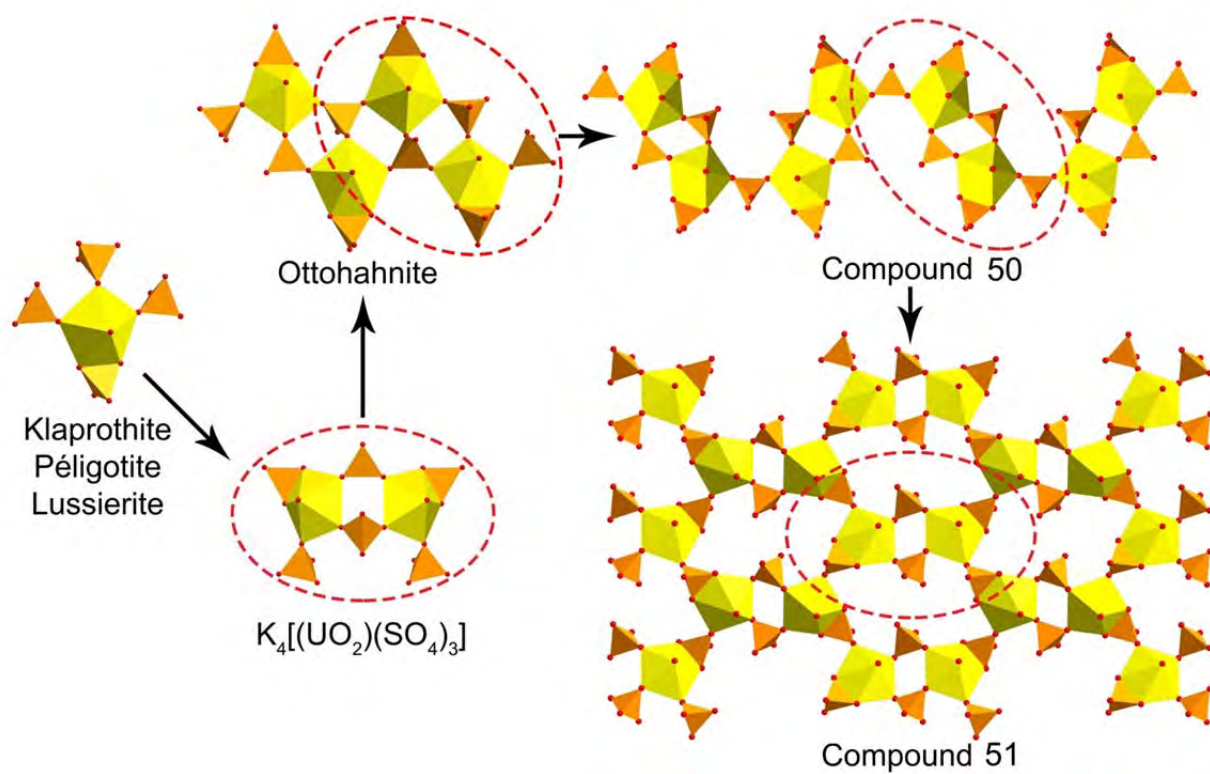


Рисунок 2.26. Схема структурной эволюции 1D и 2D уранил-сульфатных комплексов, которые содержат связанные через общее ребро дипирамиду уранила и сульфатный тетраэдр.

Эволюция размерности структурных комплексов в K^+ -содержащих сульфатах уранила

Наши недавние исследования показали, что многие вторичные минералы U(VI), включая сульфаты уранила, образуются из водных растворов при атмосферном давлении и различных температурных условиях (Sejkora et al., 2006; Gurzhiy et al., 2019a; Tyumentseva et al., 2019). Исследование фазообразования в K^+ -содержащей уранил-сульфатной системе в низкотемпературном диапазоне представляет особый интерес в связи с тем, что калиевые сульфаты уранила известны как минералы, например циппеит, гешиберит, адольфпатераит и др. (Plášil et al., 2011b, 2012a, 2014b, 2015a, 2015b, 2017; Olds et al., 2019).

Смесь $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1890 г, Вектон, 99%), KNO_3 (0.0947 г, Вектон, 98%) и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.1202 г, Вектон, 99%) была растворена в деионизованной дистиллированной воде (4 мл) с добавлением H_2SO_4 (0.2 мл, Aldrich, 98%) и 2% раствора KOH (0.2 мл, Вектон, 99%) (Korniyakov et al., 2020). Полученный водный раствор перемешивали до гомогенизации, помещали в стальной автоклав объемом 23 мл с тефлоновой вставкой и нагревали до $55^\circ C$ в сушильном шкафу. Через 8 дней сушильный шкаф охлаждали до комнатной температуры со скоростью $\sim 20^\circ C/ч$. В результате гидротермального эксперимента на дне тефлоновой капсулы был обнаружен мелкокристаллический осадок, состоящий из $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Boeyens and Ichharam, 2002). Далее, раствор с осадком оставляли испаряться в часовом стекле при комнатной температуре. Кристаллизация новых фаз началась через 4 дня (Рис. 2.27): сначала образовались кристаллы $K_2[(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (**52**), синтетического аналога минерала гешиберит (Ninstö et al., 1979; Alekseev et al., 2006; Plášil et al., 2015b) и $KHSO_4$ (Swain and Guru Row, 2008). Через ~ 12 часов от начала визуального наблюдения кристаллизации в растворе образовались многочисленные желтовато-зеленые кристаллы **53**, **54** и **55**. В то время как кристаллы **53** и **55** остаются в растворе до нескольких дней, кристаллы **54** начинали растворяться примерно через 12 часов после их образования. Следующая стадия синтеза включала образование кристаллов **56** и **57**, которое произошло одновременно с растворением кристаллов **54**. Кристаллы **56** начали растворяться примерно через 2 дня, в то время как соединение **57** остается стабильным на протяжении всего синтеза. Одновременно с растворением **56** образовались кристаллы **58** и **59**. Кристаллы фазы **59** начали растворяться примерно через 15 часов после образования, в то время как фаза **58** остается стабильной. После трех недель процесса выпаривания в растворе можно было обнаружить следующие кристаллические фазы: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Boeyens and Ichharam, 2002),

KHSO_4 (Swain and Guru Row, 2008), а также фазы **52** (Ninistö et al., 1979; Alekseev et al., 2006), **57** и **58**. Химический состав монокристаллов **53–59** был подтверждён с помощью SEM (Таблица S2.6). Кристаллографическая информация и параметры уточнения структур **53–59** приведены в Таблице S2.7.

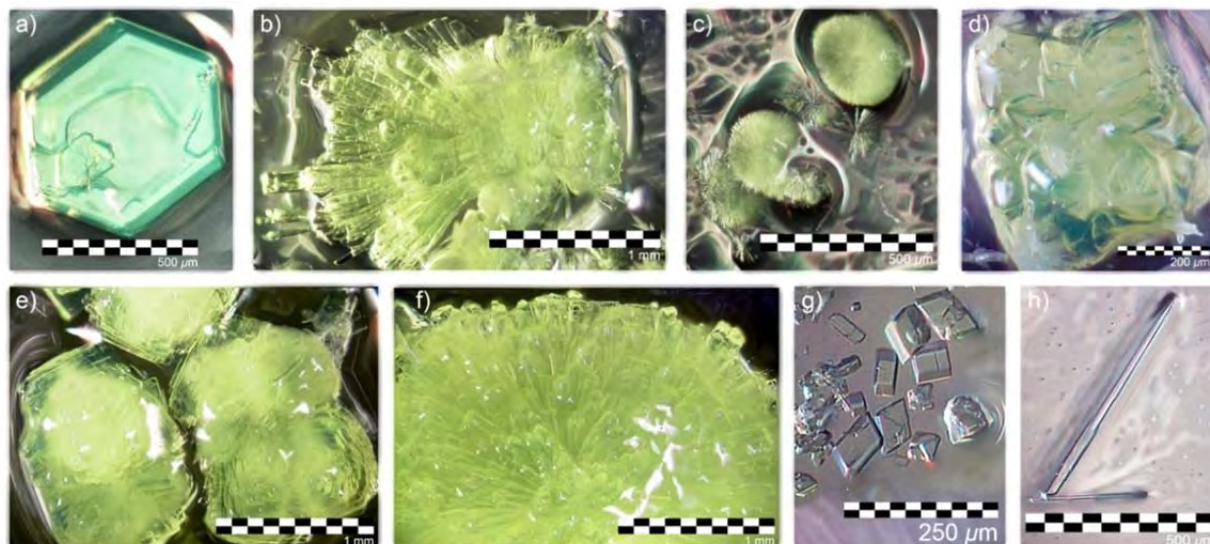


Рисунок 2.27. Кристаллы соединений **52 – 59** (а–h, соответственно).

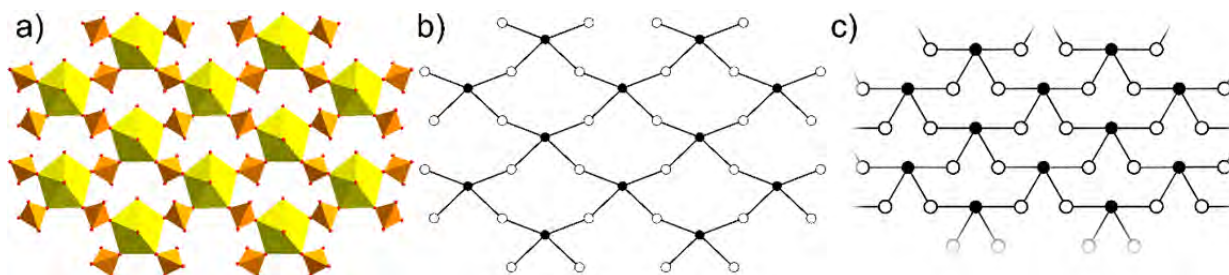


Рисунок 2.28. Уранил-сульфатный слой в структуре **52** (а), и его топология в виде реального (b) и идеализированного (c) графа. Условные обозначения: U-содержащие координационные полиэдры = жёлтый; S-центрированные тетраэдры = оранжевый; атомы O = красный; атомы K = голубой; чёрные вершины = атомы U, белые вершины = атомы S.

Первым уранил-содержащим соединением, закристаллизовавшимся в данной системе, является $\text{K}_2[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**52**), об исследовании которого сообщали ранее (Ninistö et al., 1979; Alekseev et al. 2006). Его кристаллическая структура основана на слоях $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, состоящих из вершинно-связных пентагональных дипирамид $(\text{UO}_2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$ и тетраэдров (SO_4) , с ионами K^+ и дополнительными молекулами H_2O , расположенными в межслоевом пространстве, и обеспечивающими связь между соседними слоями. Топология слоя в структуре **52** уникальна среди остальных, образовавшихся в данной системе, благодаря соотношению U:S = 1:2. Топология состоит

исключительно из восьмичленных колец (Рис. 2.28), относится к типу $cc2-1:2-2$ и является одной из наиболее распространенных в кристаллохимии уранила (Alcock and Roberts, 1982; Mikhailov et al., 1997a; Krivovichev et al., 2005a).

Основной структурной единицей в соединении $K_3(H_3O)[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)_2](H_2O)_5$ (**53**) является уранил-сульфатный слой $[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)_2]^{4+}$, состоящий из вершинно-связных U^{6+} - и S^{6-} -центрированных координационных полиэдров. Межслоевое пространство заселено катионами K^+ , молекулами H_2O и ионами гидроксония, связывающими соседние слои посредством водородных и ионных $K-O$ связей. Топология уранил-сульфатного слоя в соединении **53** (Рис. 2.29a) является новой для неорганических оксосолей. Топологию можно описать как состоящую из 10- и 4-членных колец (10MR и 4MR, соответственно). Костяком графа можно считать цепочку из реберно-сочленённых 4MR циклов, которые связаны через димеры 4MR, так что 10MR циклы образуются между цепями костяка (Рис. 2.30a).

Связывание U^{6+} -центрированных пентагональных дипирамид и тетраэдров $(SO_4)^{2-}$ в структуре $K_{3.5}(H_3O)_{0.5}[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)](H_2O)_{1.5}$ (**54**) приводит к образованию слоев состава $[(UO_2)(SO_4)_5(H_2O)]^{4+}$, ориентированных параллельно (010). Слои гофрированы с вектором модуляции, ориентированным вдоль [001] и равным параметру элементарной ячейки c , амплитуда модуляции равна $\sim 4.78 \text{ \AA}$ (Рис. 2.31a). Отрицательный заряд слоя компенсируется катионами K^+ и H_3O^+ , расположенными в межслоевом пространстве.

Кристаллическая структура $K_5(H_5O)_3(H_3O)[(UO_2)_6(SO_4)_{10}(H_2O)_4](HSO_4)(H_2O)_{3.25}$ (**55**) основана на слоях состава $[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)_2]^{4+}$, образованных U- и S-центрированными координационными полиэдрами, связанными через общие вершины – атомы O. Слои плоские ориентированы параллельно (100) и, в отличие от структуры **54**, имеют плоскую конформацию. В структуре **55** содержатся четыре позиции S^{6+} , каждая из которых тетраэдрически координирована четырьмя атомами O^{2-} : три тетраэдра участвуют в формировании U-содержащих слоев, тогда как позиция S(4) расположена между этими слоями, в каждом втором промежутке, причём связь S(4)–O(17)H удлинена до $\sim 1.7 \text{ \AA}$ (Gurzhiy et al., 2016b), что позволяет её отнести к OH группе, а саму молекулу описать, как $(HSO_4)^-$. Отрицательный заряд слоев $[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)_2]^{4+}$ компенсируется тремя кристаллографически неэквивалентными катионами K^+ , одним ионом гидроксония и двумя катионами Зунделя, расположенными в межслоевом пространстве вместе с тремя дополнительными молекулами H_2O .

На рисунке 2.29 показано сравнение двумерных топологий, наблюдаемых в структурах **53**, **54** и **55**. Все три графа построены путем связывания 4-членных колец через

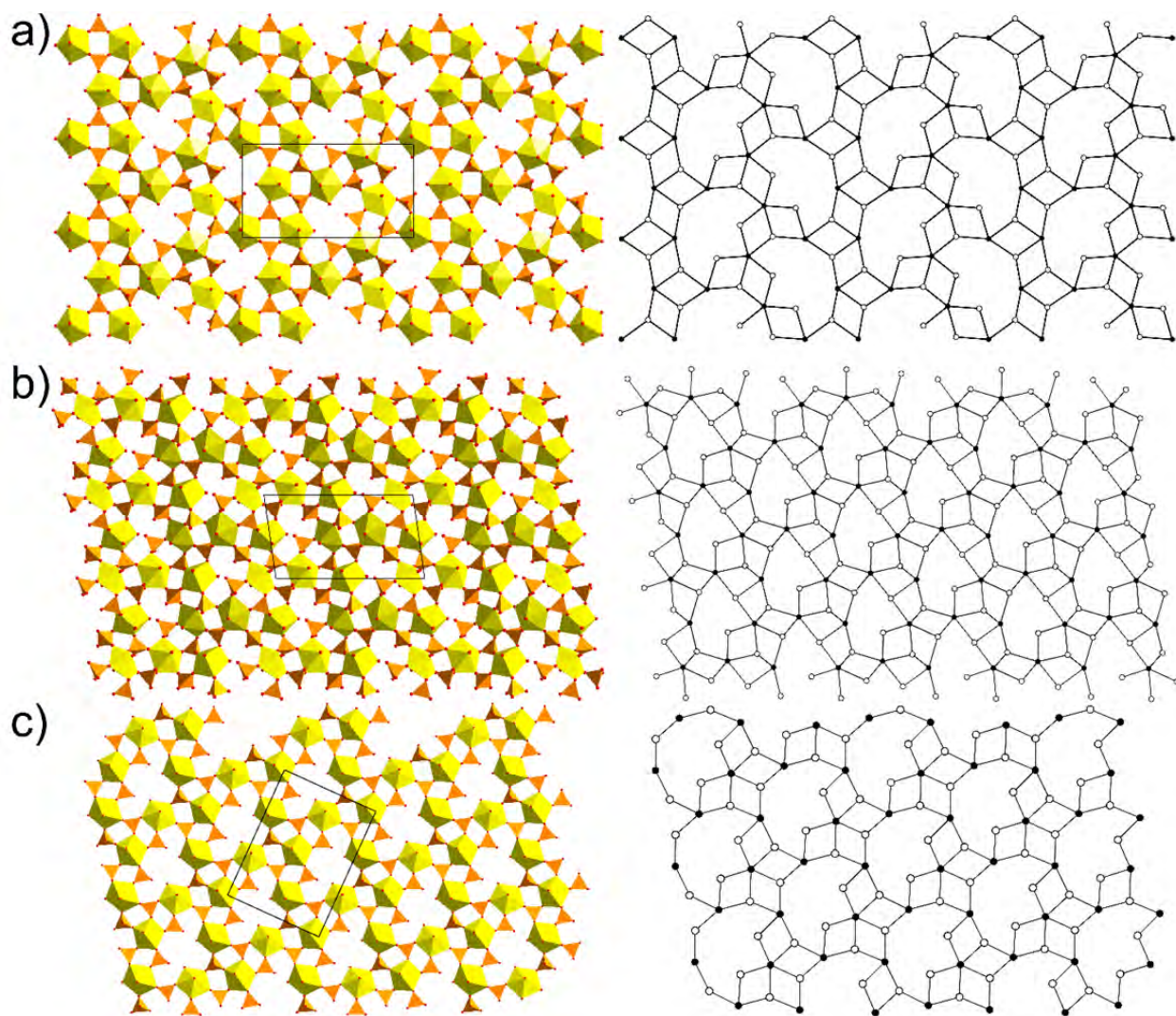


Рисунок 2.29. Слои и соответствующие им топологии в кристаллических структурах **53** (a), **54** (b) и **55** (c). Условные обозначения: см. Рис. 2.28.

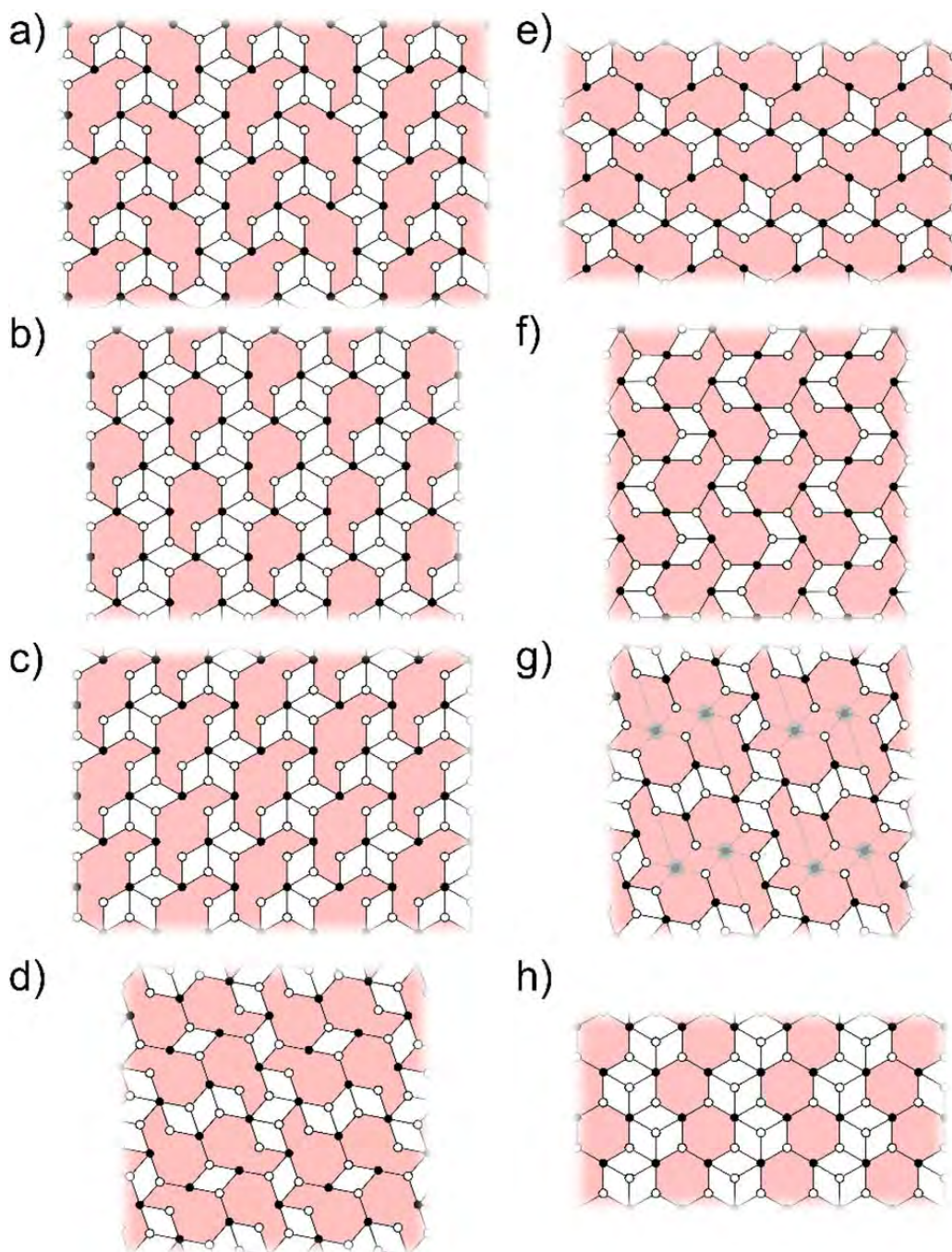


Рисунок 2.30. Идеализированные топологии слоистых комплексов в структурах соединений **53** (a), **54** (b), **55** (c), **56** (d), **57** (e,f), **58** (g) и **59** (h). Большие циклы закрашены светло-красным цветом для ясности. Примечание: дополнительные межслоевые дипирамиды уранила в структуре **58** (g) обозначены полупрозрачно, чтобы показать общее сходство с топологией **56** (d). Условные обозначения: см. Рис. 2.28.

общие рёбра и вершины. Топологии в **53** и **55** также содержат 10-членные циклы, хотя и в другом порядке, тогда как **54** содержит 8MR. Идеализированные графы топологий показаны на рисунке 2.30а-с. Топология слоёв в структуре **55** относится к типу $cc2-3:5-5$ (объединение тетрамеров из 4-циклов, образующих большие 10-членные «короны»), и является новой для структурной химии неорганических оксосолей, причём существенно отличающейся от других топологий с $M:T = 3:5$ (Gurzhiy et al., 2016b). Топология слоистых комплексов в структуре **54** может быть легко получена из топологии **55** при добавлении одного ребра внутри 10-членных циклов (Рис. 2.29b), что приведет к их преобразованию в 8-членные и появлению ещё одного 4-членного цикла. Топология, наблюдаемая в **54**, относится к типу $cc2-3:5-6$ и была недавно описана в (Gurzhiy et al., 2018b).

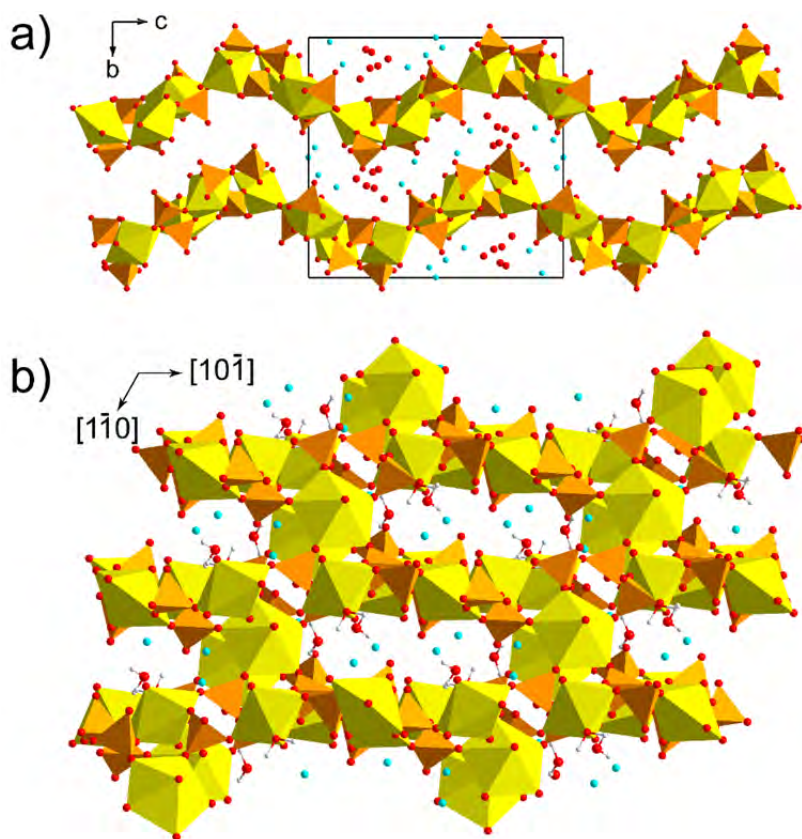


Рисунок 2.31. Кристаллические структуры соединений **54** (a) и **58** (b). Условные обозначения: см. Рис. 2.28.

Соединения **56** и **57** имеют одинаковый состав и кристаллохимическую формулу $K_2[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_3$. Основной структурной единицей в **56** является уранил-сульфатные слои состава $[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$, ориентированные параллельно (010). Соседние слои объединяются посредством системы водородных связей и ионных связей

K–O, в образование которых вовлечены молекулы H₂O и ионы K⁺, расположенные в межслоевом пространстве.

Позиция S(2) в структуре **57** заселена только наполовину. Из-за разупорядочения один из атомов кислорода тетраэдра S(2)O₄ расщепляется на две неэквивалентные полузаселенные позиции, O(7)W и O(7)S. Позиция O(7)S принадлежит тетраэдру S(2)O₄ (S(2)–O(7)S = 1.486(13) Å), а вторая позиция принадлежит молекуле H₂O(7)W. Обе позиции координируют катион уранила с образованием связей U–O(7)W или U–O(7)S = 2.371(13) и 2.481(13) Å, соответственно. Таким образом, разупорядочение приводит к образованию пентагональных дипирамид [(UO₂)O₃(H₂O)₂] и [(UO₂)O₅] или [(UO₂)O₄(H₂O)]. Объединение дипирамид уранила и тетраэдров SO₄ приводит к образованию бесконечного уранил-сульфатного слоя, в котором тетраэдры S(1)O₄ и S(2)O₄ являются тридентатными и бидентатными, соответственно. Два неэквивалентных атома K и три молекулы H₂O располагаются в межслоевом пространстве, объединяя соседние слои и компенсируя их отрицательный заряд. Следует отметить, что соединения **56** и **57** можно рассматривать как полиморфные модификации, причём **57** обладает более высокой симметрией и вдвое меньшим объемом элементарной ячейки, чем **56**.

Топология уранил-сульфатного слоя в структуре **56** состоит из 8-членных циклов, связанных через общие ребра так, что образуются сложные кластеры, в центре каждого из которых расположен 4-членный цикл (Рис. 2.32). Пространство между кластерами заполнено тримерами рёберно-связных 4-членных циклов. Каждый тример через общие вершины связан с двумя соседними, образуя, таким образом, бесконечную цепочку. Связывание соседних цепочек из тримеров осуществляется посредством дополнительного 4-членного цикла, через две его вершины в *trans* положении. Топология уранил-сульфатного слоя в **56** является новой и может быть обозначена как *cc2–2:3–18*.

Как уже упоминалось выше, уранил-сульфатные слои в структуре **57** характеризуются разупорядоченностью из-за полузаселенного сульфатного оксоаниона. Есть две возможные простейшие упорядоченные топологии, изображённые на рисунке 2.33(a,b), каждая из которых содержит 8- и 4-членные циклы. 8-членные циклы, объединяясь через общие рёбра, образуют бесконечные ленты и связываются с соседними лентами через общие вершины. Два 4-членных цикла, объединяясь через общее ребро, образуют димер. Димеры, в свою очередь, связываясь через общие вершины, образуют бесконечные цепочки, расположенные между двумя соседними лентами из 8-членных колец. Основное различие между двумя альтернативными топологиями заключается в связи между димерами. Общая черная вершина двух 4-членных циклов, образующих

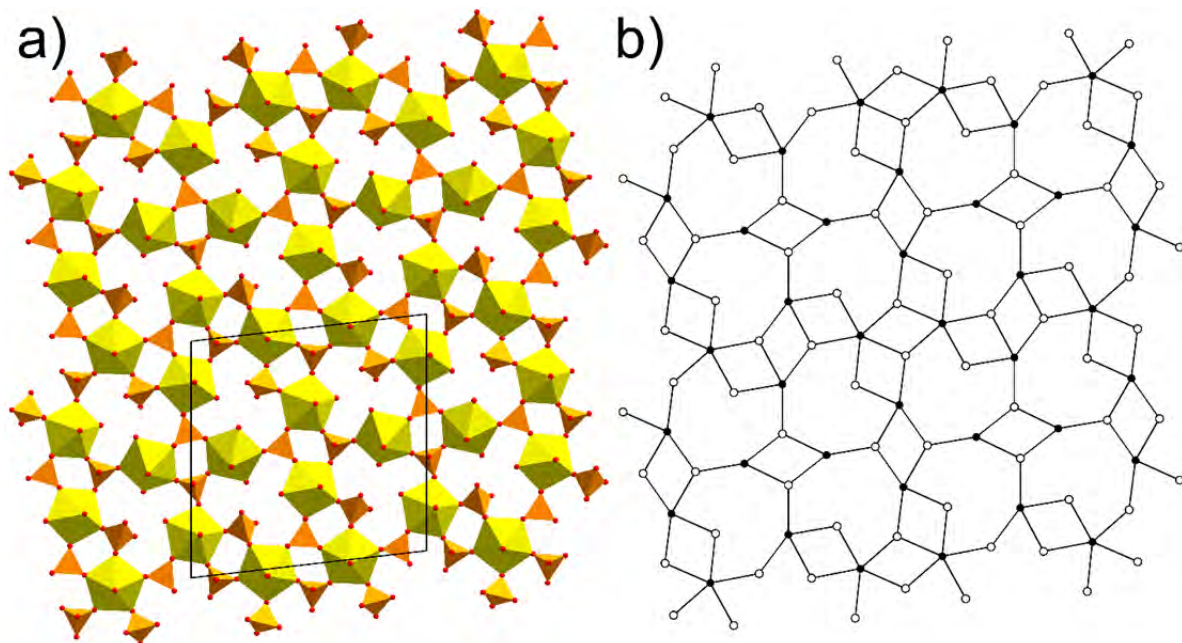


Рисунок 2.32. Уранил-сульфатный слой в структуре **56** (a) и граф его топологии (b). Условные обозначения: см. Рис. 2.28.

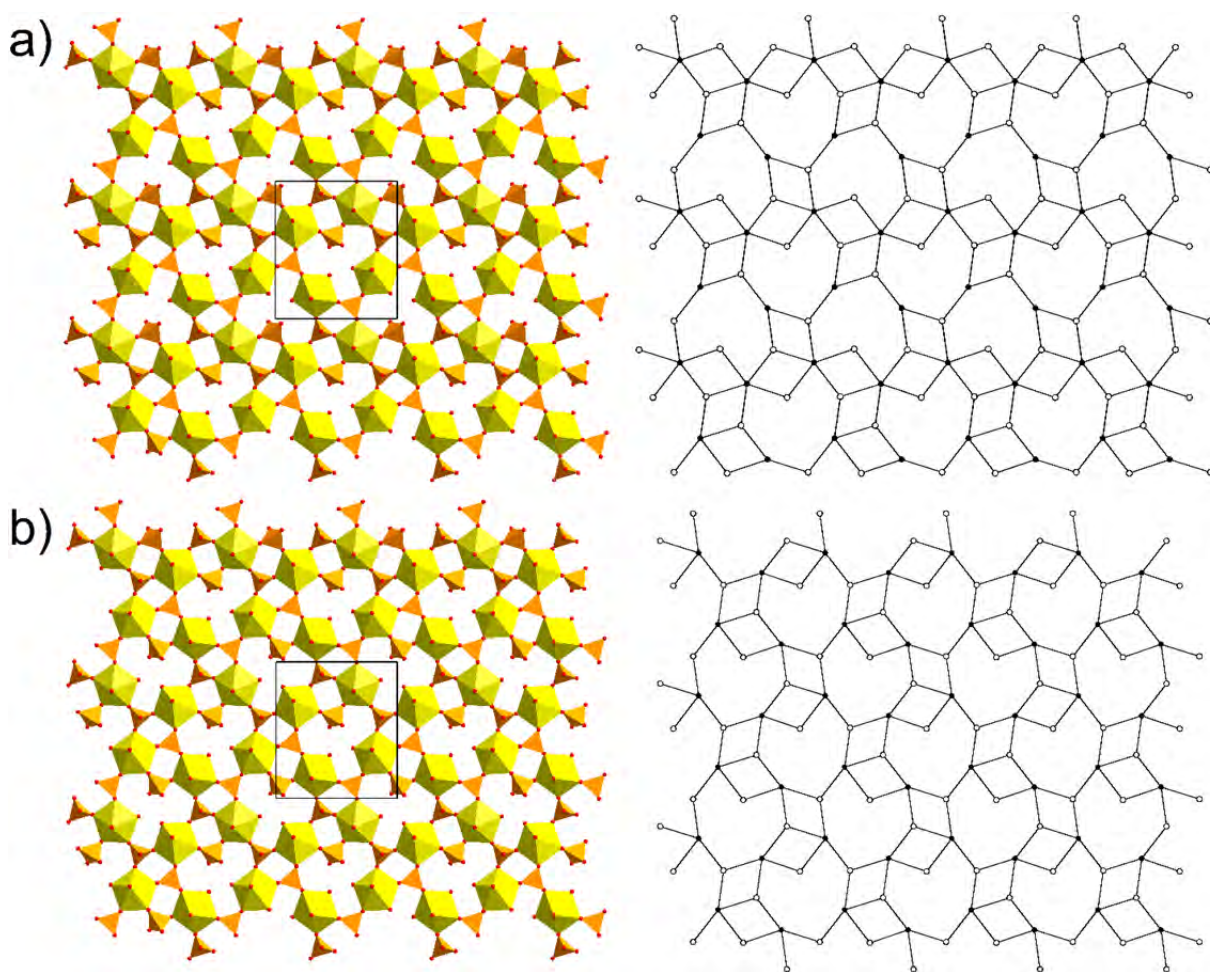


Рисунок 2.33. Вероятные схемы упорядочения в слоях, формирующих кристаллическую структуру соединения **57**. Условные обозначения: см. Рис. 2.28.

димер, служит связующим звеном между двумя соседними димерами в первой топологии (Рис. 2.33a), тогда как вторая топология содержит димеры, которые соединяются в цепочку через концевые вершины каждого из 4-членных циклов (Рис. 2.33b). Еще одно важное различие между этими двумя топологиями – это координационные состояния черных вершин. Первая топология содержит один 3-координированный и один 5-координированный черные узлы, тогда как вторая топология содержит только 4-координированные черные узлы. Природа данного разупорядочения остается неясной. Стоит отметить, что обе топологии являются новыми.

Структурная архитектура $K_2[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)](H_2O)$ (**58**) заметно отличается от других соединений из этой серии из-за формирования координационными полиэдрами U и S трехмерного каркаса (Рис. 2.31b), который можно представить, как состоящий из слоев уранильных дипирамид и сульфатных тетраэдров, ориентированных параллельно (111) и связанных через дополнительную U-центрированную пентагональную дипирамиду. Атомы U(1) участвуют только в образовании слоев, тогда как атомы U(2) связывают между собой соседние слои в каркасную постройку. Каркас содержит бесконечные трёхмерные каналы, заселённые катионами K^+ и молекулами H_2O . Топологически идентичный каркас описан в (Ling et al., 2010) в структуре $(H_3O)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$. Несмотря на то, что каркас в обеих фазах имеет одинаковую топологию, химический состав и содержание каналов различаются. Структура соединения **58** основана на 3D каркасе, который можно рассматривать как основанный на слоях путем удаления двух из четырех атомов U(2) на графе. Получившийся в результате слой топологически почти идентичен слою, наблюдаемому в **56**. Топологию слоёв в структуре **58** можно легко вывести из топологии **56** путём смещения из плоскости черного узла, который связывает соседние 10-членные циклы (Рис. 2.34a). В результате трёхсвязный черный узел теряет один контакт в том же слое и приобретает три дополнительных контакта с белыми узлами из соседнего слоя (Рис. 2.30d,g).

Кристаллическая структура $K(H_5O_2)[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)]$ (**59**) основана на слоях состава $[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)]^{2-}$, сложенном связанными через общие вершины пентагональными дипирамидами уранила и сульфатными тетраэдрами. В межслоевом пространстве располагаются ионы K^+ и катионы Зунделя ($O(18)W-O(19)W = 2.479(4) \text{ \AA}$), компенсирующие отрицательный заряд U-содержащих слоёв. Топология уранил-сульфатного слоя в структуре **59** (Рис. 2.34b) хорошо известна и наблюдалась ранее (см., например, Thomas et al., 2003; Doran et al., 2003; Krivovichev et al., 2006b). Топология состоит из 6- и 4-членных циклов. 6-членные циклы связаны через общие рёбра в

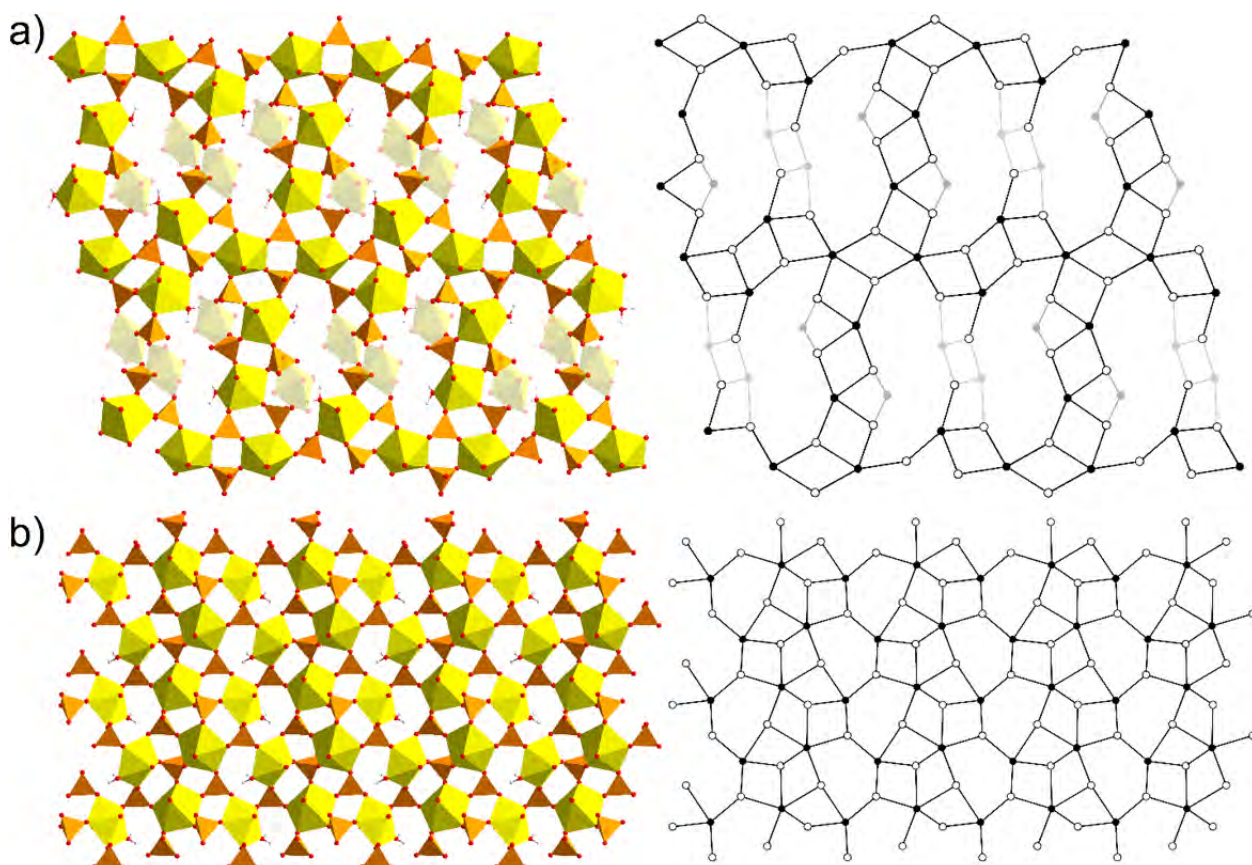


Рисунок 2.34. Уранил-сульфатные слои, а также соответствующие им графы топологий в структурах соединений **58** (a) и **59** (b). Смещённые из плоскости слоя дипирамиды уранила в структуре **58** показаны полупрозрачным цветом. Условные обозначения: см. Рис. 2.28.

Таблица 2.8. Параметры структурной сложности соединений **52–59**.

Соединение	U:S	Циклический символ	ν (атомов/ячейку)	I_G (бит/атом)	$I_{G,total}$ (бит/ячейку)
52	1:2	8^1	84	4.392	368.955
53	3:5	$4^8 10^2$	244	5.931	1447.100
54	3:5	$4^{10} 8^2$	186	5.550	1032.284
55	3:5	$4^8 10^2$	118	5.239	618.152
56	2:3	$4^8 8^4$	296	6.209	1837.998
57	2:3	$4^4 8^2$	148	4.345	642.999
58	2:3	-	116	4.858	563.526
59	2:3	$4^3 6^1$	128	5.000	640.000

бесконечные цепочки, разделенные лентами плотных 4-членных циклов. Топология относится к типу $cc2-2:3-4$.

Результаты расчёта параметров сложности кристаллических структур **52–59**, проведённые на основе количества информации, приведены в таблице 2.8. Расчёты позволяют разделить фазообразование в системе на четыре основных этапа:

1. Кристаллизация начинается с фазы **52**, структура которой основана на довольно простой топологии с соотношением $U:S = 1:2$ и обладает сложностью в 368.955 бит/ячейку (средняя сложность).

2. Образование фаз **53**, **54** и **55**, которые основаны на уранил-сульфатных слоях схожих топологических типов с соотношением $U:S = 3:5$; структуры либо очень сложные (1447.100 бит/ячейку для **53** и 1032.284 бит/ячейку для **54**), либо сложные (618.152 бит/ячейку для **55**).

3. Кристаллизация фаз **56** и **57**, которые представляют собой полиморфные модификации с общей формулой $K_2[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_3$. В то же время сложность фаз отличается: **56** – это наиболее сложное соединение в системе (1837.998 бит/ячейку), тогда как структура **57** – значительно менее сложная с 642.999 бит/ячейку. Этот этап также включает кристаллизацию соединения **58** с трехмерной каркасной структурой на основе слоев, подобных тем, которые наблюдаются в структуре **56**; структура **58** – вторая по простоте (563.526 бит/ячейка) в системе.

4. Кристаллизация фазы **59** со структурой на основе слоев, которые единственные из всех соединений системы содержат 6-членные циклы; топология довольно простая – 640.000 бит/ячейку.

Общая тенденция химической эволюции в системе заключается в увеличении доли U в кристаллическом веществе в процессе последовательного фазообразования. Соотношение $U:S$ изменяется от 1:2 (стадия (1); 33% урана) к 3:5 (стадия (2); 37,5% урана) и до 2:3 (стадии (3) и (4); 40% урана). Наблюдаемые химические изменения связаны с изменением pH от ~ 0.5 в начале кристаллизации до ~ 2.0 в конце кристаллогенетического эксперимента.

Как уже упоминалось в начале раздела, в конце эксперимента в системе остаются только фазы **52**, **57** и **58**, тогда как фазы **53**, **54**, **55**, **56** и **59** растворяются. Примечательно, что фазы **52**, **57** и **58** имеют самое низкое количество структурной информации на атом ($I_G < 5$ бит/атом). Поскольку, согласно (Krivovichev, 2016), конфигурационная энтропия коррелирует со значением I_G , наиболее стабильными фазами в системе являются те, которые обладают наибольшими конфигурационными энтропиями, тогда как другие фазы

можно рассматривать как метастабильные структуры с переходной архитектурой, которые кристаллизуются и исчезают в системе в процессе фазообразования. Таким образом, основной движущей силой кристаллизационной эволюции в системе являются вызванные испарением изменения в ее химическом составе, начиная с $U:S = 1:2$ и заканчивая $U:S = 2:3$. Начальная и конечная фазы являются самыми простыми в системе (с точки зрения информации на атом и на ячейку), тогда как сложность промежуточных фаз колеблется, достигая значения 1838 бит/ячейку (**56**) для промежуточных фаз. Таким образом, наиболее сложные соединения можно рассматривать как метастабильные фазы с переходной архитектурой, которые растут между относительно стабильными соединениями с меньшим количеством структурной информации. Такая тенденция хорошо согласуется с недавно полученными результатами (Gurzhiy et al., 2016b, 2017b, 2019b; Tyumentseva et al., 2019).

Соединение **58** заслуживает особого внимания благодаря своей каркасной структуре. На сегодняшний день известно относительно немного соединений уранила, которые образуются при испарении из водных растворов (Baeva et al., 2006), и структуры которых построены на основе каркаса. Учитывая тот факт, что фаза **56** в исходном растворе нестабильна, в отличие от **58**, можно предположить, что структура **58** более предпочтительна из-за её более плотной структуры и более высокой конфигурационной энтропии.

Тот факт, что одна из наиболее стабильных фаз (**52**) в исследуемой системе является аналогом минерала гешиберита, ещё раз свидетельствует о сходстве таких синтетических сред с природными объектами. При исследовании фазообразования в Cs-содержащей уранилсульфатной системе (Tyumentseva et al., 2019) было показано, что минералоподобные кристаллические структуры с плотной межполиэдрической связью через общие рёбра образуются из растворов, нагретых свыше 70 °C. Результаты настоящего исследования демонстрируют, что 55 °C, то есть температуры, до которой был нагрет исходный раствор, оказывается недостаточно для образования K-содержащих сульфатов уранила с циппеит- или клапротит-подобной структурой (Kampf et al., 2017b).

2.4. Кристаллографический взгляд на образование минералов уранила

Структурные особенности уранил-сульфатных и уранил-селенитных минералов позволяют выдвинуть предположения об условиях их образования в природе. Сравнение с синтетическими соединениями, которые имеют аналогичную или схожую структуру, дают возможность предложить некоторые из наиболее вероятных путей кристаллизации.

Образование структурных комплексов, в которых координационные полиэдры объединяются через общие ребра, в большинстве случаев указывает на их гидротермальное происхождение. И синтетические селениты уранила **28** и **29**, структуры которых построены на слоях с фосфуранилитовой анионной топологией (Рис. 2.11g), не являются исключением. Оба соединения были получены из водных растворов при температурах свыше 220 °С.

В случае соединений со структурой на основе цепочечных комплексов, ситуация несколько сложнее. Топологический тип $cc1-1:2-1$, который является одним из наиболее распространенных среди U(VI)-содержащих оксосолей, неоднократно наблюдался в структурах соединений, полученных при комнатной температуре. В то же время, синтетический селенит уранила **9** был выращен при несколько более высокой температуре 80 °С. Более того, присутствие несколько необычных тетрагональных дипирамид уранила в структуре дерриксита позволяет сослаться на изоструктурный уранил фосфат (Guesdon et al. 2002), молибдат (Krivovichev and Burns, 2003e) и теллурит (Almond and Albrecht-Schmitt, 2002b), которые были получены в результате гидротермальных (свыше 180 °С) или высокотемпературных твердофазных синтезов (свыше 650 °С). Аналогично, кристаллические структуры синтетических хроматов (Krivovichev and Burns, 2003b,c) и молибдатов (Krivovichev and Burns, 2003d) уранила с цепочечными комплексами, изоструктурными таковым в демесмэкерите, были получены в гидротермальных условиях (свыше 120 °С) или в результате твердофазных реакций при 300 °С. Тем не менее, на основании лабораторных (Charykova and Krivovichev, 2017; Krivovichev et al., 2017) и полевых наблюдений, например, минеральной ассоциации в Залеси (Чехия) (Sejkora et al., 2006), становится ясно, что демесмэкерит и пиретит, как и несколько других неутвержденных или плохо идентифицированных природных U-Se фаз, образовались в результате процессов гипергенных изменений, которые исключают гидротермальную деятельность. Данные выводы также подтверждаются результатами радиоаналитического датирования образцов демесмэкерита.

Кристаллы соединений **48–51** можно разделить на две генетически различные группы. Кристаллы **48** и **49** образуются на первой стадии изменения синтетического аналога минерала скупит. Их структуры основаны на слоистых комплексах рёберно-связных пентагональных дипирамид уранила, что отражает нагревание реакционного раствора во время процесса роста. Следует отметить, что исходный скупит был получен из почти нейтральных растворов, тогда как водная среда в нашем эксперименте была значительно более кислой ($\text{pH} \sim 2$). Кислотные условия и присутствие дополнительных катионов Cs^+ привели к разрушению плотного слоя в структуре скупита, но высокая температура позволила сохранить комплексообразование координационных полиэдров *Ur* через общие ребра. Кристаллы соединений **50** и **51** можно отнести к более позднему генетическому типу, поскольку они были выращены после охлаждения системы в условиях комнатной температуры. Интересно, что обе фазы имеют в своей структуре пентагональные дипирамиды уранила, которые делят общее ребро с сульфатными тетраэдрами. Подобная организация *Ur* и сульфатных оксоанионов была обнаружена в структурах четырех природных сульфатов уранила: клапротит, $\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$, его полиморфная модификация пелиготит, $\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$, оттоганнит, $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{8.5}$ (Kampf et al., 2017b), и луссьерит $\text{Na}_{10}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kampf et al., 2019d). Такие же кластеры, которые описаны в структурах клапротита и пелиготита (Рис. 2.26), ранее были описаны в структурах нескольких синтетических соединений (Plášil et al., 2015c; Burns and Hayden, 2002; Hayden and Burns, 2002a,b), которые были выращены в процессе низкотемпературных ($70\text{ }^\circ\text{C}$) гидротермальных экспериментов. Наличие такой необычной организации дипирамид уранила и сульфатных тетраэдров связанных через общие рёбра никогда не наблюдалось в результате экспериментов по испарению при комнатной температуре. Таким образом, можно предположить, что эти кластеры образовались на первом, гидротермальном этапе эксперимента.

Обобщая кристаллохимические наблюдения, можно предположить, что большинство обнаруженных природных сульфатов уранила и, предположительно, все природные селениты уранила были образованы из нагретых растворов, а диапазон температур можно предположить по способу объединения координационных полиэдров. Присутствие реберно-связанных дипирамид уранила (фосфуранилитовая анионная топология (Gurzhiy and Plášil, 2019)), по всей видимости, указывает на температуры выше $100\text{ }^\circ\text{C}$, и рост кристаллов, по-видимому, должен происходить непосредственно в гидротермальных условиях. Связывание по общим ребрам сульфатных тетраэдров с

координационными полиэдрами уранила тоже связано с повышенными температурами, но с более низкими значениями ($\sim 70\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$), что может указывать на процесс роста из остывающих растворов. Более того, во втором случае кристаллизация может начаться гораздо позже, в условиях окружающей среды, но из изначально нагретых растворов. Обогащенный раствор может проходить по трещинам в коренных породах, транспортируя кластеры, подобные обнаруженным в структуре клапротита, в растворенной форме.

Стоит отметить, что параметры сложности для синтетических соединений, как правило, ниже, чем у уранил-сульфатных минералов, для структур, которые основаны на комплексах с одинаковыми или генетически сходными топологиями. Топологическая сложность U-содержащих структурных комплексов вносит основной вклад в итоговую сложность структур синтезированных соединений, в то время как сложность схожих по строению минералов в значительной степени определяется межслоевыми катионными комплексами и системами Н-связей. Причём вклад топологической сложности уранил-содержащих комплексов в общую информационную сложность кристаллической структуры для большинства природных сульфатов и селенитов уранила составляет не более 30% (Рис. 2.35), тогда как основной вклад приходится на межслоевой/межцепочечный катионный комплекс (не менее 30%) и упаковку молекул H_2O (не менее 35%). Для синтетических соединений роль топологической сложности существенно возрастает (при среднем вкладе до 52%).

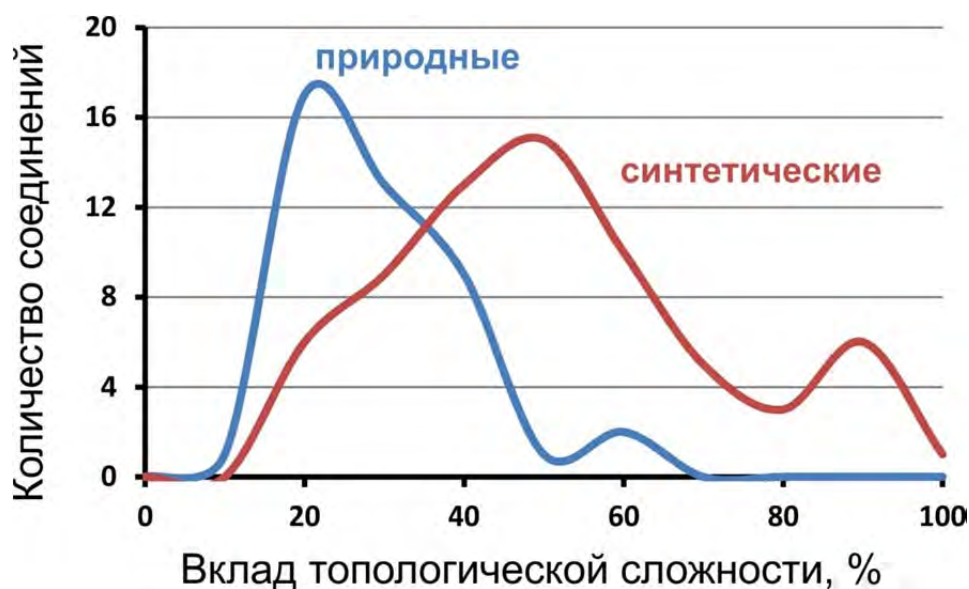


Рисунок 2.35. Распределение вклада топологической сложности в общую информационную сложность кристаллической структуры исследованных природных и синтетических сульфатов и селенитов уранила.

Глава 3. Кристаллохимия синтетических соединений уранила с минералоподобными структурами

3.1. Смешанные сульфато-селенаты актинидов

Явление изоморфизма, открытое Эйльхардом Митчерлихом (Mitscherlich, 1821), или, так называемое, изоморфное замещение, является очень важным процессом в образовании кристаллических веществ, который ответственен за резкие изменения их различных химических и физических свойств. Пожалуй, наиболее ярко эти процессы проявляются в минералах, где почти неисчерпаемые природные запасы химических элементов участвуют в образовании кристаллов. В минералогии урана представители групп отенита и метаотенита могут служить ярким примером изоморфизма, при котором происходит полное или существенное замещение, как в катионной, так и в анионной частях, с сохранением симметрии и других кристаллографических характеристик (Loscok et al., 2004a, 2004b; Wylie et al., 2014). Среди сульфатов уранила, одной из наиболее представительных групп уран-содержащих минералов, этот вид изоморфизма встречается довольно редко (Lussier et al., 2016; Gurzhiy and Plášil, 2019), можно привести лишь несколько примеров, таких как лейдетит (Plášil et al., 2013a) и магнезиолейдетит (Kampf et al., 2019c). Изоморфные замещения внутри наиболее представительной группы сульфатных минералов – ципшеита – приводят не только к изменению симметрии, но и к появлению изомеров уранил-сульфатных слоев (Gurzhiy and Plášil, 2019). Минерал ритвельдит, $\text{Fe}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (Kampf et al., 2017d), является довольно интересным примером в этой связи, так как в кристаллах из разных месторождений, позиция двухвалентного катиона может быть заселена ионами Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} в различных соотношениях. Это означает, что можно ожидать открытия аналогов ритвельдита с доминированием других двухвалентных катионов в октаэдрических позициях.

Другой интересной проблемой является практически полное отсутствие изоструктурных аналогов между U-содержащими представителями сульфатной и селенатной системами, несмотря на структурное и химическое сходство ионов Se^{6+} и S^{6+} , и тот факт, что в настоящее время известно более 400 сульфатов и селенатов уранила. Из всего многообразия можно обнаружить лишь несколько соответствий, например, см. (Forbes et al., 2007; Plášil et al., 2012a; Kovrugin et al., 2012b; Gurzhiy et al., 2009, 2014c, 2018b, 2019c).

K⁺-содержащие сульфато-селенаты уранила

Для исследования формирования смешанных сульфат-селенатных соединений уранила, была выбрана $K^+ - UO_2^{2+} - TO_4^{2-} - NO_3^- - H_2O$ система (Gurzhiy et al., 2016b), которая ранее была исследована для $T = Se$ (Gurzhiy et al., 2011, 2012, 2014a). Смесь гексагидрата нитрата уранила (0.2 г, 0.4 ммоль, $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Вектон, 99%), гидроксида калия (0.05 г, 0.85 ммоль, KOH, Вектон, 98%) и деионизированной дистиллированной воды (2 мл, 110.2 ммоль) брались без изменений для каждого синтетического эксперимента, в то время как количества селеновой кислоты (40 мас.% в H_2O , Aldrich, 99,95%) и серной кислоты (Aldrich, 98%) были взяты в различных молярных долях согласно таблице 3.1. Водные растворы перемешивали до полной гомогенизации и оставляли испаряться в часовых стеклах при комнатной температуре. Через 2–5 дней в каждом синтетическом эксперименте обнаруживались желтовато-зеленые кристаллы. Всего были отобраны монокристаллы четырнадцати различных новых кристаллических фаз, и пронумерованы **61–74** (Табл. 3.1). Соединение **60** представляет собой чистую селенатную фазу, которая была исследована ранее (Gurzhiy et al., 2012a). Параметры элементарных ячеек для **60–74** приведены в таблице S3.1.

Для анализа скорости замещения S на Se в кристаллических фазах был построен график корреляции отношения Se:S в исходном растворе с соотношением Se:S в кристаллических структурах (Табл. 3.1, Рис. 3.1). Согласно графику, соединение **60** (Gurzhiy et al., 2012a) соответствует верхней правой точке (100:100), а чистое сульфатное соединение **74** находится в нижнем левом углу (0:0).

Фазы **61–63** кристаллизуются в моноклинной сингонии, $P2_1/c$, и изоструктурны ранее описанному соединению $K(H_5O_2)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ (Gurzhiy et al., 2012a). Параметры элементарной ячейки постепенно уменьшаются с увеличением содержания S (Табл. S3.1). Точки, соответствующие соединениям **60–63** (Рис. 3.1), указывают на линейную корреляцию: $\epsilon_{cryst} = 0.79\epsilon_{sol} + 20.76$ with $R^2 = 0.98$, где ϵ_{cryst} и ϵ_{sol} – отношения Se:S в кристаллической фазе и растворе, соответственно. Также примечательно, что наклон кривой на рисунке 3.1 равен 0.8, а это означает, что соотношение Se:S в кристаллической фазе меньше, чем в исходном растворе, что может быть объяснено более

Таблица 3.1. Кристаллохимические формулы и делаги экспериментов по синтезу соединений **60–74**.

Соединение	Formula	H ₂ SeO ₄ :H ₂ SO ₄ in ml (in mmol)	Se / (Se+S), mol %	
			in sol.	in struct.
60	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃ (H ₂ O)] ¹²	0.20 : 0 (4.0 : 0)	100	100
61	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.9} (SO ₄) _{0.1} (H ₂ O)]	0.19 : 0.01 (3.8 : 0.2)	94.2	95.3
62	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.7} (SO ₄) _{0.3} (H ₂ O)]	0.17 : 0.02 (3.5 : 0.5)	88.3	88.7
63	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.4} (SO ₄) _{0.6} (H ₂ O)]	0.15 : 0.05 (3.1 : 0.9)	76.5	81.7
64	K ₃ (H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{3.0} (SO ₄) _{1.0} (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄	0.15 : 0.06 (3.1 : 1.1)	73.0	76.8
65	K ₃ (H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{3.1} (SO ₄) _{0.9} (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄	0.14 : 0.06 (2.8 : 1.1)	71.6	78.5
66	K ₃ (H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{3.2} (SO ₄) _{0.8} (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄	0.15 : 0.07 (3.1 : 1.3)	69.9	80.5
67	K ₃ (H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{3.1} (SO ₄) _{0.9} (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄	0.15 : 0.08 (3.1 : 1.5)	67.0	76.8
68	K ₃ (H ₅ O ₂)(H ₃ O) ₂ [(UO ₂) ₅ (SeO ₄) _{5.3} (SO ₄) _{2.7} (H ₂ O)](H ₂ O) _z	0.15 : 0.08 (3.1 : 1.5)	67.0	63.9
69	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{4.8} (SeO ₄) _{5.2} (H ₂ O) ₄](HSO ₄) _{0.8} (HSeO ₄) _{0.2} (H ₂ O) _{2.8}	0.13 : 0.07 (2.6 : 1.3)	66.8	53.9
70	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{5.5} (SeO ₄) _{4.5} (H ₂ O) ₄](HSO ₄) _{0.8} (HSeO ₄) _{0.2} (H ₂ O) _{3.4}	0.10 : 0.07 (2.0 : 1.3)	60.7	46.2
71	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{6.1} (SeO ₄) _{3.9} (H ₂ O) ₄](HSO ₄) _{0.9} (HSeO ₄) _{0.1} (H ₂ O) _{3.5}	0.10 : 0.10 (2.0 : 1.9)	52.0	35.6
72	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{7.2} (SeO ₄) _{2.8} (H ₂ O) ₄](HSO ₄) _{0.9} (HSeO ₄) _{0.1} (H ₂ O) _{3.5}	0.08 : 0.12 (1.6 : 2.3)	41.9	26.1
73	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{8.4} (SeO ₄) _{1.6} (H ₂ O) ₄](HSO ₄)(H ₂ O) _{3.25}	0.05 : 0.15 (1.0 : 2.8)	26.5	16.2
74	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) ₁₀ (H ₂ O) ₄](HSO ₄)(H ₂ O) _{3.25}	0 : 0.20 (0 : 3.7)	0	0

низкой растворимостью сульфатного компонента по сравнению с селенатным. Кристаллические структуры **60–63** основаны на уранил-селенатных (в **60**) или сульфатно-селенатных (в **61–63**) слоях состава [(UO₂)₂(TO₄)₃(H₂O)]²⁻, образованных объединением координационных полиэдров U и T через общие атомы O (Рис. 3.2a,b). Слои параллельны (001) и гофрированы. Вектор модуляции параллелен [010] и равен параметру элементарной ячейки *b*; амплитуда модуляции составляет около 6 Å. Заряд слоя компенсируется катионами калия и Зунделя (H₅O₂⁺), расположенными между двумерными U-содержащими комплексами.

Соединения **64–67** кристаллизуются в моноклинной пространственной группе *C2/c* с идеализированной формулой K(H₅O₂)[(UO₂)₂(TO₄)₃(H₂O)] (*T* = S, Se). Эти соединения изоструктурны недавно опубликованному чистому селенату (Gurzhiy et al., 2011).

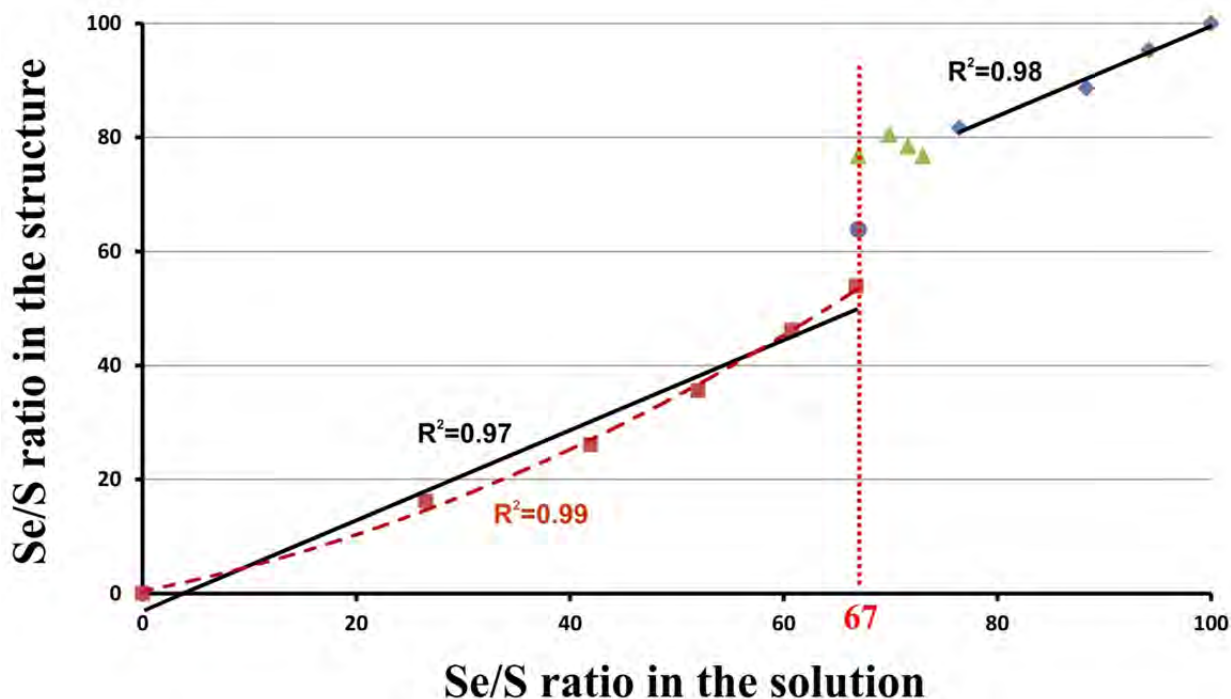


Рисунок 3.1. График зависимости отношения Se/S в исходном растворе и в полученных кристаллических структурах для соединений **60–74**. Условные обозначения: справа налево; синие ромбы = соединения **60–63**, зеленые треугольники = соединения **64–67**, фиолетовый кружок = соединение **68**, темно-красные квадраты = соединения **69–73**; линейные (черный, сплошной) и полиномиальный (темно-красный, пунктирный) тренды показаны с коэффициентами корреляции.

Интересно, что функция распределения Se-S показывает довольно переменный разброс точек: соединения **64–66** демонстрируют отрицательную тенденцию (меньше Se в растворе - больше Se в кристалле), тогда как соединение **67** демонстрирует положительную тенденцию. Однако количество точек на диаграмме невелико, что не позволяет делать однозначные выводы. Кристаллические структуры **64–67** основаны на уранил-сульфат-селенатных слоях состава $[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)]^{2-}$, образованных координационными полиэдрами U и T, объединённых через общие атомы O (Рис. 3.2с,d). Слои ориентированы параллельны (10-1). Отрицательный заряд слоя компенсируется катионами калия и Зунделя, расположенными между уранил-содержащими слоистыми комплексами.

Пожалуй, самая интересная фаза в системе – это соединение **68**, обнаруженная в виде нескольких крошечных пластинок в том же синтетическом эксперименте, в котором были получены кристаллы **67**. Соединение **68** является моноклинным, $P2_1$, и имеет

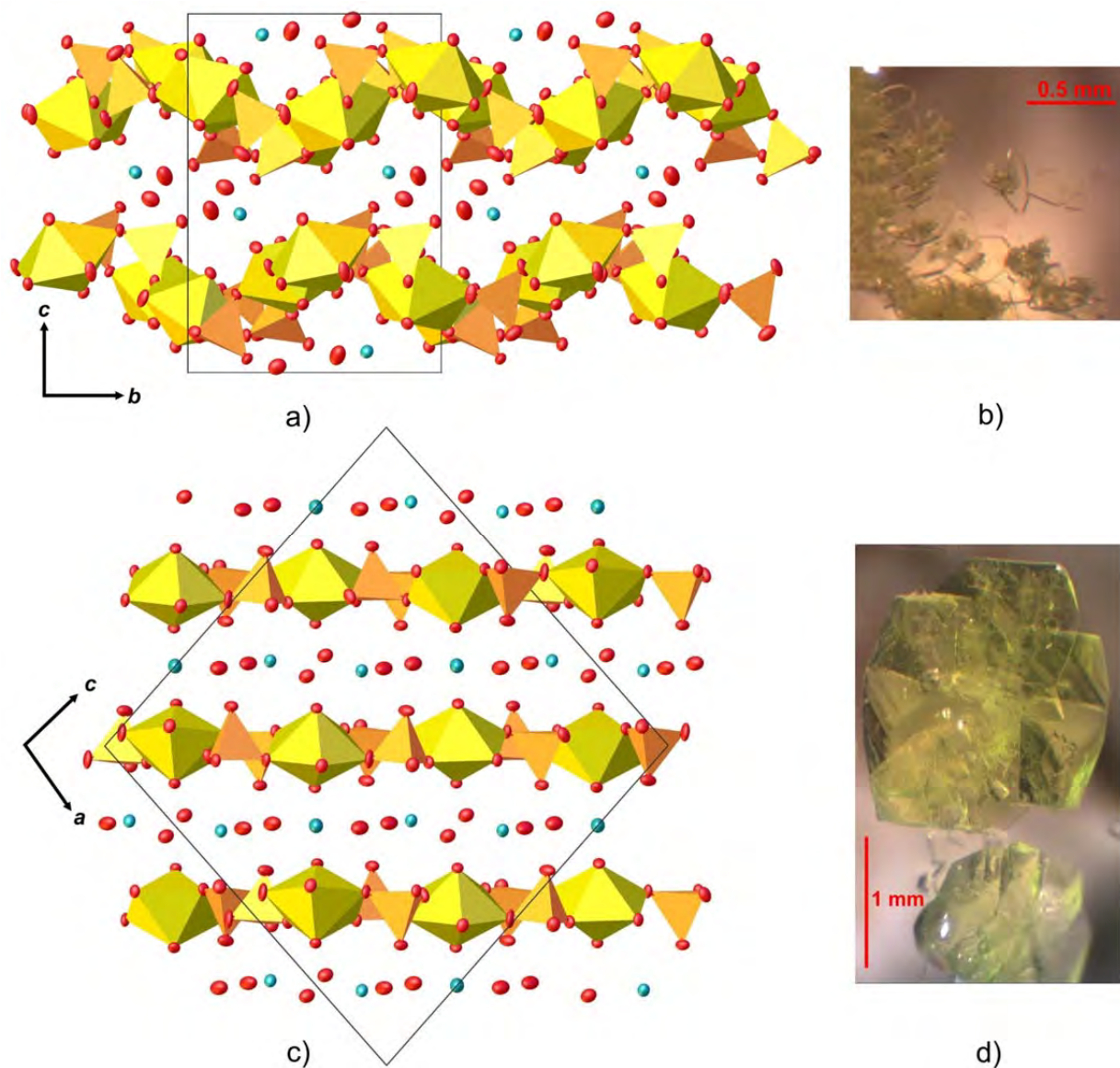


Рисунок 3.2. Кристаллическая структура и кристаллы: соединения **60–63** (а и б); соединения **64–67** (с и d). Условные обозначения: полиэдры U = желтый, тетраэдры TO_4 ($T = S, Se$) = оранжевый, атомы K = голубой, атомы O = красный.

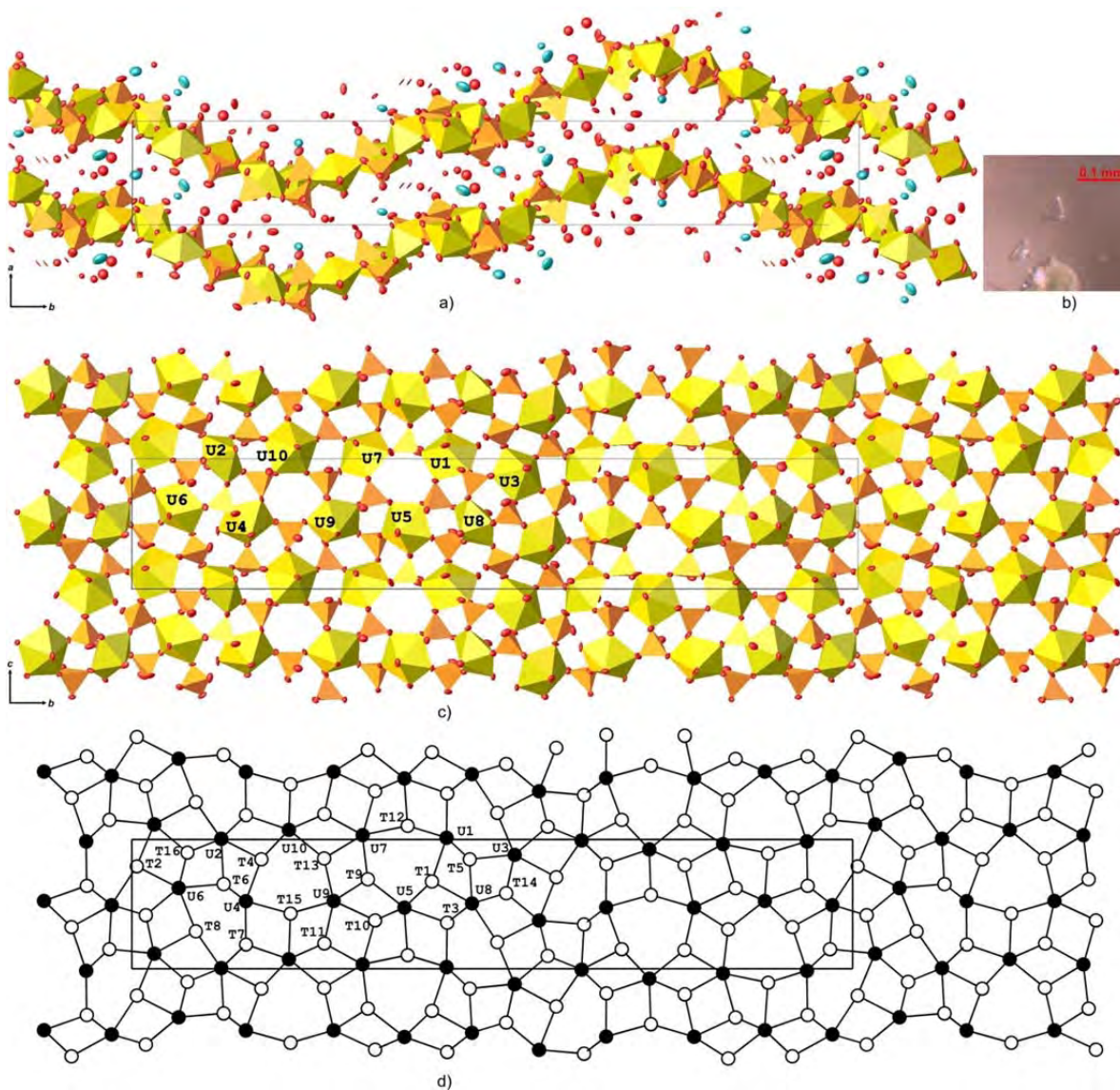


Figure 3.3. Кристаллическая структура (a) и кристаллы (b) соединения **68**; полиэдрическое представление слоистого комплекса в структуре **68** (c) и его графическое представление. Условные обозначения: см. Рис. 3.2; черные узлы = атомы U, белые узлы = атомы T.

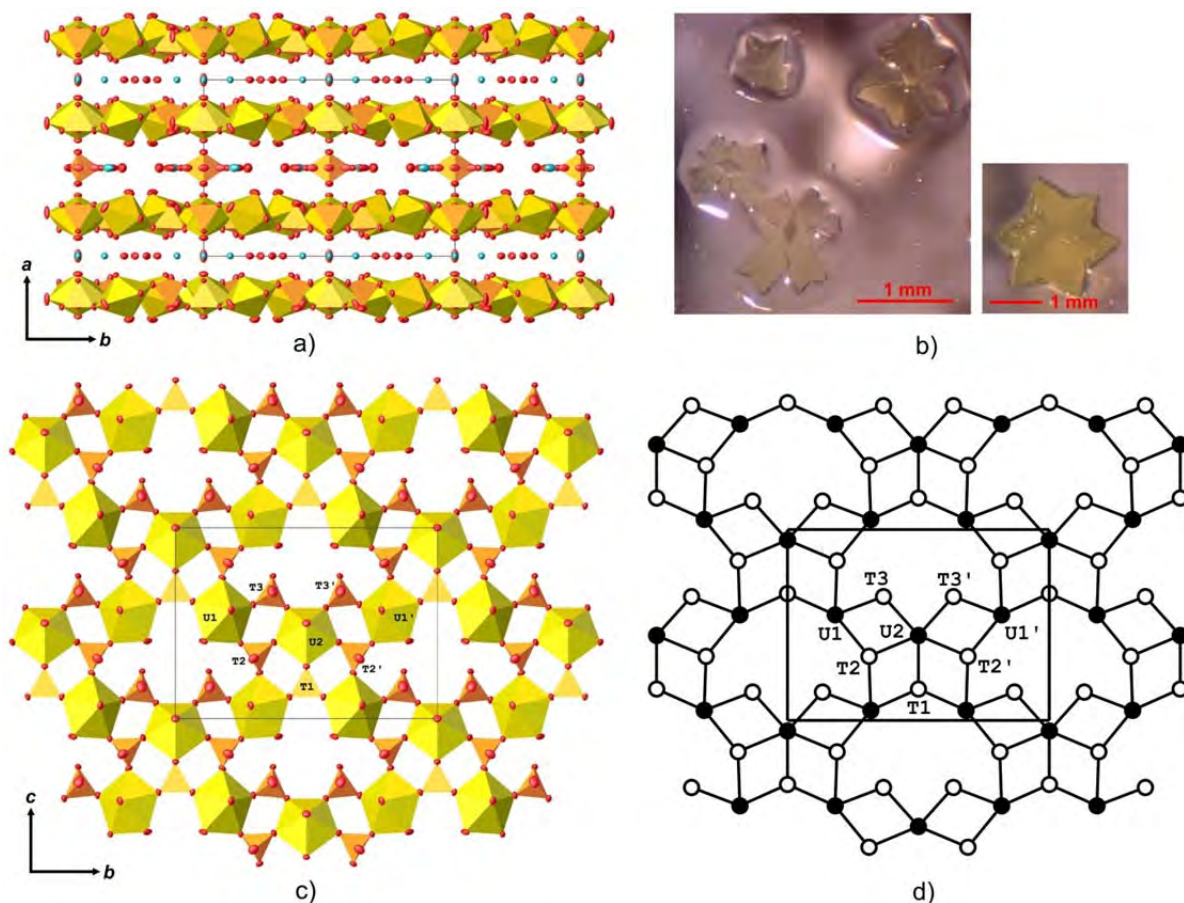


Рисунок 3.4. Кристаллическая структура (а) и кристаллы (б) соединений **69–74**; полиэдрическое представление слоистого комплекса в структурах **69–74** (с) и топология сочленения координационных полиэдров. Условные обозначения: см. Рис. 3.3.

идеализированную формулу $K_3(H_5O_2)(H_3O)_2[(UO_2)_5(SeO_4)_{5.3}(SO_4)_{2.7}(H_2O)](H_2O)_z$, где $z \sim 7.5$. Кристаллическая структура **68** примечательна своим необычно большим параметром элементарной ячейки b , равным $57.399(5) \text{ \AA}$. Его структура основана на гофрированных уранил-сульфат-селенатных слоях состава $[(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)]^{6-}$, ориентированных параллельно (100) (Рис. 3.3). Вектор модуляции направлен вдоль $[010]$ и равен половине параметра b элементарной ячейки; амплитуда модуляции составляет около 7 \AA . Заряд слоя компенсируется катионами калия, гидроксония и Зунделя, расположенными между U-содержащими слоями.

В преимущественно «сульфатной» области диаграммы ($\epsilon_{sol} = 0-66$) наблюдается кристаллизация фаз **69–74**. Фазы изоструктурны, кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа $Am\bar{m}2$, и имеют идеализированную формулу $K_5(H_5O_2)_3(H_3O)[(UO_2)_6(TO_4)_{10}(H_2O)_4](HTO_4)(H_2O)_y$ (где $T = S, Se$ и $y = 3.25$ для чистого сульфата **74**). Как и для соединений **60–63** ($\epsilon_{sol} = 78-100$), в данном интервале наблюдается положительная линейная корреляция увеличения параметров элементарной ячейки с

увеличением содержания Se в структуре. Распределение Se-S почти линейное, но лучше описывается полиномиальной функцией второй степени: $\epsilon_{\text{cryst}} = 0.006\epsilon_{\text{sol}}^2 + 0.37\epsilon_{\text{sol}} + 0.4$ с $R^2 = 0.99$. Кристаллические структуры **69–74** основаны на слоях состава $[(\text{UO}_2)_3(\text{TO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$, образованных путем объединения координационных полиэдров U и T через общие атомы O (Рис. 3.4). Слои не имеют выраженной гофрировки и ориентированы параллельно (100). Отрицательный заряд слоев компенсируется тремя кристаллографически неэквивалентными катионами калия, одним ионом гидроксония и двумя катионами Зунделя, расположенными в межслоевом пространстве вместе с тремя дополнительными молекулами H_2O . С увеличением количества Se в структурах (с **74** до **69**) позиции протонированных и нейтральных молекул H_2O расщепляются с изменением их заселенности, что может быть связано с наклоном тетраэдров $(\text{TO}_4)^{2-}$.

Таким образом, исследуемая система демонстрирует две области с (почти) линейной зависимостью между ϵ_{cryst} и ϵ_{sol} (0–66 и 78–100) и промежуточную область, где функция меняет свою форму, и где структурные типы претерпевают резкие изменения. Также было замечено, что кристаллизация в этой промежуточной области гораздо медленнее и хуже качеством, чем в «линейных» частях.

Анализ топологии уранил-содержащих слоев показал, что топология двумерных слоев в структурах **60–63** принадлежит типу $cc2-2:3-4$ (объединение 4- и 6-членных колец, последние из которых, связываясь через общие рёбра, образуют бесконечные цепочки, вытянутые вдоль [010], Рис. 3.5a,c), одному из самых распространенных в соединениях уранила. Топология слоев в структурах **64–67** относится к типу $cc2-1:2-3$ (последовательное соединение 4- и 12-членных колец вдоль [101], Рис. 3.5b,d). Топология слоев в структуре **68** относится к типу $cc2-5:8-5$ (объединение 4-членных колец, с формированием димеров из двух 6-членных колец, связанных через общую вершину, Рис. 3.3c,d). Стоит отметить, что топологии с отношением $M:T = 5:8$ очень редки – известно всего шесть соединений для четырёх различных топологических типов (Kovrugin et al., 2012b; Krivovichev, 2008). Топология слоев в структуре **68** для структурной химии неорганических оксосолей отмечена впервые и относится к новому (5-му) типу, хотя имеет некоторые сходства с уже известными топологиями. Расположение димеров 6-членных колец в типе $cc2-5:8-2$ (Рис. 3.6b; Kovrugin et al., 2012b; Norquist et al., 2003c) имеет последовательное изменение ориентировки ...-*вверх-вниз*- *вверх-вниз*-... тогда как в $cc2-5:8-3$ димеры имеют коаксиальное ...-*вверх-вверх-вверх*-... расположение (Рис. 3.6c; Krivovichev and Burns, 2007). Топология $cc2-5:8-5$, наблюдаемая в структуре **68**, представляет собой более сложную последовательность с двойными зонами ...-*вверх*-

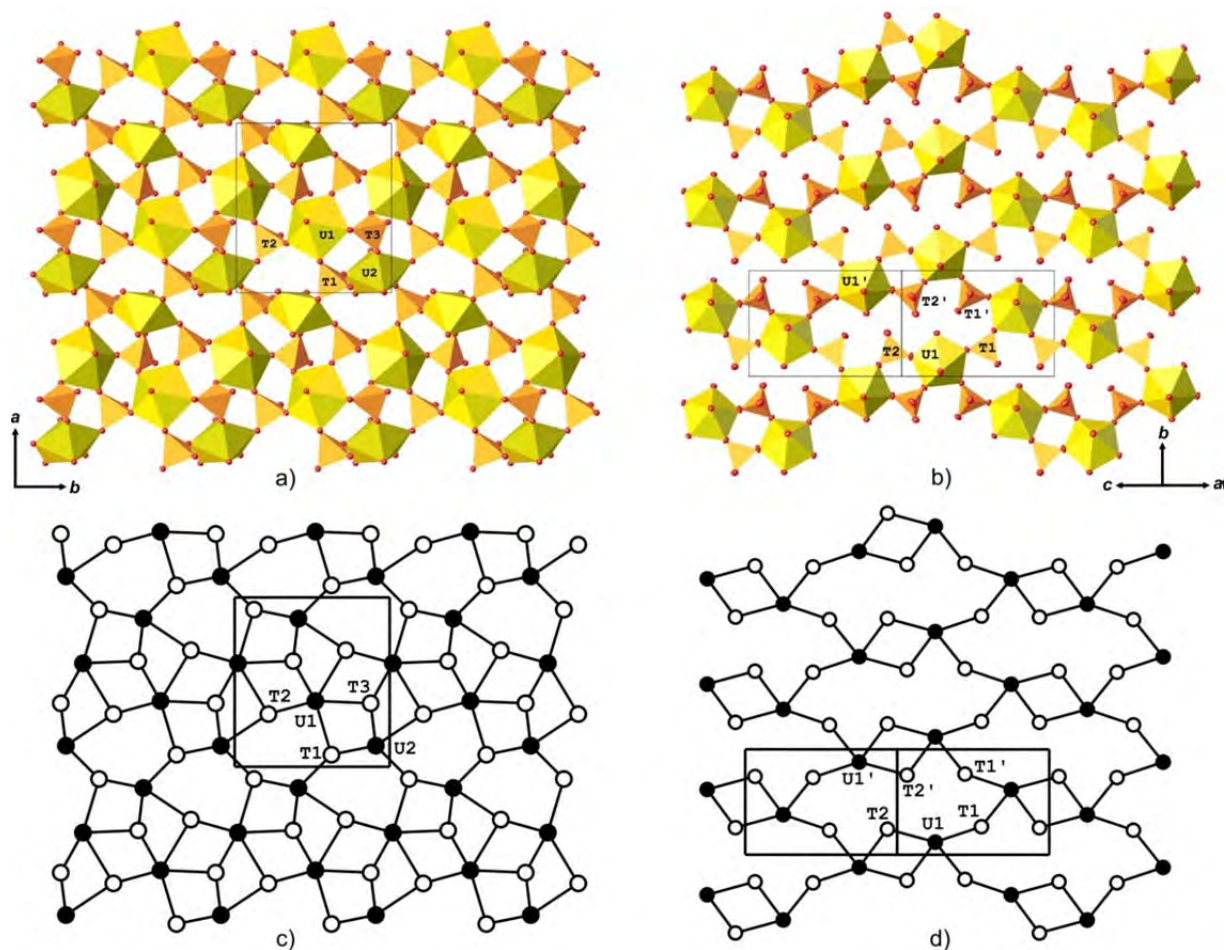


Рисунок 3.5. Полиэдрическое представление слоёв в структурах соединений **60–63** (a), **64–67** (b) и топология сочленения координационных полиэдров (c и d, соответственно). Условные обозначения: см. Рис. 3.3.

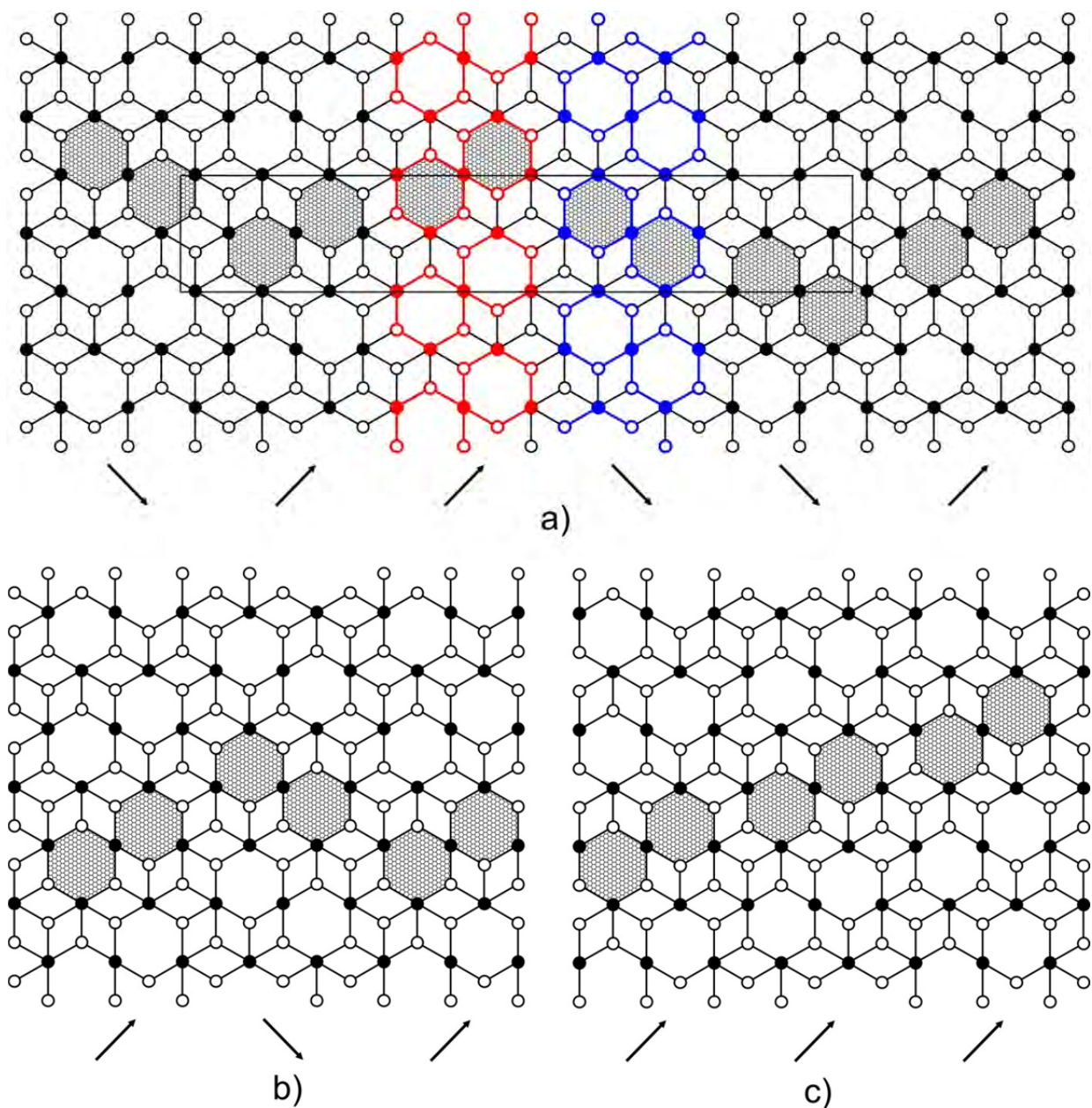


Рисунок 3.6. Идеализированные черно-белые графы с заштрихованными димерами 6-членных циклов, ориентировка которых дополнительно показана векторами, для топологических типов $cc2-5:8-5$ в **68** (a), $cc2-5:8-2$ (b) (Kovrugin et al., 2012b; Norquist et al., 2003c) и $cc2-5:8-3$ (c) (Krivovichev and Burns, 2007). Условные обозначения: см. Рис. 3.3.

Таблица 3.2. Заселённость позиций T^{6+} атомами Se (ф. ед.) в структурах **60–67** и **69–74**. Темно-серый цвет = относительно низкое содержание Se; светло-серый цвет = относительно высокое содержание Se.

Compound	$T1$	$T2$	$T3$	$T4$	Se / (Se+S), mol %	
					in solution	in structure
60	1.00	1.00	1.00		100	100
61	0.97	0.98	0.91		94.2	95.3
62	0.91	0.93	0.82		88.3	88.7
63	0.86	0.88	0.71		76.5	81.7
64	0.86	0.67			73.0	78.5
65	0.87	0.70			71.6	76.8
66	0.88	0.73			69.9	80.5
67	0.84	0.69			67.0	76.8
69	0.85	0.49	0.39	0.16	66.8	53.9
70	0.83	0.41	0.30	0.15	60.7	46.2
71	0.72	0.35	0.25	0.08	52.0	35.6
72	0.62	0.23	0.16	0.04	41.9	26.1
73	0.41	0.12	0.08	0.005	26.5	16.2
74	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0

вверх-вниз-вниз-вверх-вверх-вниз-вниз-... (Рис. 3.6а). Топология двумерных комплексов в структурах **69–74** относится к типу $cc2-3:5-5$ (связывание тетрамеров 4-членных колец, образующих большие 10-членные «короны», Рис. 3.4с,d). Этот тип топологии встречается очень редко: он был ещё отмечен только в структуре **55** (Kornyaakov et al., 2020), и также он сильно отличается от других топологий с соотношением $M:T = 3:5$.

Уточнение заселенностей позиций T^{6+} в кристаллических структурах **61–73** показывает отсутствие однородного статистического распределения (Табл. 3.2, 3.3). Кроме того, для всех типов структур существует определенная тенденция включения селена в каждую сульфатную позицию (или наоборот).

Таким образом, для структур **60–63** позиции $T1$ и $T2$ одинаково заселены Se и S, в то время как замена S на Se в позиции $T3$ протекает в два раза быстрее. В **61–63** все

Таблица 3.3. Заселённость позиций T^{6+} атомами Se (ф. ед.) в структуре **68**. Темно-серый цвет = относительно низкое содержание Se; светло-серый цвет = относительно высокое содержание Se.

Pos.	Осс.	Pos.	Осс.
<i>T1</i>	0.89	<i>T10</i>	0.57
<i>T2</i>	0.83	<i>T11</i>	0.62
<i>T3</i>	0.51	<i>T12</i>	0.74
<i>T4</i>	0.79	<i>T13</i>	0.73
<i>T5</i>	0.36	<i>T14</i>	0.53
<i>T6</i>	0.43	<i>T15</i>	0.76
<i>T7</i>	0.47	<i>T16</i>	0.29
<i>T8</i>	0.87	<i>Se в растворе</i>	67.0
<i>T9</i>	0.81	<i>Se в структуре</i>	63.9

тетраэдры являются тридентатными, имея три общие вершины с соседними полиэдрами U, и только четвертая остаётся несвязной. Позиции *T1* и *T2* расположены вокруг больших 6-членных колец, тогда как позиция *T3* является точкой соединения для трех небольших 4-членных циклов. Следовательно, позиция *T3* имеет гораздо меньшую степень свободы, особенно с учетом того, что ее четвертая немостиковая вершина вовлечена в сильную ионную связь с ионом K^+ . Напротив, апикальные вершины тетраэдров $T1O_4$ и $T2O_4$ участвуют только в относительно слабой водородной связи с межслоевыми катионами Зунделя (Табл. 3.2).

В кристаллических структурах **64–67** оба симметрично независимых тетраэдра TO_4 бидентатны. Тетраэдры *T1* участвуют в образовании больших 12-членных циклов, тогда как тетраэдры *T2* образуют плотные 4-членные циклы. Следовательно, предпочтение S более плотной и прочно связанной позиции имеет механистическое структурное объяснение (Табл. 3.2).

Несколько иная ситуация наблюдается в структурах **69–73**. Они содержат четыре различных позиции *T* (Табл. 3.2): две тридентатных, одну бидентатную и одну, расположенную в межслоевом пространстве. Позиция *T1* наиболее активно заселяется атомами Se в сравнении с другими (процент заселённости значительно выше

концентрации Se в растворе). Анализируя координационное окружение позиций *T*, можно отметить, что треугольный фрагмент U(1)–U(2)–U(1) (с U(1)–U(2) = 6.2 Å, U(1)–U(1) = 6.6 Å) вокруг позиции *T1* является наиболее правильным и жёстким. Принимая во внимание плоскую геометрию слоев, похоже, что вхождение Se в позицию *T1* не требует значительных изменений структурной геометрии. Напротив, увеличение содержания Se в позиции *T3*, например, приводит к изменению наклона бидентатных тетраэдров. Межслоевая позиция *T4*, соответствующая слабосвязанному (H₂O₄)[–] аниону, преимущественно заселена S: очевидно, что вхождение большего количества Se в эту позицию приведёт к увеличению межслоевого расстояния и ослаблению межслоевых связей.

В структуре **68** имеется шестнадцать тетраэдрических позиций, и все они тридентатные. Как видно из таблицы 3.3 и рисунка 3.1, количество Se в структуре **68** лучше, чем в других структурах, коррелирует с концентрацией Se в растворе; однако заселенность позиций *T* гораздо более разнообразна и варьирует от 0.29 до 0.89 Se на формульную единицу. Позиции, заселённые преимущественно Se, в основном, входят в состав полых 6-членных колец, а преимущественно сульфатные позиции расположены в центре наиболее плотной ассоциации из трёх 4-членных циклов.

Анализ структурных данных **60–74** показывает, что структурная эволюция системы при изменении соотношения S:Se имеет ярко выраженный нелинейный характер. В то время как кристаллические фазы по бокам диаграммы имеют один и тот же уровень сложности (4.2 – 5.2 бит/атом и 300 – 560 бит/ячейку), кристаллизация фазы **68** соответствует «взрыву» количества структурной информации, измеряемого как на атом, так и на элементарную ячейку (Табл. 3.4; Рис. 3.7).

Таблица 3.4. Параметры структурной сложности на основе количества информации в соединениях **60–74**.

Соединения	I_G (bits/atom)	$I_{G,total}$ (bits/cell)
60–63	4.644	464.386
64–67	4.236	313.500
68	7.119	1979.066
69, 70	5.162	536.846
71, 72	5.200	551.160
73, 74	5.002	480.156

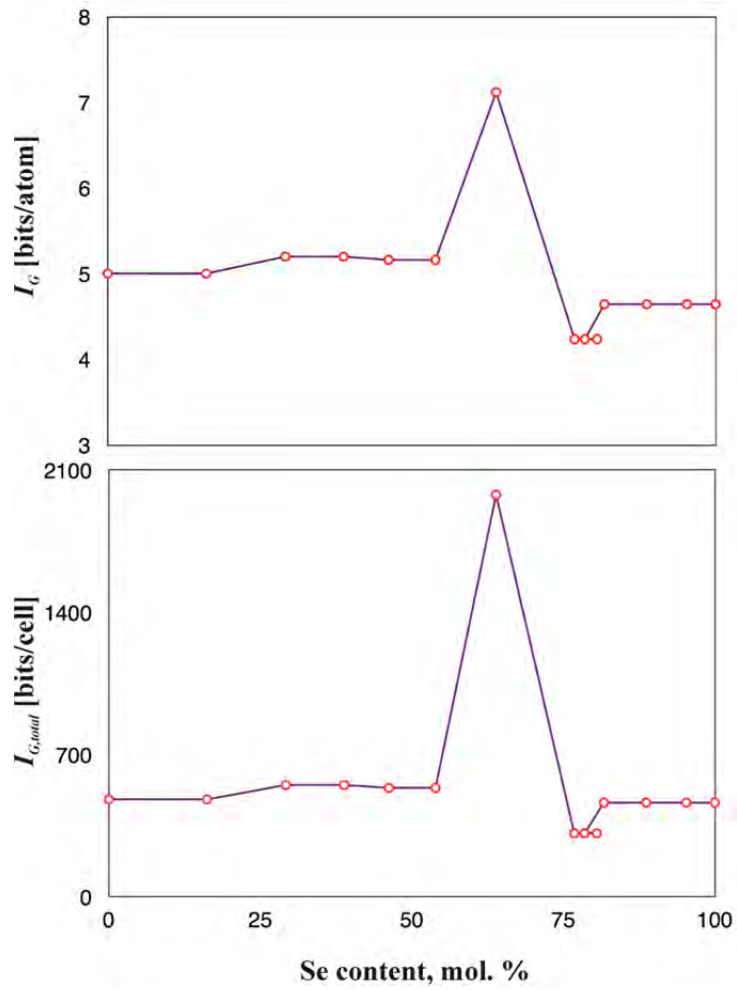


Рисунок 3.7. Эволюция параметров сложности, рассчитанных на основе количества информации, для кристаллических фаз в системе $K^+-UO_2^{2+}-TO_4^{2-}-NO_3^- -H_2O$ ($T = Se, S$; соединения **60–74**).

Cs⁺-содержащие сульфато-селенаты уранила

Для исследования влияния катионов щелочных металлов на образование смешанных фаз в сульфат-селенатных системах уранила было решено проанализировать другую систему, содержащую ионы Cs⁺ (Gurzhiy et al., 2017b). Смесь гексагидрата нитрата уранила (0.2 г, 0.4 ммоль, (UO₂)(NO₃)₂·6H₂O, Вектон, 99%), нитрата цезия (0.028 г, 0.14 ммоль, CsNO₃, Вектон, 98%) и деионизированной дистиллированной воды (2 мл, 110.2 ммоль) были взяты без изменений для каждого синтетического эксперимента, в то время как количества селеновой кислоты (40 мас.% в H₂O, Aldrich, 99.95%) и серной кислоты (Aldrich, 98%) были взяты в различных молярных долях согласно таблице 3.5.

Таблица 3.5. Кристаллохимические формулы и делала экспериментов по синтезу соединений **75 – 84**.

Соединение	Формула	H ₂ SeO ₄ :H ₂ SO ₄ в мл (в ммоль)	Se / (Se+S), мол. %	
			в растворе	в структуре
75	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃]	0 : 0.20 (0 : 3.8)	0	0
76	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{0.30} (SO ₄) _{2.70}]	0.025 : 0.175 (0.5 : 3.4)	13.2	10.0
77	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{0.57} (SO ₄) _{2.43}]	0.05 : 0.15 (1.0 : 2.9)	26.3	19.0
78	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{0.85} (SO ₄) _{2.15}]	0.08 : 0.12 (1.6 : 2.3)	41.6	28.3
79	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{1.16} (SO ₄) _{1.84}]	0.1 : 0.1 (2.0 : 1.9)	51.6	38.7
80	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{1.48} (SO ₄) _{1.52}]	0.12 : 0.08 (2.4 : 1.5)	61.6	49.3
81	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.03} (SO ₄) _{0.97}]	0.15 : 0.05 (3.1 : 0.9)	76.2	67.7
82	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.50} (SO ₄) _{0.50}]	0.18 : 0.02 (3.6 : 0.4)	90.6	83.3
83	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃]	0.20 : 0 (3.7 : 0)	100	100
84	Cs ₂ [(UO ₂)(SeO ₄) ₃ (H ₂ O)](H ₂ O) [14]	0.20 : 0 (3.7 : 0)	100	100

Водные растворы перемешивали до полной гомогенизации и оставляли испаряться в часовых стеклах при комнатной температуре. Кристаллизация начиналась через 8-10 часов: обнаруживались кристаллы размером 1-10 мкм. Еще через 8-10 часов в растворе образуются многочисленные желтовато-зеленые сросшиеся агрегаты, а также выделяются монокристаллы размером (до 0.3 мм) и качеством, подходящими для структурного

анализа (Рис. 3.8a-d). Стоит отметить, что форма кристаллов меняется с квадратных пластинок на круглые с увеличением содержания Se в растворе (Рис. 3.8a-c). Кроме того, кристаллы чистого селената уранила имеют худшее качество, образуют двойники и срastaются на самых ранних стадиях, а затем начинают сворачиваться в рулоны (Рис. 3.8f), что затрудняет выделение кристалла, пригодного для рентгеноструктурного анализа. Чисто селенатный эксперимент обнаруживает еще одну особенность, не встреченную в других синтезах (Рис. 3.8e): кристаллизация начинается с образования фазы $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**84**), её последующим растворением и одновременным образованием кристаллов **83**. Хотя чистая сульфатная фаза **75** известна уже более 60 лет как $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (Ross and Evans, 1960), мы повторно исследовали ее кристаллическую структуру, для получения более точных структурных данных. Всего было выделено девять кристаллических фаз в виде монокристаллов, пронумерованных **75–83** в таблице 3.5 (соединение **84** представляет собой чистую селенатную фазу, структура которой была установлена ранее (Mikhailov et al., 2001)). Параметры элементарной ячейки для **75–83** приведены в таблице S3.2.

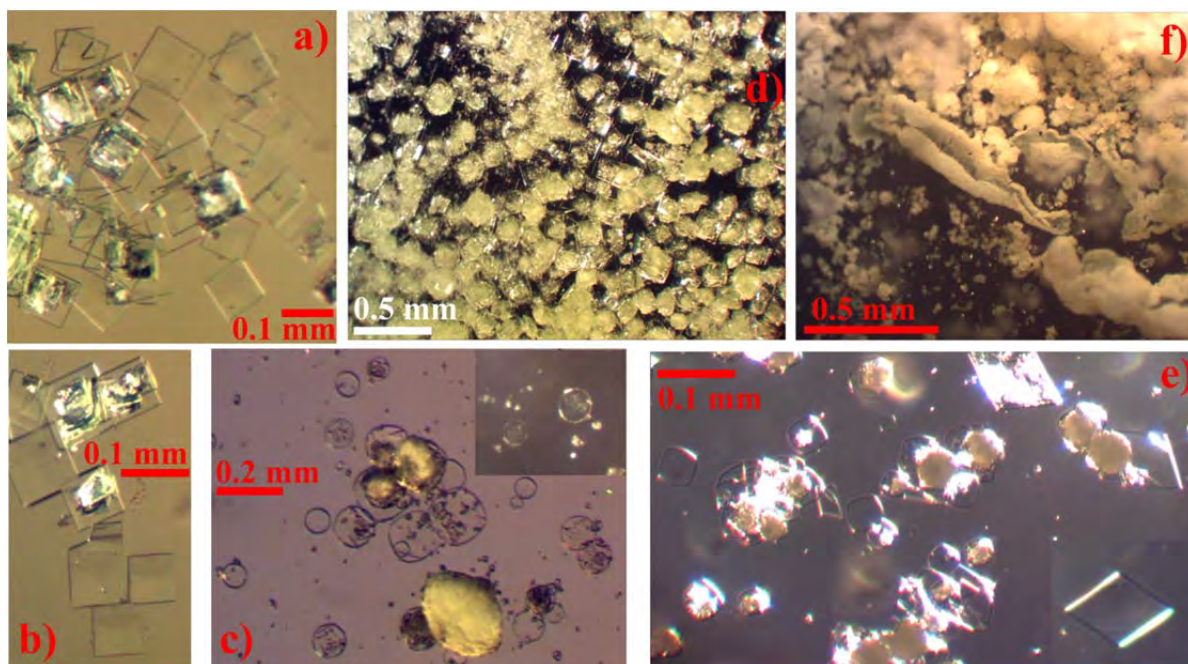


Рисунок 3.8. Кристаллы и агрегаты, образовавшиеся в экспериментах **75 – 84**: квадратные пластинки в преимущественно сульфатных системах (a, b); округлые пластинки в преимущественно селенатных системах (c); зарастание преимущественно сульфатной системы через ~ 1 день (d); чисто селенатный эксперимент с округлыми кристаллами **83** и ромбическими кристаллами **84** (e); зарастание преимущественно селенатной системы через ~ 18 часов и сворачивание кристаллов фазы **83** в рулоны (f).

Соединения **75–83** кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $P-42_1m$ и изоструктурны ранее описанному уранил-сульфату цезия $Cs_2[(UO_2)_2(SO_4)_3]$ (Ross and Evans, 1960). Параметры элементарной ячейки постепенно увеличиваются с увеличением содержания Se (Таб. S3.2, Рис. 3.9). Вариации параметра a и объема элементарных ячеек хорошо описываются линейными уравнениями с очень высокими коэффициентами корреляции. Более низкая чувствительность параметров элементарной ячейки c может быть объяснена более слабой зависимостью вертикальных размеров межслоевого пространства, заполненного атомами цезия, от изменения содержания Se/S в структурах соединений. Однако следует отметить, что на всех графиках рисунка 3.9 наблюдается некоторая неоднородность в районе значения 60% отношения Se/S, которое

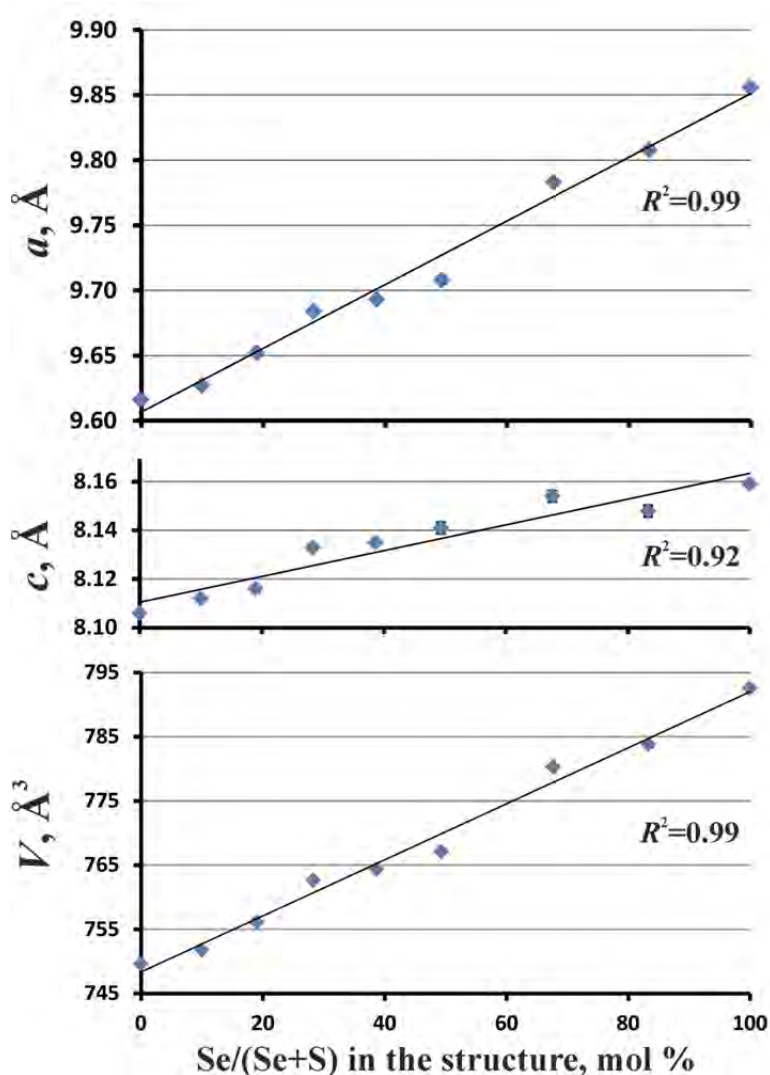


Рисунок 3.9. Графики зависимости параметров элементарной ячейки от отношения Se/S в кристаллических структурах соединений **75 – 83**; линейные тренды показаны с коэффициентами корреляции.

можно отнести к существенному увеличению скоростей вхождения Se в тетраэдрические позиции. Интересно, что для K-содержащей системы (Gurzhiy et al., 2016b) изменения структурной архитектуры происходят на 67%, что, по-видимому, указывает на наличие критического диапазона отношения Se/S 60-70% в обеих системах.

Для анализа скоростей замещения Se на S в кристаллических фазах **75–83** был изучен график зависимости соотношения Se/S в исходном растворе от соотношения Se/S в кристаллах (Табл. 3.5, Рис. 3.10). Точки, соответствующие соединениям **75–83**, демонстрируют корреляцию с $R^2 = 0.99$, описываемую полиномиальной функцией второй степени: $\varepsilon_{\text{cryst}} = 0.005\varepsilon_{\text{sol}}^2 + 0.48\varepsilon_{\text{sol}} + 1.4$.

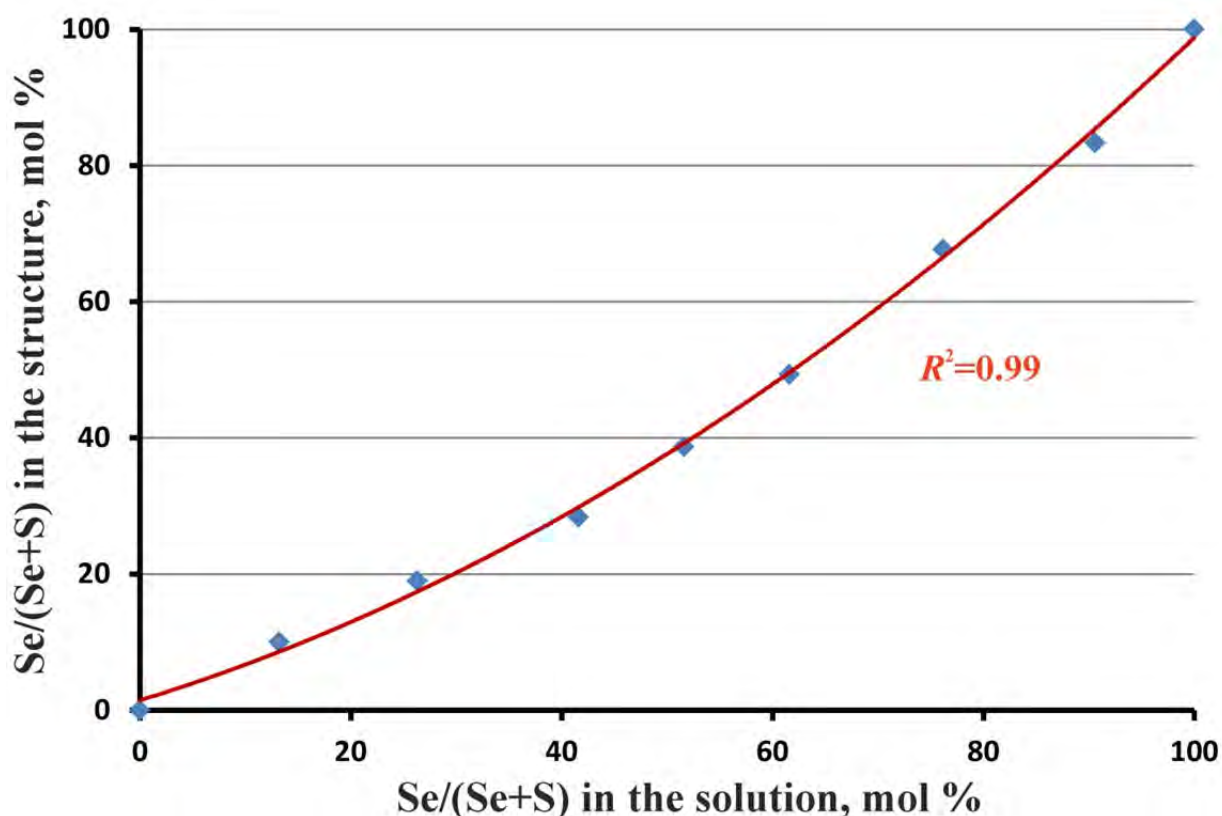


Рисунок 3.10. График зависимости соотношения Se/S в исходном растворе от соотношения Se/S в кристаллических структурах соединений **75 – 83**; полиномиальный тренд второй степени показан с коэффициентом корреляции.

Кристаллические структуры **75–83** основаны на уранил-сульфатных (в **75**), селенатных (в **83**) или сульфато-селенатных (в **76–82**) слоях состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$, образованных путем объединения координационных полиэдров U и T через общие атомы O. Слои ориентированы параллельно (001) и гофрированы из-за наличия 4-связанных тетраэдров по принципу «лотка для яиц» с диаметром ячейки $\sim 6 \text{ \AA}$ (Рис. 3.11). Заряд

неорганического слоя $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ компенсируется катионами Cs, расположенными в межслоевом пространстве.

Анализ топологии уранил-содержащих слоев с использованием графов показал, что топология двумерных комплексов в структурах **75–83** (Рис. 3.12а) основана на связывании двух типов 4-членных циклов. Данный топологический тип (Рис. 3.12b), *cc2-2:3-14*, гетерополиэдрических комплексов ранее наблюдался в структурах ряда актинид-содержащих соединений ($[(\text{NpO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_4$ (Alcock et al., 1982), β - $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ (Krivovichev et al., 2002b), $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (Norquist et al., 2003b), $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Krivovichev and Burns, 2007), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Kovrugin et al., 2012b), а также недавно в $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (Gurzhiy et al., 2014c) и $[\text{CH}_6\text{N}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Gurzhiy et al., 2014c)).

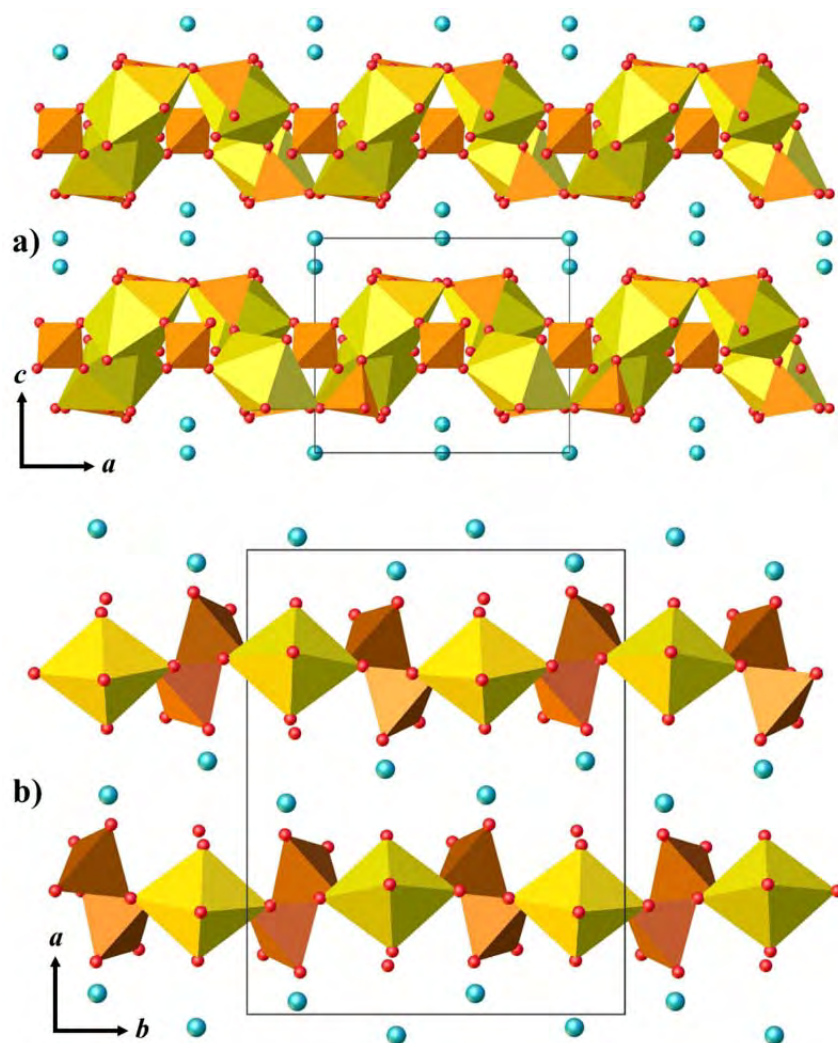


Рисунок 3.11. Кристаллические структуры в соединениях **75 – 83** (а) и **84** (b). Условные обозначения: полиэдры U = желтый, тетраэдры TO_4 ($T = \text{S}, \text{Se}$) = оранжевый, атомы Cs = голубой, атомы O = красный.

Следует отметить, что максимальной группой симметрии слоев с топологией $cc2-2:3-14$ в структурах актинид-содержащих соединений является $p-42_1m$ (Kovrugin et al., 2012b) и реализуется она только в соединениях **75–83**. Во всех других структурах, упомянутых выше, симметрия слоя существенно ниже (вплоть до $p1$), что в основном происходит из-за искажений, вызванных водородными взаимодействиями между органическими молекулами и атомами O слоистых комплексов.

Кристаллическая структура **84** основана на уранил-селенатных слоях состава $[(UO_2)(SeO_4)_2]^{2-}$ (Рис. 3.12c,d), построенных объединёнными через общие вершины пентагональными дипирамидами $[UO_6(H_2O)]^{6-}$ и тетраэдрами $[SeO_4]^{2-}$, что приводит к образованию графа, составленного из 8-членных колец. Графическое представление слоистого комплекса относится к топологическому типу $cc2-1:2-2$, который довольно часто встречается среди синтетических сульфатов и селенатов уранила (Krivovichev, 2008).

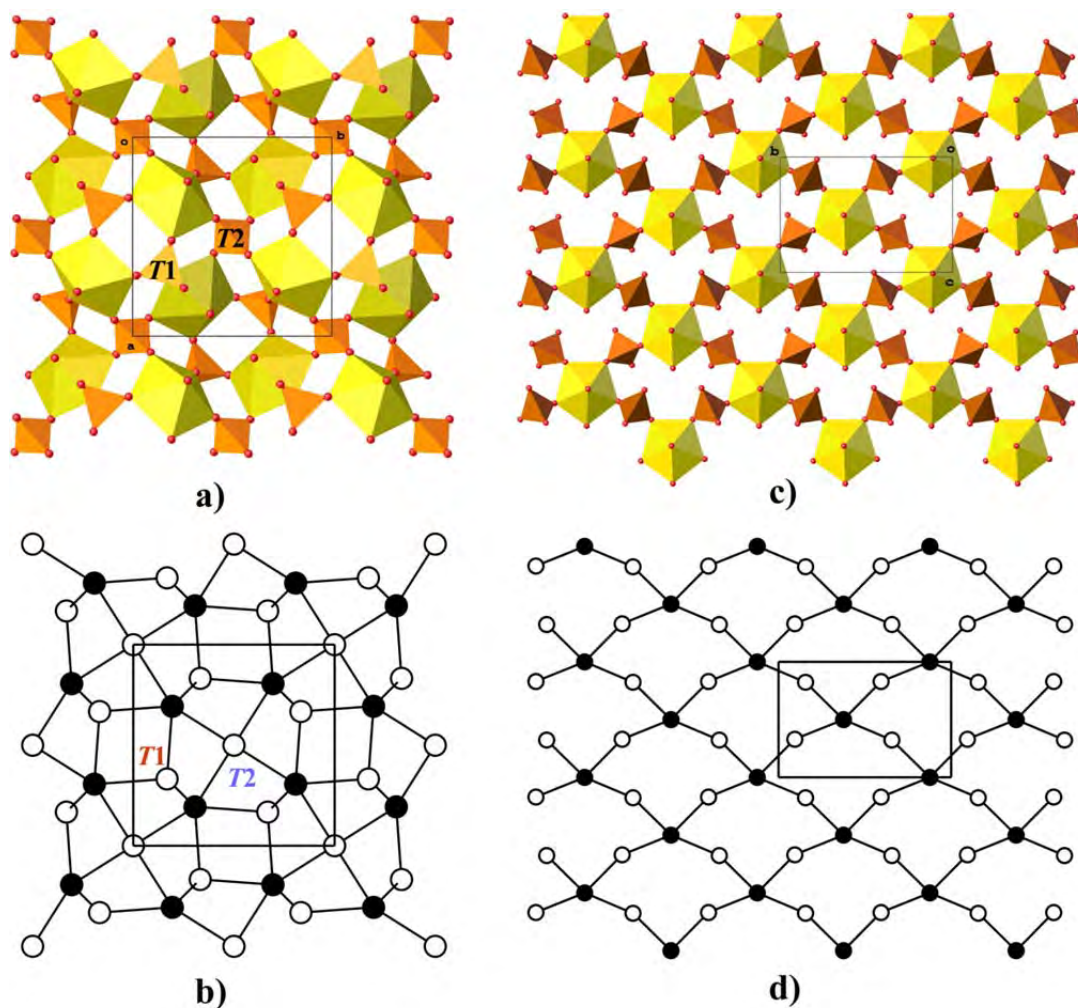


Рисунок 3.12. Полиэдрическое представление слоём в структурах **75 – 83** (a), **84** (c) и соответствующие им графы (b и d, соответственно). Условные обозначения: см. Рис. 3.11; ; черные узлы = атомы U, белые узлы = атомы T.

Параметры структурной сложности для кристаллических структур **75–84** приведены в таблице 3.6. Анализ этих данных показывает, что кристаллизация в системе начинается с соединения **84**, которое обладает более высоким объёмом структурной информации, измеренным как на атом, так и на элементарную ячейку. В дальнейшем система снижает сложность кристаллического состояния за счет перекристаллизации фазы **83**. Вместе с тем, наблюдаемые значения демонстрируют, что топологическая сложность 2D-слоёв в **83** намного выше, чем в структуре **84**. Такая тенденция согласуется с общей тенденцией эволюции кристаллизации, которую можно резюмировать следующим образом: на поздних стадиях кристаллизации образуются более сложные в топологическом отношении структуры (Krivovichev et al., 2016; Gurzhiy et al., 2017a).

Таблица 3.6. Параметры структурной сложности на основе количества информации в соединениях **75 – 84**.

Соединение	Структурная сложность			Топологическая сложность слоистых комплексов		
	ν	I_G , бит/атом	$I_{G,total}$, бит/ячейку	ν	I_G , бит/атом	$I_{G,total}$, бит/ячейку
75 – 83	46	3.306	152.084	42	3.059	128.477
84	84	4.392	368.955	32	3.250	104.000

Уточнение заселенностей позиций T^{6+} в кристаллических структурах **75–83** подтверждает селективность замещения Se на S для различных позиций. В структурах **75–83** есть две различные позиции T : одна – трёхсвязанная (имеющая три атома O, общие с соседними дипирамидами уранила) и одна – 4-связанная (имеющая все четыре атома O, общие с соседними полиэдрами уранила). Заселенность (O_T) трёхсвязной позиции $T1$ атомами S и Se практически напрямую зависит от количества данных катионов в растворе (Рис. 3.13а) и описывается линейным уравнением: $O_T = 0.01\varepsilon_{sol} - 0.01$. Иная ситуация наблюдается для позиции $T2$ (Рис. 3.13а). Она является более ограниченной, будучи четырёхсвязной с четырьмя соседними полиэдрами уранила. Таким образом, избыточное внутреннее натяжение, вызванное входением более крупного катиона, вероятнее всего, обуславливает низкую скорость замещения S на Se в этих структурах. На протяжении интервала **76–82** позиция $T2$ содержит гораздо меньше Se, чем его содержится в растворе. Заселенность позиции $T2$ можно описать полиномиальной функцией второй степени: $O_T = 0.0001\varepsilon_{sol}^2 - 0.001\varepsilon_{sol} + 0.05$.

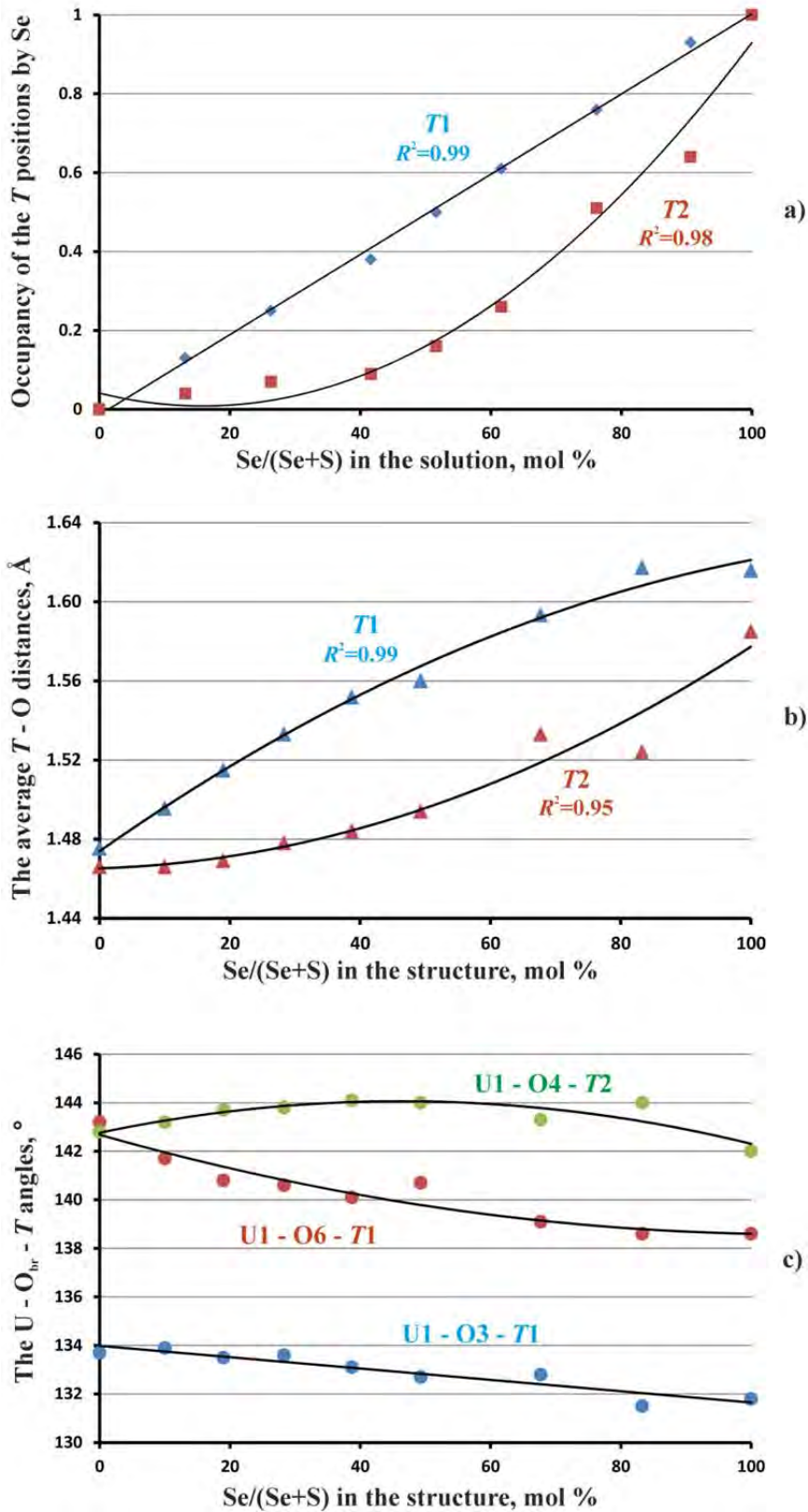


Рисунок 3.13. Заселённость позиций T^{6+} атомами Se (ф.ед.) (а), вариации средних значений связи $T^{6+}-O$ с увеличением количества Se (б), вариация углов $U-O-T^{6+}$ с увеличением количества Se (с) в структурах **75 – 83**. Линейные и полиномиальные тренды показаны с коэффициентами корреляции. См. текст для деталей.

Еще одним подтверждением такой неравномерной скорости замещения можно считать изменения геометрии тетраэдрических групп. В идеальном случае вариации расстояния $\langle T-O \rangle$ должны иметь линейную зависимость от отношения Se:S. Расстояния $\langle T1-O \rangle$ отклоняются от линейной корреляции с отношением Se:S в кристаллическом веществе (Рис. 3.13b). График на рисунке 3.13b показывает почти линейную корреляцию для 75–79, для которых вклад Se в позиции T2 не так значителен. Когда количество Se в позиции T2 быстро увеличивается, «линия T1» выполаживается. И наоборот, очень ровное начало «линии T2» начинает резко стремиться к значениям $\langle T1-O \rangle$ в области с преобладанием Se.

Отдельное внимание стоит обратить на вариации углов U–O–T при мостиковых атомах кислорода (Рис. 3.13c). В недавней работе (Gurzhiy et al., 2015a) была обсуждена гибкость актинид-содержащих слоистых структурных единиц, где соединение смежных координационных полиэдров через общие мостиковые вершины можно сравнить с гибким шарнирным соединением. Основная идея состоит в том, что меньшие углы U–O_{br}–T соответствуют большему изгибанию слоя, а большие значения углов U–O_{br}–T соответствуют более плоским зонам слоистого комплекса. Таким образом, можно предположить, что увеличение параметров элементарной ячейки (расширение структуры), вызванное увеличением количества Se, должно сопровождаться выравниванием («уплощением») слоя и, следовательно, увеличением углов U–O_{br}–T. Однако, все три неэквивалентных угла при мостиковых атомах O уменьшаются, что означает усиление деформации слоя. Согласно рисунку 3.13c, позиция T1 в значительной степени ответственна за изгибание слоя, тогда как углы при мостиковых атомах O у четырехсвязного тетраэдра, т.е. более жестко связанной позиции T2, меняются меньше.

Семейство соединений $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ ($An = U, Np; T = S, Se, Cr, Mo$):

изменения физических свойств, вызванные вариацией химического состава

Группа актинид-содержащих соединений цезия $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ (где $An = U, Np; T = S, Se, Cr, Mo$) является редким примером семейства структур, которое содержит очень схожие структурные единицы, несмотря на вариацию содержащихся в нем оксоанионов (Ross and Evans, 1960; Krivovichev et al., 2002b; Siidra et al., 2013; Gurzhiy et al., 2017b, 2020; Langer et al., 2018; Korniyakov et al., 2019). Структурные исследования семейства соединений $Cs_2[(UO_2)_2(TO_4)_3]$ ($T = S, Se, Cr, Mo$) (Табл. 3.7) проводятся уже более полувека. Первая кристаллическая структура была описана для цезиевого сульфата уранила (Ross and Evans, 1960). Синтез и параметры элементарной ячейки были опубликованы В.Н. Сережкиным и др. для уранил-молибдатного соединения (Сережкин и др., 1987), хотя пространственная группа была указана некорректно. Кристаллическая структура этой фазы была исследована несколько позже Krivovichev et al., 2002b). Кристаллическая структура хроматного члена данного семейства описана в (Siidra et al., 2013). Недавно была опубликована структурная информация для цезиевой уранил-селенатной фазы, а также для ряда смешанных сульфатно-селенатных соединений (Gurzhiy et al., 2017b). Наиболее поздние кристаллографические данные были получены для сульфатных, селенатных и смешанных сульфат-селенатных Np(VI)-содержащих соединений (Langer et al., 2018; Korniyakov et al., 2019).

Таблица 3.7. Кристаллографические данные и параметры уточнения соединений семейства $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ ($An = U, Np; T = S, Se, Cr, Mo$).

Chemical formula	Sp. Gr.	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	R_1 ($ F_o \geq 4\sigma F$)	$T, ^\circ\text{C}$	ICSD
$Cs_2[(UO_2)_2(SO_4)_3]$ (75)	$P-42_1m$	9.6165(8)	8.1055(9)	749.57(15)	0.014	-123	432238 [1]
$Cs_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3]$ (83)	$P-42_1m$	9.8560(16)	8.1587(14)	792.5(3)	0.020	-123	432446 [1]
$Cs_2[(UO_2)_2(CrO_4)_3]$	$P-42_1m$	9.9572(4)	8.0213(4)	795.28(6)	0.023	23	425785 [2]
$Cs_2[(UO_2)_2(MoO_4)_3]$	$P4_2/n$	10.1367(8)	16.2831(17)	1673.1(3)	0.026	23	280800 [3]
$Cs_2[(NpO_2)_2(SO_4)_3]$ (85)	$P-42_1m$	9.5737(3)	8.0824(4)	740.79(6)	0.016	-123	434353 [4]
$Cs_2[(NpO_2)_2(SeO_4)_{0.18}(SO_4)_{2.82}]$ (86)	$P-42_1m$	9.6220(6)	8.0897(7)	748.97(11)	0.015	-123	434359 [4]
$Cs_2[(NpO_2)_2(SeO_4)_{0.55}(SO_4)_{2.45}]$ (87)	$P-42_1m$	9.6272(18)	8.0970(15)	750.5(3)	0.018	-123	434365 [4]
$Cs_2[(NpO_2)_2(SeO_4)_{1.19}(SO_4)_{1.81}]$ (88)	$P-42_1m$	9.6604(13)	8.1046(11)	756.3(2)	0.014	-123	434372 [4]
$Cs_2[(NpO_2)_2(SeO_4)_3]$ (89)	$P-42_1m$	9.817(3)	8.111(3)	781.8(6)	0.034	-123	434379 [4]

[1] – Gurzhiy et al., 2017b; [2] – Siidra et al., 2013; [3] – Krivovichev et al., 2002b; [4] – Korniyakov et al., 2019.

Большой выбор изоструктурных соединений со слоями состава $[(AnO_2)_2(TO_4)_3]^{2-}$ дает возможность проанализировать влияние высоковалентных катионов валентностью на геометрию слоёв. Для описания гофрировки слоев $[(AnO_2)_2(TO_4)_3]^{2-}$ были оценены толщина и объем слоев. Толщина слоя (H_{layer}) измерялась как расстояние между плоскостями, проведенными через самый высокий и самый низкий (в соответствии с атомными координатами) атомы кислорода внутри слоя. Объем слоя (V_{layer}) был рассчитан путем умножения H_{layer} на квадрат параметра элементарной ячейки a (Табл. 3.8). Объем U-содержащих слоев увеличивается с увеличением объема $(TO_4)^{2-}$ тетраэдра с 507.7 до 564.1 Å³ для структур с тетраэдрами $(SO_4)^{2-}$ and $(MoO_4)^{2-}$, соответственно. С другой стороны, значения H_{layer} не столь существенно коррелируют с изменением объемов тетраэдров. Значения V_{layer} более чувствительны к изменению параметров элементарной ячейки, что демонстрируется увеличением с 9.6165 (8) Å до 10.1367 (8) Å для сульфатных и молибдатных соединений, соответственно. Необходимо также обратить внимание, что замена Ur на Npt приводит к небольшому увеличению толщины и объема слоев соответствующих сульфатных и селенатных соединений.

Интересно, что скорость замещения Se на S в структурах смешанных нептунил-сульфат-селенатов цезия значительно ниже, чем в U-содержащей системе: $\epsilon_{cryst} = 0.014\epsilon_{sol}^2 - 0.43\epsilon_{sol} + 3.5$ (Рис. 3.14; Korniyakov et al., 2019). Заселенность 3-связанной позиции T1 атомами Se описывается полиномиальной функцией второй степени с $R^2 = 0,99$, в отличие от недавно описанного семейства соединений уранила, где наблюдалась прямая линейная зависимость observed (Gurzhiy et al., 2017b). Замещение более крупных катионов U^{6+} на Np^{6+} приводит к уменьшению длин связей $An = O_{An}$, что сопровождается уменьшением средней длины связи $\langle Cs1-O \rangle$ с 3.313 Å до 3.218 Å и средней длины связи $\langle Cs2-O \rangle$ от 3.487 Å до 3.302 Å для селенатов U и Np, соответственно. Следовательно, влияние катионов Cs^+ на конформацию слоев $[(AnO_2)_2(TO_4)_3]^{2-}$ возрастает с увеличением содержания Se. Избыток внутреннего напряжения, вызванный включением меньшего катиона актинида, вероятно, регулирует низкую скорость замещения S на Se в структурах из-за увеличения объема тетраэдров с 1.65 до 2.16 Å³ для $(SO_4)^{2-}$ и $(SeO_4)^{2-}$, соответственно. Примечательно, что атомы O3 и O5 тетраэдра $(T1O_4)^{2-}$ в структуре чистого сульфата нептунила (85) разупорядочены, что можно объяснить повышенным влиянием ионов Cs^+ . Для позиции T2 наблюдается такая же ситуация, как и для позиции T1, но влияние избытка внутреннего натяжения намного выше из-за того, что тетраэдр T2 является четырехчленным, образуя связи с четырьмя соседними полиэдрами нептунила. Когда количество Se в позиции T2 достигает 100%, все атомы O в $(Se_2O_4)^{2-}$ становятся

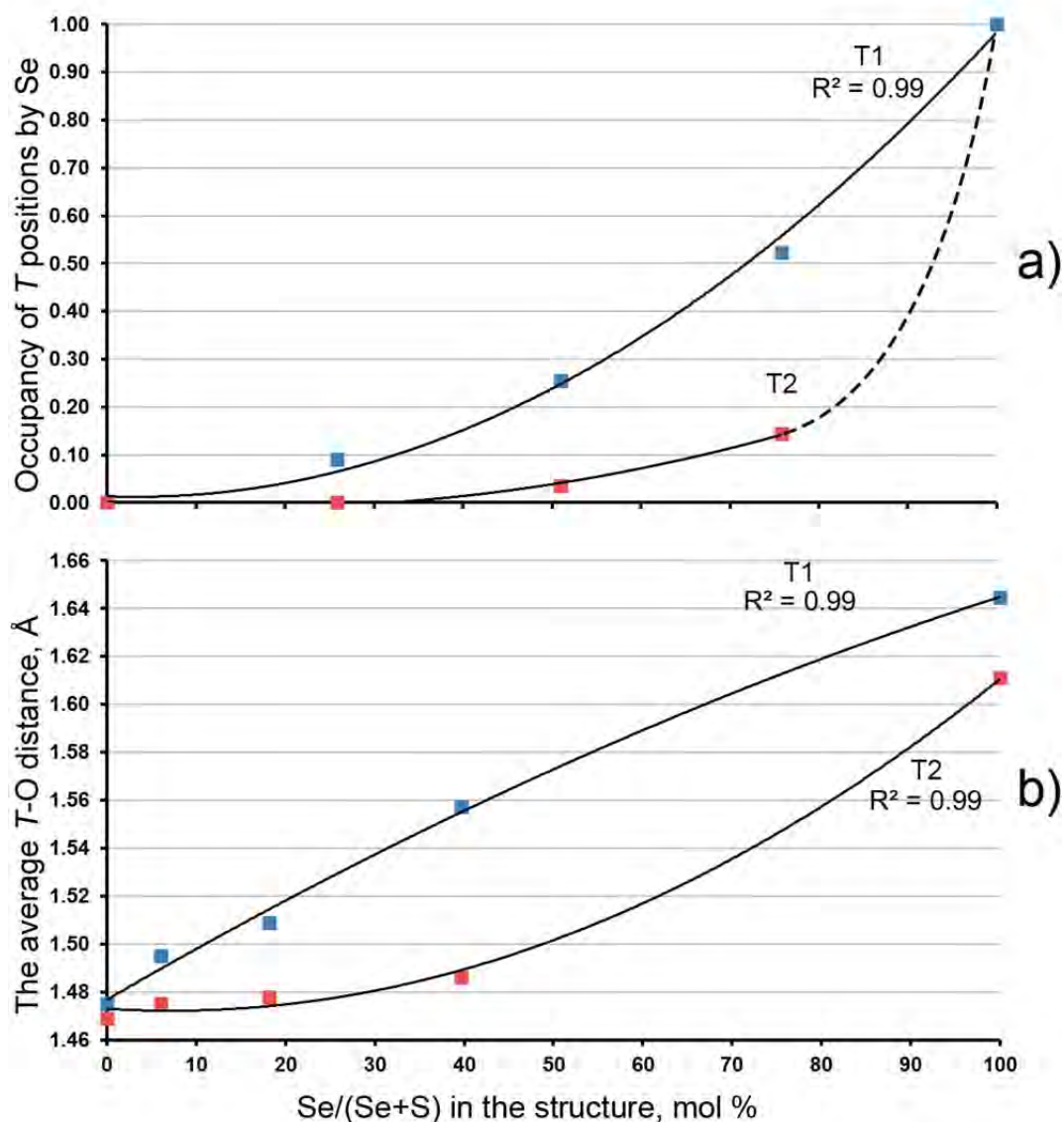


Рисунок 3.14. Заселённость позиций T^{6+} атомами Se (ф.ед.) в структурах **85 – 89**; (a) вариация средних значений T^{6+} –O с увеличением содержания Se (b). Линейные и полиномиальные тренды показаны с коэффициентами корреляции. См. текст для деталей.

разупорядоченными. В диапазоне соединений **86–88** позиция $T2$ существенно меньше заселена Se, чем этого элемента находится в растворе. Заселенность позиции $T2$ приближенно можно описать полиномиальной функцией второй степени: $O_T = 0.0002\varepsilon_{\text{sol}}^2 - 0.0119\varepsilon_{\text{sol}} + 1.474$ (Korniyakov et al., 2019). В Np-содержащей системе наблюдается такая же сильно неравномерная скорость замещения Se на S, как в системе с уранилом (Gurzhiy et al., 2017b). Тенденция изменения углов Np–O_{br}–T аналогична наблюдаемой для изоструктурных соединений уранила (Gurzhiy et al., 2017b), хотя и с меньшим градиентом (Рис. 3.15).

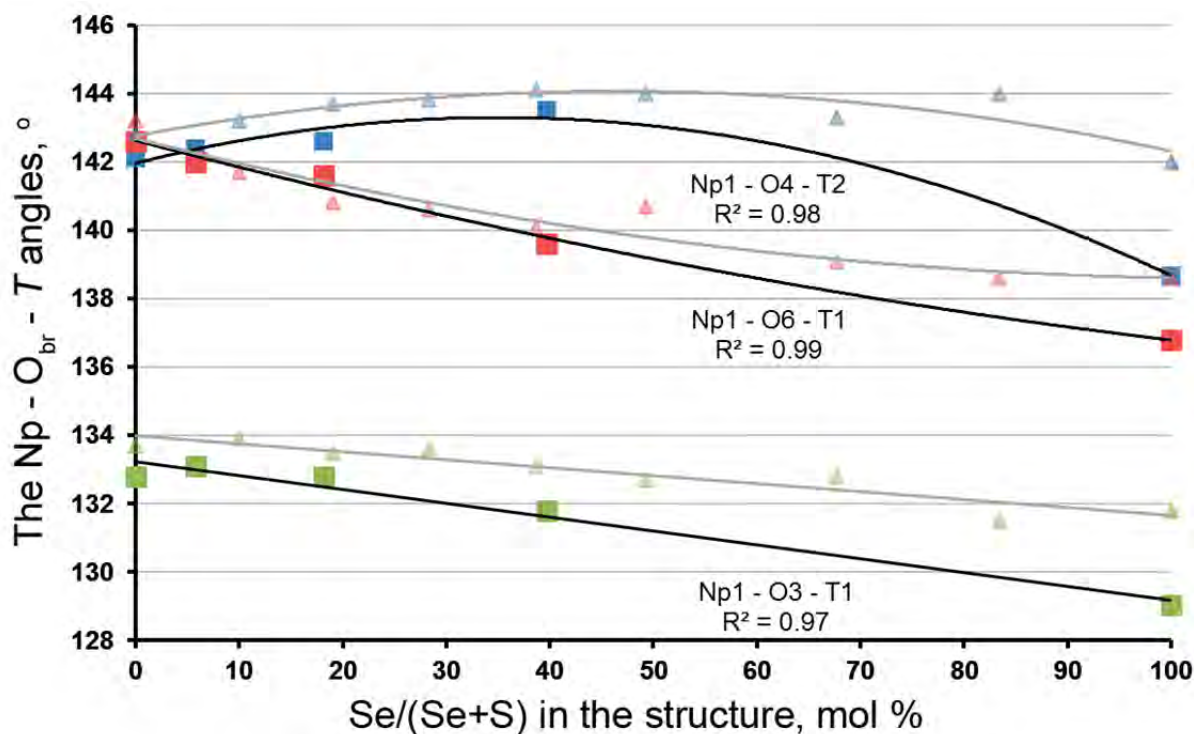


Рисунок 3.15. Вариации значений углов $\text{Np} - \text{O}_{\text{br}} - T$ angles с увеличением содержания Se в структурах **85 – 89** (Gurzhiy et al., 2020a) в сравнении со значениями углов $\text{U} - \text{O}_{\text{br}} - T$ (Gurzhiy et al., 2017b). Условные обозначения: квадраты = соединения Np, затенённые треугольники = соединения U.

Другой важной особенностью исследуемых соединений при вариации тетраэдрических катионов является отклонение углов $\text{An}-\text{O}-T$, которые являются одной из важнейших характеристик гибкости слоистых актинид-содержащих структурных единиц, поскольку связь соседних координационных полиэдров через общие вершины сравнима с шарнирным соединением (Gurzhiy et al., 2015a, 2017b, 2020; Korniyakov et al., 2019). Меньшие значения углов $\text{An}-\text{O}_{\text{br}}-T$ соответствуют большей степени искажения слоя, тогда как большие значения угла соответствуют более плоским зонам в слое. Увеличение параметра a элементарной ячейки (расширение структуры), вызванное увеличением объема тетраэдрического оксоаниона, должно сопровождаться уплощением слоев и, следовательно, увеличением значений углов $\text{An}-\text{O}_{\text{br}}-T$.

Как было продемонстрировано в недавних работах (Gurzhiy et al., 2017b; Korniyakov et al., 2019), замещение Se на S приводит к уменьшению всех углов $\text{U}-\text{O}-T$ (Табл. 3.8) при мостиковых атомах O в этом семействе соединений, что соответствует увеличению степени гофрирования слоя. В сравнении с чистой уранил-селенатной фазой углы $\text{U1}-\text{O4}-T2$ и $\text{U1}-\text{O6}-T1$ в структуре хром-содержащих соединений имеют большие значения (138.7 и 140.2 ° против 142 и 143.8 ° соответственно), тогда как третий угол $\text{U1}-\text{O3}-T1$ не

Таблица 3.8. Некоторые геометрические параметры в структурах соединений $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}; \text{T} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$).

Параметры рассчитывались с использованием соответствующих файлов cif; см. Табл. 3.7 и текст для деталей.

	U1-O3-T1, °	U1-O4-T2, °	U1-O6-T1, °	U1-T1-U1, °	$V_{\text{layer}}, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$\langle \text{Cs1-O} \rangle, \text{Å}$	КЧ Cs1
Mo	126.8(4)	151.4(5) / 135.2(4)	140.1(4) / 131.1(4)	103.02(2) / 100.19(2) / 97.19(2)	564.11	10.1367(8)	3.27	8
Cr	131.7(3)	143.8(3)	140.2(3)	99.41(4) / 98.25(3)	525.47	9.9572(4)	3.31	10
Se	131.8(6)	142.0(6)	138.7(5)	97.63(4) / 96.04(3)	514.85	9.8560(16)	3.29	10
S	133.7(3)	142.8(3)	143.2(4)	96.30(6) / 94.04(4)	507.69	9.6165(8)	3.26	10
	U1-T2-U1, °	T1-U1-T1, °	T1-U1-T2, °	T2-U1-T2, °	$H_{\text{layers}}, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\langle \text{Cs2-O} \rangle, \text{Å}$	КЧ Cs1
Mo	138.72(1) / 136.62(1)	117.79(2) / 123.19(2)	137.48(1) / 141.53(2)	132.61(1)	5.49	16.2831(17)	3.31	8
Cr	139.68(1)	122.35(3)	141.64(2)	133.63(1)	5.30	8.0213(4)	3.38	8
Se	142.24(2)	123.98(3)	143.24(2)	135.59(2)	5.51	8.1587(14)	3.33	8
S	144.47(1)	126.36(4)	144.94(3)	136.56(1)	5.49	8.1055(9)	3.41	8
	Np1-O3-T1, °	Np1-O4-T2, °	Np1-O6-T1, °	Np1-T1-Np1, °	$V_{\text{layers}}, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$\langle \text{Cs1-O} \rangle, \text{Å}$	КЧ Cs1
Se	136.8(10)	138.65(15)*	129.05(15)*	97.74(4) / 96.20(4)	527.16	9.817(3)	3.27	10
S	132.8(3)	142.1(3)	142.6(4)	96.10(4) / 93.86(4)	505.22	9.5737(3)	3.24	10
	Np1-T2-Np1, °	T1-Np1-T1, °	T1-Np1-T2, °	T2-Np1-T2, °	$H_{\text{layers}}, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\langle \text{Cs2-O} \rangle, \text{Å}$	КЧ Cs1
Se	142.01(1)	123.74(5)	143.07(3)	135.47(2)	5.47	8.111(3)	3.37	8
S	144.29(1)	126.27(4)	145.02(3)	136.42(1)	5.51	8.0824(4)	3.39	8

* - averaged value for two crystallographically disordered O sites (O3A, O3B and O4A, O4B, respectively).

изменяется (131.8° против 131.7° для Se и Cr, соответственно). Слоистые комплексы в структуре молибдата уранила более гибкие. В структуре имеется больше неэквивалентных углов U–O–T из-за более низкой симметрии соединения; так, есть две 4-связанные тетраэдрические позиции (T2 и T3) вместо одной позиции T2 в структурах других соединений. Углы при мостиковых атомах O в структуре уранил-молибдата составляют от 126.8 до 151.4° .

Диапазон углов $An-T-An$ и $T-An-T$ внутри слоя (Табл. 3.8) дает дополнительное представление о деформации слоев. Среднее значение угла U1–T1–U1 постепенно увеличивается от 95.17 до 100.13° с увеличением объема тетраэдрического оксоаниона, тогда как угол U1–T2–U1 уменьшается от 144.47 до 137.67° для слоев с $(SO_4)^{2-}$ and $(MoO_4)^{2-}$ тетраэдрами, соответственно. Все значения углов T–U–T постепенно уменьшаются с увеличением тетраэдрических объемов в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Cr \rightarrow Mo$.

Изменения в координационной сфере катионов Cs^+ могут иметь важное значение для влияния на геометрию слоёв. Замещение небольших тетраэдров $(SO_4)^{2-}$ на более крупные $(SeO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$ и $(MoO_4)^{2-}$ коррелирует с изменением геометрии $[(UO_2)_2(TO_4)_3]^{2-}$ комплексов, что приводит к небольшому относительному смещению слоев, что, в свою очередь, увеличивает среднюю длину связи $\langle Cs-O \rangle$ в следующем порядке $S \rightarrow Se \rightarrow Cr$, и с внезапным уменьшением этих значений для Mo-содержащего соединения. Причем координационное число для катиона Cs1 в структуре уранил-молибдата равно 8, тогда как в остальных соединениях = 10 (Табл. 3.8).

Спектры флуоресценции чистого уранил-сульфата (**75**), гексагидрата нитрата уранила (Рис. 3.16) имеют шесть полос излучения, соответствующих электронным переходам уранил-иона $S_{11} \rightarrow S_{00}$ и $S_{10} \rightarrow S_{0v}$ ($v = 0-4$), при 470, 490, 510, 530, 560 и 585 нм (Gurzhiv et al., 2020a). Спектры излучения для уранил-селенатной фазы (**83**) и для уранил-хромата почти идентичны спектрам **75**, и поэтому опущены для ясности на рисунке 3.16. Интересно, что такой же набор полос наблюдается для уранил-молибдатного соединения, но с жёлтым сдвигом примерно на 10-15 нм (хорошо различимые полосы при 500, 520, 545 и 570 нм).

Согласно теории термического поведения кристаллических веществ (Филатов, 1990; Hazen and Downs, 2001; Filatov, 2011), максимальное тепловое расширение ожидается вдоль направления наиболее слабых связей, и это подтверждается для $Cs_2[(UO_2)_2(TO_4)_3]$ (где $T = S, Se$) соединений, имеющих слоистый структурный мотив. Термическое поведение **75** и **83** существенно анизотропное с минимальными значениями основных коэффициентов теплового расширения (КТР; Табл. 3.9) ориентированных

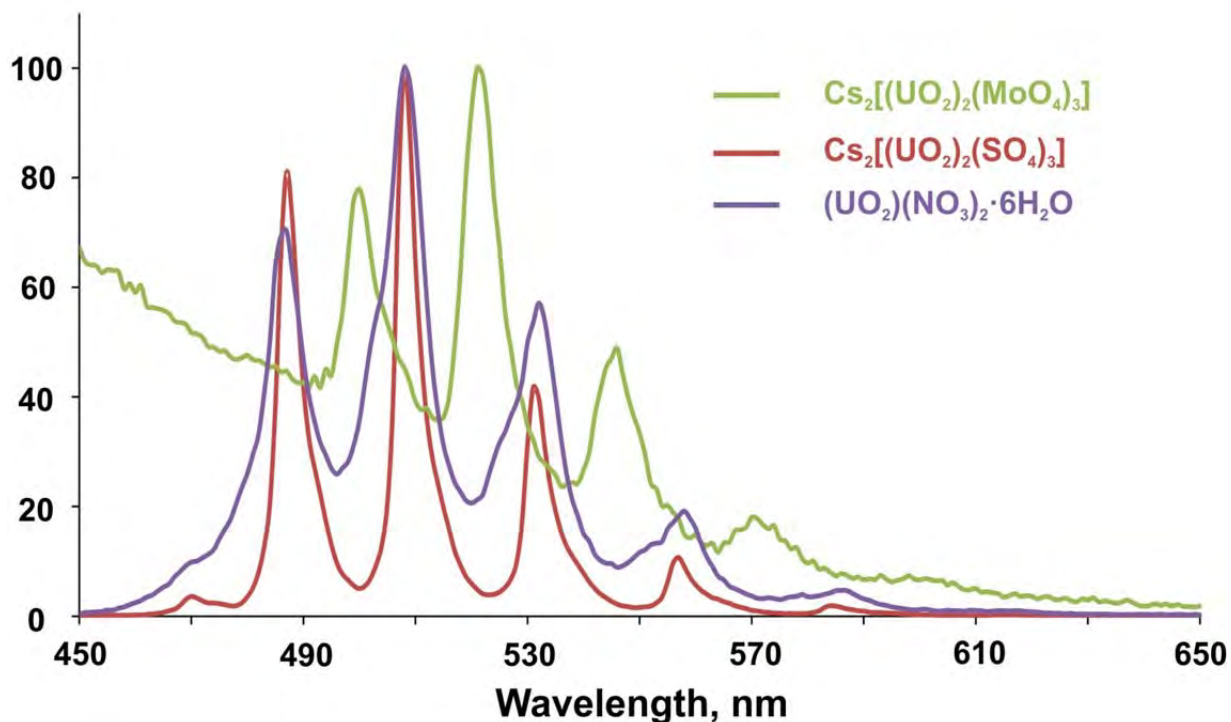


Рисунок 3.16. Спектры излучения (365 нм) для U-содержащих соединений.

внутри слоев, и с максимальным расширением, наблюдаемым в направлении, перпендикулярном слоям (Рис. 3.17). Следует отметить, что значения КТР для кристаллических структур **75** и **83** внутри слоев почти равны, тогда как КТР в направлении, перпендикулярном слоям, немного выше для селенатного соединения **83**.

Вариации химического состава внутри семейства соединений $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ (где $An = U, Np$ and $T = S, Se, Cr, Mo$) сильно влияют на термическое поведение и стабильность его членов. Так, хромат оказался наименее стабильным среди уран-содержащих соединений, с температурой разложения ~ 425 °C (Siidra et al., 2013), а наиболее устойчивым оказался молибдат уранила, структура которого остается неизменной до ~ 700 °C (Nazarchuk et al., 2004). Температуры разложения можно сформировать в следующую последовательность: Cr (425) \rightarrow Se (560) \rightarrow S (660) \rightarrow Mo (700). Термическое поведение уранил-молибдата цезия существенно отличается от других уран-содержащих соединений (Рис. 3.17). Его максимальное тепловое расширение происходит внутри слоев, и минимально в направлении, перпендикулярном слоям. Причем значения КТР в 3-5 раз ниже в сравнении с другими соединениями этого семейства. Термическое поведение нептунил-селената цезия аналогично поведению уранил-селенатных, сульфатных и хроматных соединений, хотя разница между минимальным и максимальным значениями КТР не так велика. Термическое поведение нептунил-сульфата цезия почти изотропно с немного более высоким расширением

Таблица 3.9. Основные коэффициенты тензора термического расширения α_{ii} ($i = 1-3$) в структурах соединений семейства $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}$; $T = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$).

Соединение	T., °C	α_{11}	α_{33}
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$	23	14.9	34.6
	100	14.8	34.5
	200	14.8	34.4
	300	14.8	34.2
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$	23	14.1	39.0
	100	14.1	38.9
	200	14.1	38.8
	300	14.1	38.6
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3]$ [1]	23	19.0	35.8
	100	18.9	35.7
	200	18.9	35.6
	300	18.9	35.4
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ [2]	23	13.0	3.0
	100	13.0	3.0
	200	13.0	3.0
	300	13.0	3.0
$\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ [3]	23	23.1	22.8
	100	23.0	22.8
	200	23.0	22.8
	300	22.9	22.6
$\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ [3]	23	29.2	35.7
	100	29.2	35.6
	200	29.1	35.5
	300	29.0	35.4

α – coefficient of thermal expansion [$\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ – eigenvalues (main values); $\times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$]. [1] – Siidra et al., 2013; [2] – Nazarchuk et al., 2004; [3] – Korniyakov et al., 2019.

структуры внутри слоя, чем перпендикулярно к нему. Стоит отметить, что такое поведение наиболее приближенно к поведению молибдата уранила.

Очевидно, что такое химическое разнообразие должно отражаться на геометрических аспектах структурной архитектуры. Анализ первичных или опосредованных геометрических параметров структур указывает на очень важную роль катионов Cs^+ . Таким образом, сжатие координационной сферы в случае позиций Cs1 в структуре $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ усиливает межслоевые связи, что, в свою очередь, изменяет характер теплового расширения структуры и, скорее всего, вызывает сдвиги в спектрах люминесценции.

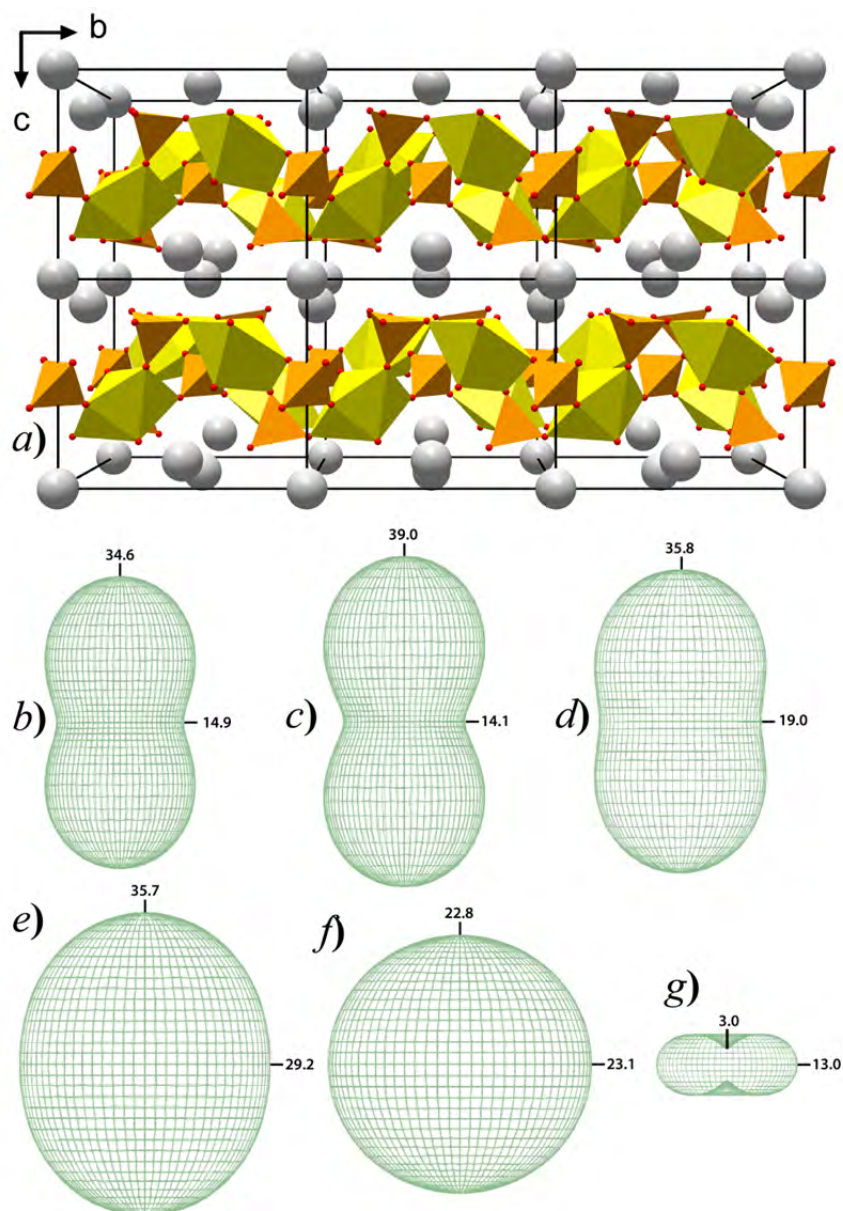


Рисунок 3.17. Кристаллическая структура $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ (где $An = U, Np$ и $T = S, Se, Cr, Mo$) в проекции вдоль $[100]$ (a) и ориентировка фигуры тензора термического расширения относительно проекции структуры: сульфат уранила (75) (b), селенат уранила (83) (c), хромат уранила (d), селенат нептунила (89) (e), сульфат нептунила (85) (f) и молибдат уранила (g). Элементарная ячейка показана для уранил-сульфата цезия (75).

Сульфато-селенаты уранила с двухвалентными катионами

В рамках дальнейшего изучения влияния Se-на-S замещения при фазообразовании в смешанных сульфато-селенатных системах уранила были выбраны катионы M^{2+} ($M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni}$ и Zn). Смесь гексагидрата нитрата уранила (0.1 г, 0.2 ммоль, $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Вектон, 99%), оксида магния (0.023 г, 0.55 ммоль, MgO , Вектон, 98%) или гексагидрата нитрата никеля (0.085 г, 0.29 ммоль, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), или гексагидрата нитрата цинка (0.097 г, 0.33 ммоль, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и деионизированной дистиллированной воды (2 мл, 110.2 ммоль) брались без изменений для каждого синтетического эксперимента, в то время как количества селеновой кислоты (40 мас.% в H_2O , Aldrich, 99.95%) и серной кислоты (Aldrich, 98%) были взяты в различных молярных соотношениях Se:S в соответствии с пропорциями, указанными в таблице 3.10. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур **90–114** приведены в таблице S3.3.

Через 1-2 дня в Mg-содержащих растворах (**90–100**) образовались многочисленные желтовато-зеленые сдвойникованные агрегаты, а также пластинчатые монокристаллы размером (до 0.2 мм) и качеством, подходящими для структурного анализа (Gurzhiy et al., 2019b). Следует отметить, что форма кристаллов изменяется от прямоугольных пластинок до изометричных и призматических кристаллов с увеличением содержания Se в растворе (Рис. 3.18). Чистая Mg-содержащая сульфатная фаза была впервые описана в (Сережкин, Сережкина, 1978), но ее кристаллическая структура не была расшифрована и были предложены некорректные параметры элементарной ячейки и пространственная группа. Хотя чистая селенатная фаза **100** была исследована ранее как $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (Krivovichev and Kahlenberg, 2005b), мы повторно исследовали ее кристаллическую структуру для более точного соответствия кристаллохимических характеристик в рамках данного исследования. Следует отметить, что после 2-3 месяцев хранения, процессы перекристаллизации произошли в опытах **92** и **97**, где были обнаружены кристаллы типа **93–96**.

Кристаллизация Ni-содержащих фаз (**101–111**) начинается через 1-2 дня, а монокристаллы, достаточно крупные для дальнейших структурных исследований, появляются в растворах не позднее, чем через неделю (Kornyaikov et al., 2021). Ni-содержащие фазы растут в виде желтовато-зеленых сросшихся агрегатов, а также в виде пластинчатых монокристаллов правильной формы. Следует отметить, что количество сдвойникованных агрегатов постепенно уменьшается с увеличением количества Se в растворе (Рис. 3.19).

Таблица 3.10. Кристаллохимические формулы и делаги экспериментов по синтезу соединений **90–114**.

Соединение	Формула	H ₂ SeO ₄ :H ₂ SO ₄ в мл (в ммоль)	Se/(Se + S), мол%	
			в растворе	в структуре
90	Mg[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0 : 0.30 (0 : 5.7)	0	0
91	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{1.87} (SeO ₄) _{0.13} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.03 : 0.27 (0.6 : 5.2)	10.6	6.0
92	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{1.82} (SeO ₄) _{0.18} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.05 : 0.25 (1.0 : 4.8)	17.6	9.0
93	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{1.68} (SeO ₄) _{0.32} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.07 : 0.23 (1.4 : 4.4)	24.5	16.0
94	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{1.56} (SeO ₄) _{0.44} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.12 : 0.18 (2.4 : 3.4)	41.6	22.0
95	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{1.40} (SeO ₄) _{0.60} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.14 : 0.16 (2.9 : 3.0)	48.3	30.0
96	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{1.06} (SeO ₄) _{0.94} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.20 : 0.10 (4.1 : 1.9)	68.1	47.0
97	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{0.84} (SeO ₄) _{1.16} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.22 : 0.08 (4.5 : 1.5)	74.6	58.0
98	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{0.71} (SeO ₄) _{1.29} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.24 : 0.06 (4.9 : 1.1)	81.0	64.5
99	Mg[(UO ₂)(SO ₄) _{0.44} (SeO ₄) _{1.56} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.27 : 0.03 (5.5 : 0.6)	90.6	78.0
100	Mg[(UO ₂)(SeO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.30 : 0 (6.1 : 0)	100	100
101	Ni[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0:0.2 (0:3.8)	0	0
102	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{1.86} (SeO ₄) _{0.14} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.02:0.18 (0.4:3.4)	10.6	7
103	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{1.65} (SeO ₄) _{0.35} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.05:0.15 (1.0:2.86)	26.3	16.5
104	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{1.38} (SeO ₄) _{0.62} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.08:0.12 (1.6:2.3)	41.6	30.5
105	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{1.21} (SeO ₄) _{0.79} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.1:0.1 (2.0:1.9)	51.6	39.5
106	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{0.96} (SeO ₄) _{1.04} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.12:0.08 (2.4:1.5)	61.6	51.5
107	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{0.78} (SeO ₄) _{1.22} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.135:0.065 (2.7:1.2)	68.9	61
108	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{0.61} (SeO ₄) _{1.39} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.15:0.05 (3.0:0.9)	76.2	69.5
109	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{0.43} (SeO ₄) _{1.57} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.165:0.035 (3.4:0.7)	83.4	78
110	Ni[(UO ₂)(SO ₄) _{0.22} (SeO ₄) _{1.78} (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.18:0.02 (3.7:0.4)	90.6	89
111	Ni[(UO ₂)(SeO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0.2:0 (4.1:0)	100	100
112	Zn[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0:0.2 (0:3.8)	0	0
113	Co[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0:0.2 (0:3.8)	0	0
114	Mn[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄	0:0.2 (0:3.8)	0	0

Были предприняты многочисленные попытки синтезировать кристаллические материалы семейства $M[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ ($T = S, Se$), содержащие другие переходные металлы ($M = Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$ и Zn^{2+}) в соответствии с той же синтетической процедурой. Несмотря на использование различных условий синтеза, в том числе вариации температурных диапазонов от +8 до +55 ° C, давления (синтез в закрытом автоклаве), скорости испарения и даже замены исходных M -нитратных реактивов на M -оксиды, был синтезирован единственный цинк-содержащий сульфат уранила (**112**). Но и то, кристаллизация соединения **112** началась через 3-4 недели. Добавление любых количеств селеновой кислоты к Zn-содержащим синтетическим экспериментам блокирует рост кристаллов: большинство этих растворов оставались жидкими в течение почти 6

месяцев, хотя некоторые загустели почти до состояния смолы без следов кристаллического материала.

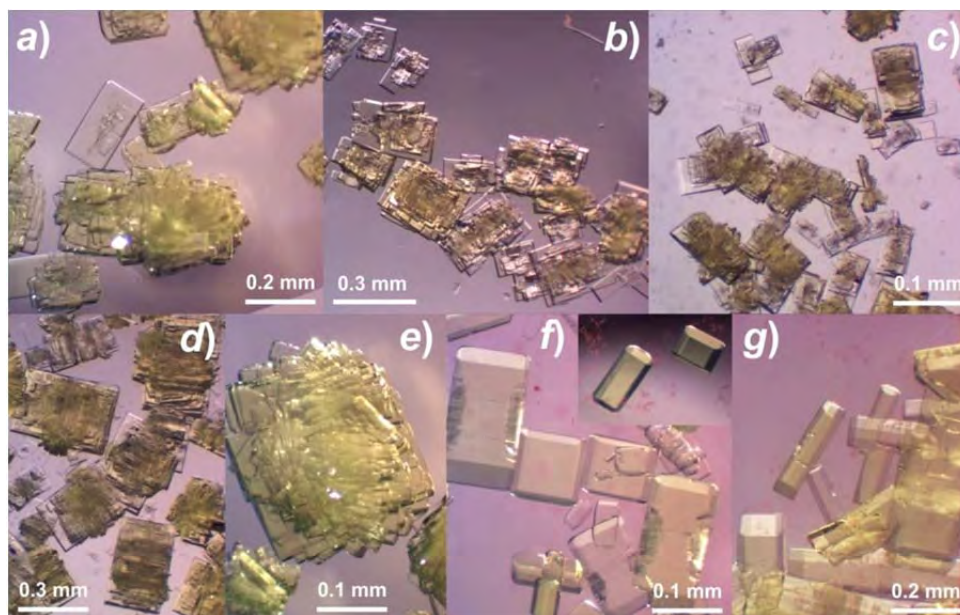


Рисунок 3.18. Кристаллы, образовавшиеся в экспериментах 90–100: прямоугольные пластинки и сросшиеся агрегаты, образованные в S-доминантной системах (90: a; 92: b,c); агрегаты сросшихся кристаллов в 95 (d); утолщение пластин и агрегатов в Se-доминантной системе 99 (e); и призматические кристаллы, сформированные в чисто Se эксперименте 100 (f, g).

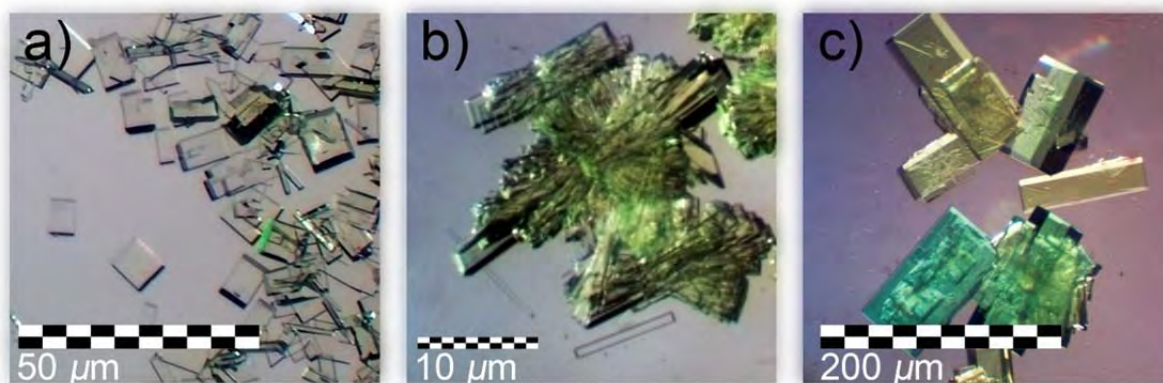


Рисунок 3.19. Кристаллы, образовавшиеся в экспериментах 101 (a), 104 (b) и 111 (c).

Кристаллические структуры Co- (Alekseev et al., 2005) и Mn-содержащих (Табаченко и др., 1979) сульфатов уранила были исследованы ранее. В то время как модель структуры Mn-содержащего соединения является корректной, хотя и без локализованных атомов H, модель структуры Co-содержащего соединения является весьма спорной. Структура была уточнена для элементарной ячейки вдвое меньшего

размера и в ромбической пространственной группе, сочетание которых, согласно нашим недавним наблюдениям (Gurzhiy et al., 2019b), является маловероятным. Таким образом, были проведены дополнительные синтетические эксперименты, руководствуясь несколько иным протоколом. Кристаллы $\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (**113**) и $\text{Mn}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (**114**) были получены методом испарения при комнатной температуре из 2 мл водных растворов $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 г, 0.2 ммоль) и $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.081 г, 0.29 ммоль) или $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.079 г, 0.33 ммоль). Монокристаллы образовывались через 1-2 дня.

Оригинальная кристаллическая структура соединения **113** была впервые описана в работе (Alekseev et al., 2005). Структура была уточнена в пространственной группе $Pmc2_1$ с параметром элементарной ячейки, равным $\sim 6.4 \text{ \AA}$, что противоречит существующим данным о других ромбических членах семейства $M[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ с пространственной группой $Pmc2_1$, у которых данный параметр элементарной ячейки удвоен и соответствует $\sim 12.8 \text{ \AA}$. Алексеев и др. (2005) уточнили структуру $\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ в «одинарной» элементарной ячейке с суперпозицией сульфатных тетраэдров, несвязные вершины которых ориентированы *вверх* и *вниз* относительно экваториальной плоскости U-центрированных пентагональных дипирамид. Такое наложение было представлено как структурное разупорядочение, которое, по сути, полностью устраняется, удвоением параметра a элементарной ячейки с сохранением общей симметрии $Pmn2_1$. Отражения, удваивающие элементарную ячейку данной фазы, довольно слабые, и их можно пропустить в дифракционных данных с низкой интенсивностью (Kornuyakov et al., 2021), что, по всей видимости, и привело к неправильной интерпретации симметрии структуры.

Кристаллические структуры соединений **90–114** содержат по одному кристаллографически неэквивалентному атому U с двумя короткими связями $\text{U}^{6+} \equiv \text{O}^{2-}$, образующими примерно линейный ион уранила UO_2^{2+} (*Ur*). Координационная сфера *Ur* дополнена четырьмя атомами кислорода, принадлежащими тетраэдрам $(\text{SO}_4)^{2-}$ и/или $(\text{SeO}_4)^{2-}$, и одной молекулой H_2O , расположенной в экваториальной плоскости, с образованием пентагональной дипирамиды $\text{UrO}_4(\text{H}_2\text{O})$. В структурах соединений присутствуют два симметрично неэквивалентные позиции T^{6+} ($T = \text{S}, \text{Se}$), которые тетраэдрически координированы четырьмя атомами кислорода каждая. Длины связей $T\text{--O}$ постепенно увеличиваются с увеличением содержания Se. Тетраэдры $(\text{TIO}_4)^{2-}$ двусвязны, имея две общие вершины с двумя соседними *Ur*-дипирамидами, в то время как два несвязных атома O служат акцепторами слабых водородных связей от молекул H_2O .

Тетраэдры $(TO_4)^{2-}$ четырехсвязны, имея две общие вершины с двумя соседними Ur -дипирамидами, а две оставшиеся вершины являются общими с M^{2+} -центрированными полиэдрами.

Основным строительным блоком в структурах **90–114** являются цепочки состава $[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ (Рис. 3.20), образованные объединением дипирамид Ur и тетраэдров (TO_4) через общие вершины – атомы О. U-содержащие цепочки в ромбических структурах ориентированы вдоль направления $[001]$, причем экваториальные плоскости Ur дипирамид расположены примерно параллельно плоскости (100) . Подобные цепочки в моноклинных структурах вытянуты вдоль $[010]$ с экваториальными плоскостями Ur дипирамид, ориентированными параллельно плоскости (001) .

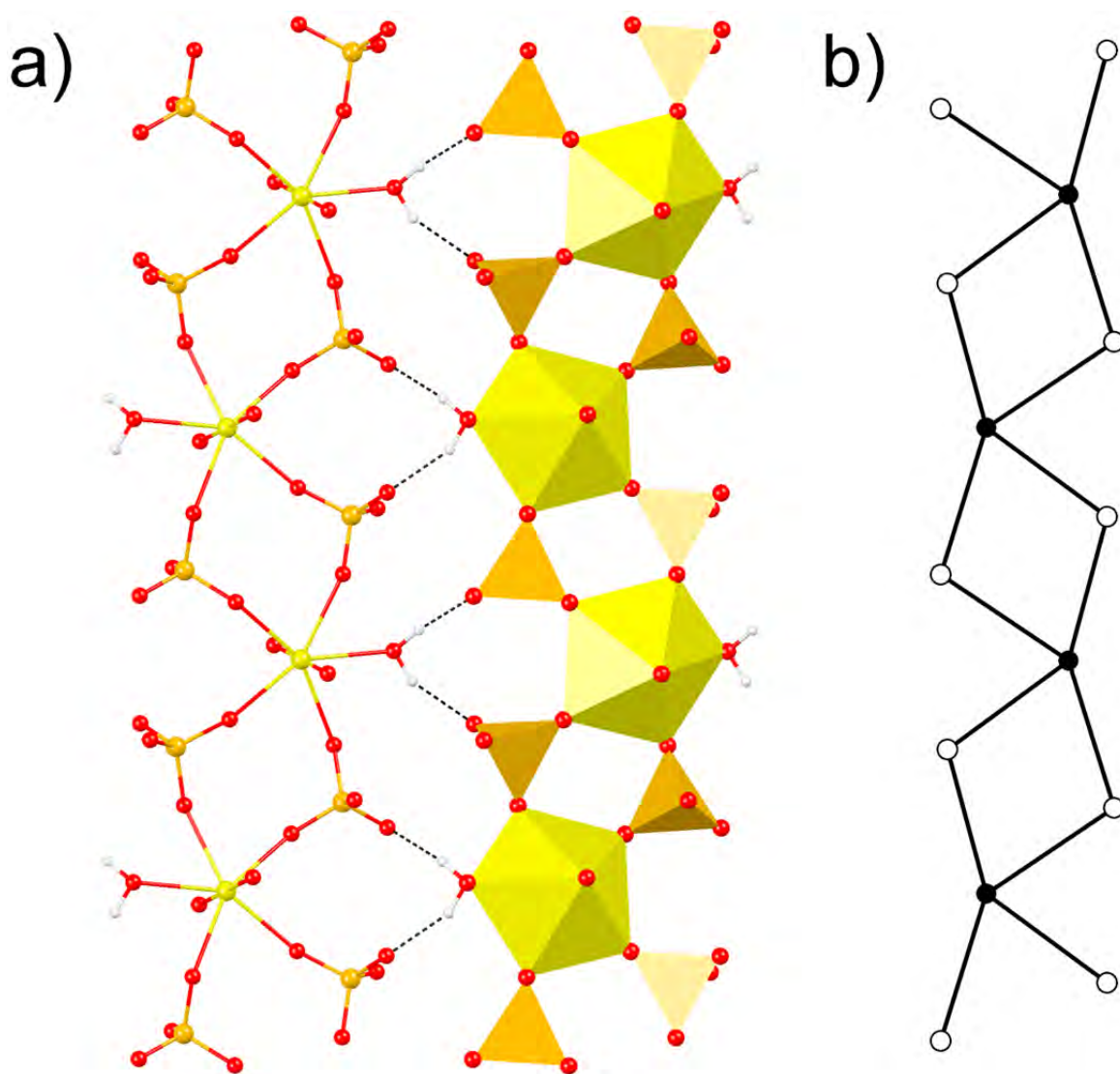


Рисунок 3.20. Укладка цепочек $[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ в псевдо-2D структуру (a) и графическое представление их топологии (b). Условные обозначения: полиэдры U и атомы U = желтый, полиэдры TO_4 и атомы T = оранжевый, атомы O = красный, H-связи = черные пунктирные линии, черные узлы = атомы U, белые узлы = атомы T.

Система водородных связей между молекулами H_2O , расположенными в экваториальных плоскостях дипирамид Ur , и атомами О тетраэдров (TO_4) из соседней цепочки, приводит к образованию псевдослоистых комплексов, компланарных экваториальным плоскостям дипирамид $Ur\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$. Образование трехмерной структуры происходит за счет объединения U-содержащих псевдослоёв через M^{2+} -центрированные октаэдрические комплексы, расположенные в межслоевом пространстве через общие атомы О. Катионы M^{2+} заселяют центры октаэдров $[M^{2+}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$, в которых два атома О расположены в апикальных вершинах, общих с тетраэдрами (T2O_4) верхней и нижней U-содержащих цепочек, и все четыре экваториальные вершины заселены молекулами H_2O , что обеспечивает дополнительную стабилизацию структуры за счет системы водородных связей. Топология цепочек $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (Рис. 3.20b) относится к типу $cc1-1:2-1$ (Krivovichev, 2008), граф которой представляет собой бесконечную цепочку из четырехчленных колец, связанных через общие черные вершины. Эта топология является одной из наиболее распространенных и простых среди соединений уранила, и была отмечена в большом количестве структур, например (Plášil et al., 2015a; Ginderow and Cesbron, 1983b; Mercier et al., 1985; Gurzhiy et al., 2015a, 2017a; и др.).

Как видно из таблицы 3.11, атомы Se первоочередно заселяют позицию $T1$. Тетраэдр (T1O_4) не имеет общих атомов О с M^{2+} -центрированными октаэдрами, но имеет три атома кислорода, размещенные в плоскости псевдослоистого комплекса, а четвертый атом О ориентрован либо *вверх*, либо *вниз* относительно этой плоскости (Рис. 3.21). В структурах, кристаллизующихся в пространственных группах $P2_1$ (90–92) и $Pmn2_1$ (93–96, 101–105, 112 and 113), тетраэдры (T1O_4)²⁻ из соседних слоев занимают одинаковое положение, если смотреть в направлении, перпендикулярном плоскости слоя. В структурах 90–92 тетраэдры расположенные друг под другом в соседних слоях имеют одинаковую ориентацию несвязных вершин (то есть или ...-*вверх-вверх-вверх*-... или ...-*вниз-вниз-вниз*-...), тогда как в структурах 93–96, 101–105, 112 и 113 ориентировка несвязных вершин идёт навстречу друг другу (то есть ...-*вверх-вниз-вверх-вниз*-...). В структурах 97–100, 106–110 и 114 слои смещены друг относительно друга на $\sim b/3$. Следовательно, увеличение содержания Se в позиции $T1$ вызывает сначала разворот тетраэдров (T1O_4)²⁻ в соседних слоях, а затем смещения слоев друг относительно друга.

Таблица 3.11. Заселённость позиций T^{6+} атомами Se (ф. ед.) в структурах 90–111.

Соединение	$T1$	$T2$	Se / (Se+S), мол %	
			в растворе	в структуре
90	0	0	0	0
91	0.12	0.01	10.6	6.0
92	0.16	0.02	17.6	9.0
93	0.27	0.05	24.5	16.0
94	0.40	0.04	41.6	22.0
95	0.57	0.03	48.3	30.0
96	0.79	0.15	68.1	47.0
97	0.85	0.31	74.6	58.0
98	0.87	0.42	81.0	64.5
99	0.95	0.61	90.6	78.0
100	1.00	1.00	100	100
101	0	0	0	0
102	0.14	0	10.6	7
103	0.33	0.03	26.3	16.5
104	0.48	0.13	41.6	30.5
105	0.61	0.18	51.6	39.5
106	0.71	0.32	61.6	51.5
107	0.78	0.44	68.9	61
108	0.86	0.53	76.2	69.5
109	0.87	0.69	83.4	78
110	0.97	0.81	90.6	89
111	1	1	100	100

Вероятно, одним из наиболее интересных аспектов этих систем является различие в структурной архитектуре **90–111** в зависимости от соотношения Se:S. Существует три типа структур, основанных на идентичных U-содержащих бесконечных цепочках и псевдослоистых комплексах, связанных через M^{2+} -центрированные полиэдры. Различие между структурными типами заключается в чередовании слоев (Рис. 3.21a,c,d), которые можно рассматривать как политипы (Guinier et al., 1984), хотя технически фазы имеют разный состав. Явление политипии хорошо известно и детально изучено для глинистых минералов (Grathoff and Moore, 1996; Brindley, 1988), слюд (Kotelnikova et al., 1973; Punin and Kotelnikova, 1983), слоистых двойных гидроксидов (Bookin and Drits, 1993; Mills et al., 2012; Zhitova et al., 2018), карбидов кремния (Bechstedt et al., 1997) и др. Согласно существующей номенклатуре, структуры **90–92** можно отнести к политипу $1M$ (однослойная моноклинная упаковка с последовательностью $\cdots A-A-A \cdots$); структуры **93–96**, **101–105**, **112** и **113**, как принадлежащие политипу $2O$ (двухслойная ромбическая

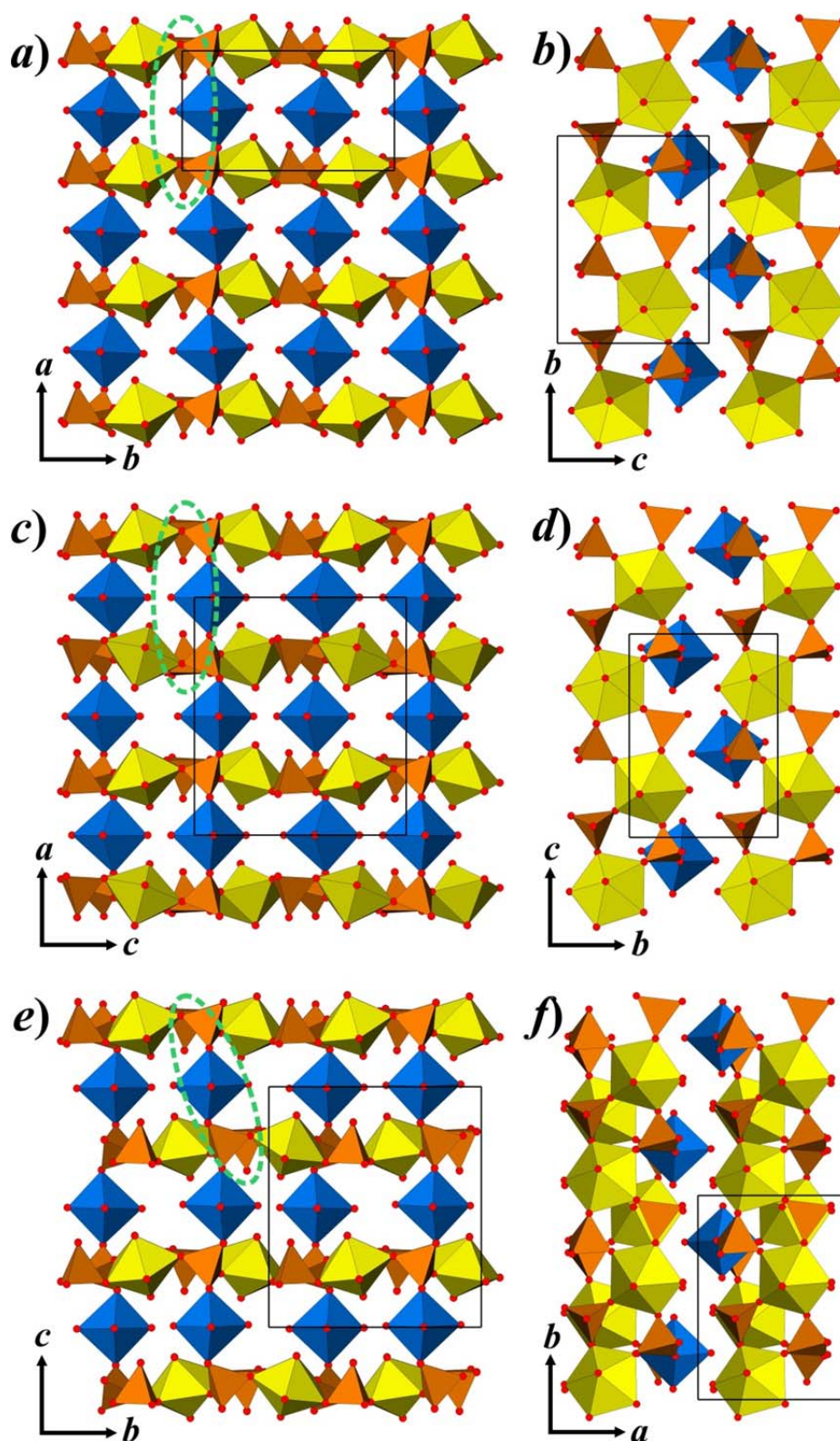


Рисунок 3.21. Кристаллические структуры соединений 90–92 (а, б), 93–96, 101–105, 112 и 113 (с, д) и 97–100, 106–110 и 114 (е, ф). Условные обозначения: см. Рис. 3.20; M^{2+} октаэдр = синий; пунктирная зеленая линия = взаимное расположение тетраэдров TO_4 , иллюстрирующее политипию.

упаковка с последовательностью $\cdots A-B-A-B \cdots$, где слои A и B повернуты относительно друг друга на 180°); а структуры **97–100**, **106–110** и **114** относятся к политу типу 2M (двухслойная моноклинная упаковка с последовательностью $\cdots A-A'-A-A' \cdots$, где слои A и A' сдвинуты друг относительно друга на $\sim b/3$).

Уточнение заселенностей T^{6+} позиций в структурах **90–111** подтверждает селективность замещения Se-на-S (Таблица 3.11; Рис. S3.1, S3.2). В структурах **90–111** есть две T позиции с различной локальной координацией: одна является 2-связной (T1, имеющая два атома кислорода, общими с соседними дипирамидами Ur), и одна 4-связная (T2, имеющая два атома кислорода, общие с соседними дипирамидами Ur , и еще два атома кислорода, общие с M^{2+} -центрированными октаэдрами). Заселенность (O_T) 2-связанного тетраэдра T1 почти напрямую зависит от количества атомов S^{6+} и Se^{6+} в растворе (Таблица 3.11; Рис. S3.1a, S3.2a). Зависимость очень близка к линейной ($R^2 = 0.98$), но несколько лучше определяется полиномиальной функцией 2-й степени. Другая зависимость наблюдается для позиции T2 (Рис. S3.1a, S3.2a), которая является более ограниченной, будучи 4-связной с двумя соседними U- и двумя M^{2+} -центрированными полиэдрами, что делает вхождение Se в позицию T2 гораздо более затруднительным. В интервалах **91–99** и **102–110** в позицию T2 Se входит гораздо меньше, чем присутствует в растворе. Заселённость позиции T2 может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией (Рис. S3.1, S3.2).

На корреляционном графике соотношения Se:S в исходном растворе и в кристаллической фазе для фаз из Mg-содержащей системы (**90–100**) видны две области существенно неравномерных зависимостей между химическим составом кристаллической фазы и раствора, разделенные переходной областью, где распределение практически равное (Рис. 3.22). Следует отметить, что для K- и Cs-содержащих систем (Gurzhiy et al., 2016b, 2017b) изменения структурной архитектуры или некоторый скачок зависимости параметров элементарной ячейки от изменения соотношения Se/S в растворе наблюдались в районе 60 и 67%, соответственно. Как видно из рисунка 3.22, существует диапазон фазового перехода в интервале от 68 до 74%, что еще раз указывает на важность вышеупомянутого интервала.

В отличие от Mg-содержащих смешанных сульфато-селенатов уранила (Gurzhiy et al., 2019b), которые кристаллизуются в трех различных структурных типах, Ni-содержащие сульфато-селенаты уранила кристаллизуются только в двух пространственных группах, $Pmn2_1$ и $P2_1/c$, в зависимости от количества Se (Рис. 3.22). Сравнение графиков, представленных на рисунках 3.22 и 3.23, показывает, что скорость

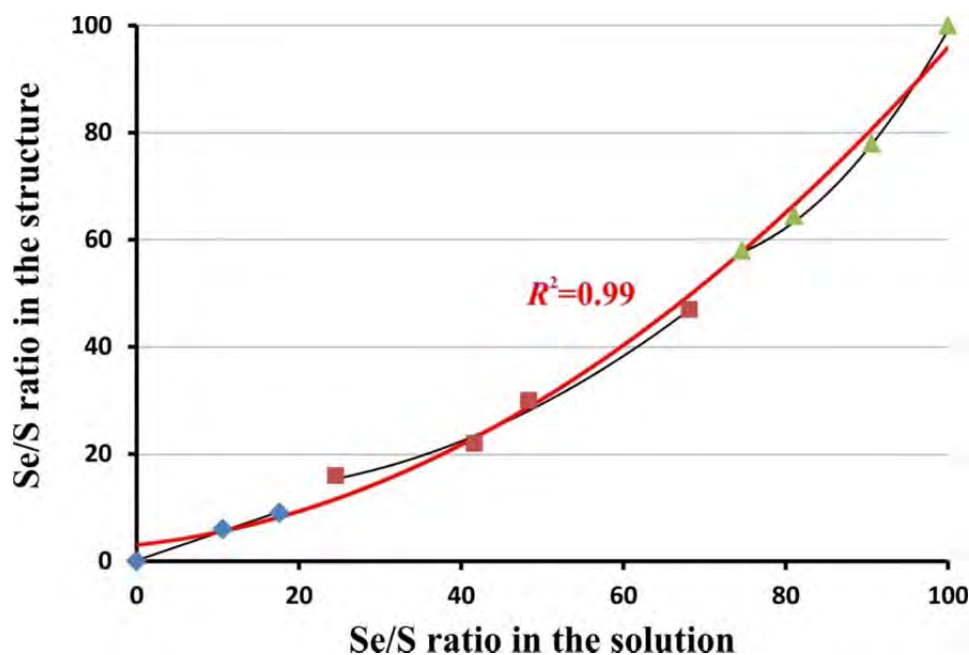


Рисунок 3.22. График зависимости отношения Se/S в исходном растворе и в структурах соединений 90–100. Условные обозначения: слева направо; синие ромбы = соединения 90–92, красные квадраты = соединения 93–96, зелёные треугольники = соединения 97–100; черные линии = тренды для каждой группы соединений, красная линия = общий полиномиальный тренд, коэффициенты корреляции для каждого набора данных равны 0.99.

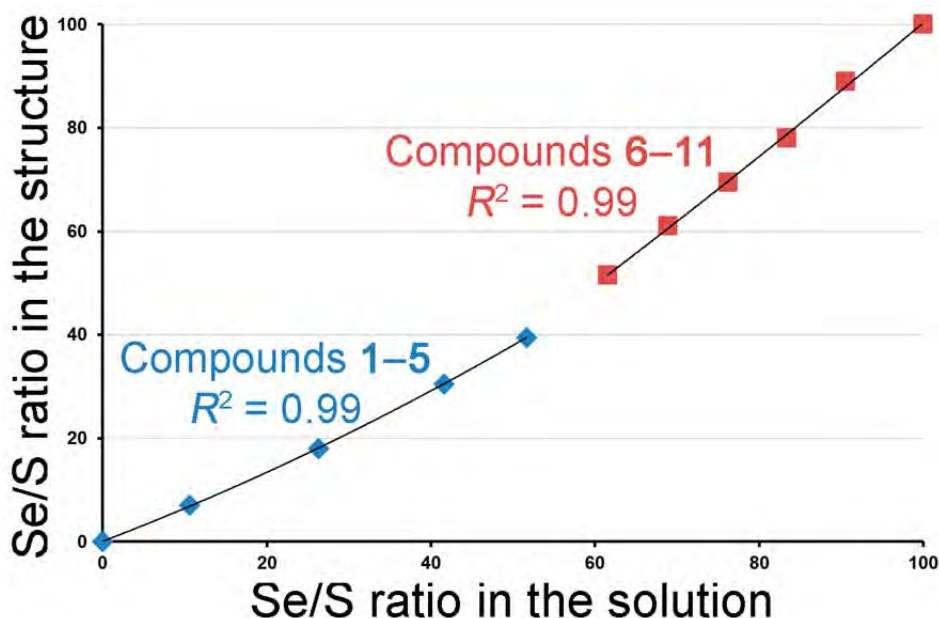


Рисунок 3.23. График зависимости отношения Se/S в исходном растворе и в структурах соединений 101–111. Условные обозначения: слева направо; синие ромбы = соединения 101–105, красные квадраты = соединения 106–111; черные линии = тренды для каждой группы соединений. коэффициенты корреляции для каждого набора данных равны 0.99.

вхождения Se из растворов в кристаллические структуры Mg-содержащих соединений уранила несколько ниже, чем для Ni-содержащих сульфато-селенатов.

Особый интерес вызывает факт, что чистые сульфатные (90) и селенатные (100) фазы в Mg-содержащей системе являются моноклинными, тогда как с постепенным увеличением Se компоненты реализуется морфотропный переход в промежуточную ромбическую модификацию. Подобный эффект был отмечен для серии твердых растворов парафинов (Filatov et al., 1989; Filatov and Kotelnikova, 1993; Chazhengina et al., 1996). Так, например, для триклинных конечных членов ($C_{20}H_{42}$ и $C_{22}H_{46}$) изоморфная смесимость весьма ограничена, происходит разрыв смесимости с обеих сторон ряда твердых растворов $C_{20}H_{42}$ – $C_{22}H_{46}$, что приводит к кристаллизации ромбической фазы. В случае парафинов такое нарушение симметрии происходит из-за довольно значительной разницы в длинах алифатических цепочек. Заметное содержание примесных молекул парафина в компактной триклинной фазе вызывает появление локальных деформаций и дефектов, что, в свою очередь, приводит к ее превращению в менее компактный ромбический твердый раствор. Хотя в нашем случае замещение происходит только в двух позициях, одна из которых (T_2) гораздо менее чувствительна к вариациям состава, вполне вероятно, что изменение объема тетраэдров (T_1O_4) действует аналогичным образом: изменения объема тетраэдров стали решающими для обеих моноклинных структур, с последующим переходом твердого раствора в более стабильную ромбическую фазу. В случае соединений 90–92 увеличение содержания Se приводит к слишком тесному расположению (T_1O_4) в соседних слоях по принципу «голова-к-хвосту» и приводит к развороту тетраэдров в каждом втором слое по принципу «голова-к-голове» или «хвост-к-хвосту». В случае соединений 97–100 уменьшение содержания Se делает смещенное расположение позиций T_1 слишком свободным, поэтому структурная архитектура трансформируется в более подходящую форму 93–96.

Расчеты параметров структурной сложности (таблица 3.12) показывают, что кристаллические структуры соединений 90–92 следует рассматривать как среднесложные, а структуры соединений 93–114, как сложные. Следует отметить, что структуры 90–92 и 97–100, 106–110 и 114 имеют одинаковое количество информации в расчете на один атом, поскольку они кристаллизуются в моноклинных пространственных группах, и атомы занимают позиции с одинаковой кратностью. В то же время, количество информации в расчете на элементарную ячейку в два раза выше для последней группы соединений из-за вдвое большего объема ячейки и, следовательно, вдвое большего количества кристаллографических орбит (количества атомов в элементарной ячейке).

Таблица 3.12. Параметры структурной сложности на основе количества информации в соединениях **90–114**.

Соединение	Пр. гр.	ν	I_G , бит/атом	$I_{G,total}$ бит/ячейку
Структурная сложность 90–92	$P2_1$	58	4.858	281.763
Структурная сложность 93–96 , 101–105 , 112 и 113	$Pmn2_1$	120	5.074	608.827
Структурная сложность 97– 100 , 106–110 и 114	$P2_1/c$	116	4.858	563.526
Топологическая сложность U- содержащей цепочки в 90 – 114 (Gurzhiy et al., 2017a, 2019a; Gurzhiy and Plášil, 2019)	$\not\approx bmm$	32	2.875	92.000

Общую тенденцию кристаллизационной эволюции можно сформулировать следующим образом: топологически более сложные структуры образуются на поздних стадиях кристаллизации. Таким образом, более высокая сложность промежуточной ромбической модификации кажется вполне очевидной. Оба чистых S, и Se конечных члена содержат одинаковое количество информации, и их образование одинаково вероятно для их собственных составов, тогда как смешанные фазы предпочитает ромбическую архитектуру. Это также подтверждается дополнительными наблюдениями: через 2-3 месяца в экспериментах **92** и **97** были обнаружены отдельные кристаллы ромбической фазы, что указывает на процесс перекристаллизации в более стабильную модификацию. В этой связи недавнее открытие нового уранил-сульфатного минерала ритвельдита, $Fe[(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ (Kampf et al., 2017d), выглядит весьма интересным. Ритвельдит кристаллизуется в промежуточном ромбическом структурном типе. Такой переход от ожидаемого моноклинного типа для сульфатной фазы, вероятно, вызван уменьшением объема октаэдрических позиций и, следовательно, приводит к такому же сближению слоев, как в случае Se-на-S замещения. С другой стороны, можно, вероятно, ожидать открытие новых минеральных видов или техногенных минеральных фаз с таким же или близким составом, но с моноклинной структурной архитектурой, более типичной для сульфатных соединений.

Общие принципы Se-на-S замещения в структурах актинид-содержащих соединений

Результаты исследования фазообразования в K^+ -содержащей системе демонстрируют довольно сложную эволюцию структуры и состава кристалла в зависимости от изменения соотношения Se:S (Gurzhiy et al., 2016b). Прежде всего следует отметить отсутствие непрерывного твердого раствора наряду с отсутствием изоструктурных сульфатных и селенатных фаз, что явно указывает на наличие кристаллохимических ограничений вхождения Se в структуры сульфатов уранила. Основные тенденции структурной эволюции можно сформулировать следующим образом. В чистой селенатной системе и для первых фаз **60–63** отношение $U:T$ ($T = S, Se$) в растворе и твердом веществе = 2:3. Топология уранил-сульфато-селенатного слоя (Рис. 3.5a) довольно плотная и содержит только тридентатные тетраэдры TO_4 . Данная топология очень характерна для селенатов уранила, но довольно редко наблюдается в сульфатах уранила. Из-за разницы между размерами ионов Se^{6+} and S^{6+} тетраэдры SO_4 существенно меньше тетраэдров SeO_4 , и их включение в топологию слоя с тридентатными тетраэдрами приводит к появлению высокого заряда и атомной плотности слоя, что, скорее всего, сделать его нестабильным. Это приводит к стабилизации системы через кристаллизацию слоя только с бидентатными тетраэдрами (соединения **64–67**; Рис. 3.5b). Однако это означает, что соотношение $U:T$ в растворе и твердой фазе существенно различаются (2:3 и 1:2 соответственно, то есть раствор становится обогащенным ураном). Чтобы уменьшить разницу, состав и топология кристаллических структур снова изменяется для фаз **69–74**. Для этих соединений соотношение $U:T$ равно 6:11, а топология слоя содержит как бидентатные, так и тридентатные тетраэдры с предпочтительным вхождением Se^{6+} в последние. Однако, примечательной особенностью структур **69–74** является то, что сам слой имеет соотношение $U:T = 3:5$, тогда как в структуре присутствует дополнительная позиция T , не связанная с U , расположенная в межслоевом пространстве и заселённая почти исключительно S^{6+} .

Особого внимания заслуживает образование соединения **68**. Оно было обнаружено в очень небольшом количестве (всего несколько кристаллов), что, наряду с его необычно высокой структурной сложностью, указывает на возможный переходный или даже метастабильный характер. Топология уранил-содержащих слоев в кристаллической структуре **68** очень сложная и содержит только тридентатные тетраэдры, которые представляют собой довольно напряженные конфигурации для включения катионов S^{6+} вместо Se^{6+} . Как результат, слои имеют очень большой период повторяемости = 57.399 Å

и сильно изгибаются. Недавно было замечено, что очень сложные структуры с гигантскими периодами могут формироваться как переходные архитектуры между фазами с относительно небольшими объемами структурной информации (Kovrugin et al., 2015). Поэтому можно предположить, что фаза **68** кристаллизуется как переходное состояние между различными «стабильными» состояниями системы, представленными сериями фаз **60–63**, **64–67** и **69–74**.

Cs-содержащие оксосоли уранила представляют собой серию твердых растворов с переменным содержанием серы и селена (Gurzhiy et al., 2017b). Во-первых, в отличие от K-содержащей системы, здесь не наблюдается разрыва смесимости между чистыми сульфатными и селенатными соединениями. При переходе от сульфата к селенату форма кристаллов претерпевает изменения, хотя их структура остается неизменной. Обнаружена эволюция структурных типов чистой селенатной системы. К сожалению, в других синтетических экспериментах подобная фазовая эволюция не наблюдалась, что, вероятно, указывает на быстротечность процесса и необходимость его мониторинга при гораздо большем увеличении. С другой стороны, анализируя структуру **84**, становится понятно, почему этот структурный тип был обнаружен именно в чистой селенатной системе, а не в сульфатной или смешанной. Группы $[TO_4]^{2-}$ в **84** являются 2-связными (Рис. 3.11с), и такое расположение гораздо более предпочтительно для более крупных катионов Se^{6+} , что было продемонстрировано в (Gurzhiy et al., 2016b). Исследование соединений **75–83** ясно показывает предпочтение вхождения S^{6+} в более тесно связанные позиции.

Таким образом, это второй пример смешанной сульфато-селенатной системы уранила с щелочными катионами (для K^+ см. (Gurzhiy et al., 2016b)), демонстрирующий довольно сложный процесс селективного Se-на-S замещения, который, безусловно, играет важную роль в природных процессах, связанных с образованием сульфатов уранила.

Кристаллохимический обзор и изученные свойства, вероятно, одного из наиболее уникальных семейств актинид-содержащих изоструктурных соединений $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ (где $An = U, Np$ и $T = S, Se, Cr, Mo$) обнаруживают весьма интересные закономерности. Во-первых, это единственный известный на сегодняшний день пример среди U-содержащих соединений сохранения структурного типа с таким большим разнообразием химического состава. Способ связывания полиэдров через общие вершины оставляет прекрасную возможность для структуры подстроиться под замещения в актинидных и оксоанионных частях. Однако сохранение структурного мотива не означает сохранение химических и физических свойств. При отсутствии определенных зависимостей между углами при мостиковых атомах O или объемом полиэдров An и T ,

которые обычно считаются наиболее чувствительными структурными фрагментами, координация атомов цезия остается единственным существенным фактором. Изменение оксоанионного состава *An*-содержащих слоев приводит к изменению локального окружения катионов Cs^+ , что, в свою очередь, приводит к усилению его влияния на слоистые субструктурные единицы и на устойчивость самой структуры. Такие механизмы замещения можно рассматривать как интересный и ценный пример выбора химического состава для получения соединений с заданными свойствами.

На сегодняшний день известны три структурных типа для семейства соединений $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (где $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Zn ; $T^{6+} = \text{S}, \text{Se}$) на основе топологически идентичных U-содержащих бесконечных цепочек, организацию которых можно описать в терминах политипии. Mg^{2+} -содержащие соединения, с увеличением содержания Se в системе, кристаллизуются во всех трех типах: начиная с политипа *1M* (чистый уранил-сульфат, **90**), через *2O* (смешанный сульфато-селенат уранила) и заканчивая политипом *2M* (чистый уранил-селенат, **100**). В недавней работе (Gurzhiy et al., 2019b) было высказано предположение, что изменение тетраэдрического объема приводит к переходу обеих конечных моноклинных фаз в более стабильную ромбическую модификацию. В то же время чистый Ni-содержащий сульфат уранила (**101**) кристаллизуется, как политип *2O*, а Ni-содержащий чистый уранил-селенат (**111**), как политип *2M*. Кроме того, чистый Zn-содержащий сульфат уранила (**112**) также кристаллизуется, как политип *2O*. Различия между политипами *1M* и *2O* заключается в развороте тетраэдров $(\text{TIO}_4)^{2-}$ в соседних псевдослоистых комплексах: реализуется геометрия «голова-к-хвосту» или «голова-к-голове» для политипов *1M* и *2O*, соответственно. Очевидным объяснением такого перехода между двумя политипами в Mg-содержащей системе является Se-на-S замещение в позиции *T1* (поскольку позиция *T2* менее чувствительна к вариациям состава). Однако это предположение подверглось сомнению при сравнении распределения Se в позиции *T1* внутри Mg- и Ni-содержащих фаз: динамика распределения Se одинакова в обеих сериях соединений. Таким образом, можно предположить, что не только размер тетраэдрического оксоаниона, но и радиусы двухвалентных катионов металлов M^{2+} ($M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) ответственны за кристаллизацию определенных политипов (Таблица 3.13).

Как было обнаружено для Mg^{2+} -содержащего ряда соединений (Gurzhiy et al., 2019b), увеличение количества Se в позиции *T1* делает расположение «голова-к-хвосту» слишком плотным и приводит к развороту тетраэдров в каждом второй слое в геометрию «голова-к-голове». Изменение радиуса катиона M^{2+} , очевидно, также должно сказаться и

на формировании структуры. По истечении большего временного интервала (через 2–3 месяца) в экспериментах с политипами 1*M* и 2*M* были обнаружены отдельные кристаллы ромбических Mg^{2+} -содержащих фаз. Это позволяет предположить, что ромбическая модификация является наиболее стабильным политипом среди всех трех модификаций, в том числе с учётом вариаций химического состава.

Таблица 3.13. Кристаллографические параметры M^{2+} -содержащих сульфатов и селенатов уранил семейства $M^{2+}[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ соединений **90–114**.

Соединение	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	Радиус катиона M^{2+} , Å	$\langle M-O \rangle$, Å
<i>Сульфаты</i>							
Ni[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ (101)	<i>Pmn</i> 2 ₁	12.751	8.309	11.293	90	0.690	2.053
Mg[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ (90)	<i>P</i> 2 ₁	6.388	11.304	8.231	90.345	0.720	2.058
Zn[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ (112)	<i>Pmn</i> 2 ₁	12.869	8.282	11.292	90	0.740	2.096
Co[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ (113)	<i>Pmn</i> 2 ₁	12.920	8.299	11.296	90	0.745	2.087
Fe[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ [1]	<i>Pmn</i> 2 ₁	12.958	8.318	11.297	90	0.780	2.114
Mn[(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ (114)	<i>P</i> 2 ₁	6.511	11.383	8.344	90.773	0.830	2.179
<i>Селенаты</i>							
Ni[(UO ₂)(SeO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ (111)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	8.391	11.565	13.121	93.533	0.690	2.046
Mg[(UO ₂)(SeO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ (100)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	8.469	11.641	13.190	91.217	0.720	2.060
Zn[(UO ₂)(SeO ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) ₄ [2]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	8.449	11.586	13.240	92.382	0.740	2.096

[1] – Kampf et al., 2017d; [2] – Krivovichev and Kahlenberg, 2005b.

Кристаллизация чистого Ni-содержащего сульфата уранила произошла в интервал времени, сравнимый с Mg-системой. Многократное повторение эксперимента выявило отсутствие кристаллов политипа 1*M*. Таким образом, можно предположить, что введение в систему наименьших Ni^{2+} катионов из ряда Ni, Mg, Zn, Co, Fe, Mn работает аналогично внедрению атомов Se: чем меньше ионные радиусы, тем плотнее расположение тетраэдрических оксоанионов. Более крупные ионы Mg^{2+} смещают псевдослоистые U-содержащие комплексы, позволяя кристаллизовать наиболее плотный из представленных, политип 1*M*.

Кристаллизации политипа 1*M* для Zn-содержащего сульфата уранила не было обнаружено. Можно предположить, что в исследованных условиях эта фаза метастабильна, по крайней мере, для образования видимых кристаллов. Вероятно, что до образования крупных и стабильных кристаллов политипа 2*O* система нуждается в стабилизации, которая занимает несколько недель. Структура Fe-содержащей уранил-сульфатной фазы определена по природному образцу минерала ритвельдит (Kampf et al., 2017d). В структуре ритвельдита катионы Fe^{2+} занимают позиции M^{2+} наряду с Zn^{2+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} (на долю Fe^{2+} приходится ~ 0.8 ф. ед.), что делает прямое сравнение менее

очевидным. Вместе с тем, эти результаты не противоречат теории структурной эволюции внутри семейства соединений $M^{2+}[(\text{UO}_2)(T^{6+}\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$: кристаллизация метастабильного политипа $1M$, который трудно получить даже в лабораторных условиях, в природе ещё менее вероятна для обнаружения. Единственная точка, отклоняющаяся от тенденции, – это Mn-содержащий сульфат уранила, который был описан в оригинальной работе, как политип $1M$ (Alekseev et al., 2005). Согласно синтетическому эксперименту, представленному в (Табаченко и др., 1979) эти кристаллы были получены из водного раствора сульфатов уранила и марганца, при более высоких значениях pH $\sim 2.5\text{--}3.0$ в отличие от $0\text{--}1.0$, который определяется для наших систем. Для выявления роли pH в кристаллизации фаз в этих системах, были проведены синтетические эксперименты с нитратом уранила и соответствующими сульфатными солями различных металлов M^{2+} . Рентгенофазовый анализ полученных осадков показал, что кристаллизация начинается с тех же политипов, которые были обнаружены в более кислых условиях: то есть Mg-содержащий сульфат уранила кристаллизуется в политипе $1M$, в то время как Ni-, Zn- и Co-содержащие соединения образуются в виде политипов $2O$, хотя рост кристаллов начинается значительно быстрее при более высоких значениях pH (1-2 дня против 2-3 недель).

Таким образом, вероятно, что повышение pH исходного раствора создает более подходящие условия для образования фаз $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ с радиусом катиона M^{2+} более 0.72 \AA . Можно также предположить, что минерал ритвельдит, скорее всего, образовался из растворов с pH $2\text{--}4$. Более того, результаты экспериментальной работы показали, что структурная архитектура и кристаллизация определенных политипов в пределах семейства $M^{2+}[(\text{UO}_2)(T^{6+}\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (где $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Zn ; $T^{6+} = \text{S}, \text{Se}$) определяется взаимодействием ионных радиусов катионов M^{2+} и T^{6+} , тогда как pH исходного раствора влияет на скорость кристаллизации.

Таким образом, можно резюмировать, что приведённые выше примеры демонстрируют очевидные кристаллохимические ограничения на вхождение Se в сульфат-содержащие соединения уранила, и общие принципы могут быть сформулированы следующим образом: (1) меньшие по размеру катионы S^{6+} , как правило, встраиваются в структурные позиции с большей топологической связностью, чем большие по размеру катионы Se^{6+} ; (2) межслоевые и менее прочно связанные позиции преимущественно заселены катионами S^{6+} ; (3) вхождение Se^{6+} может привести к возникновению новых структурных топологий и изменению общей структурной архитектуры (в частности, политипным преобразованиям).

3.2. Соединения уранила, темплатированные органическими молекулами

Смешанные органо-неорганические соединения представляют интерес благодаря сочетанию в одном соединении органических и неорганических субструктурных комплексов с их специфическим строением и свойствами. Важной проблемой является природа синергетических взаимодействий между органическими и неорганическими компонентами. С этой точки зрения соединения уранила представляют особый интерес из-за их уникальной кристаллохимии. За последние 20 лет было изучено несколько сотен U^{6+} -содержащих соединений со структурами, основанными на комплексах ионов уранила, связанных через атомы кислорода с высоковалентными катионами, такими как P^{3+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} , Se^{4+} , Se^{6+} , Mo^{6+} и др., разделенных органическими молекулами разной формы и заряда (Burns and Finch, 1999; Burns and Sigmon, 2013; Кривовичев и др., 2007; Krivovichev et al., 2007, 2011; Krivovichev, 2013b). Тщательный анализ структурной архитектуры этих соединений выявил ряд фундаментальных принципов, описывающих взаимодействия между органическими и неорганическими субструктурами. Исследование новых структур в значительной степени подтверждает предложенные правила, но тонкие детали все же можно найти в конкретной химической системе.

Принцип гидрофильных и гидрофобных зон

В процессе исследования фазообразования в селенатных и сульфатных водных системах уранила с простой гетероциклической кольцевой молекулой, азетидином, были получены три новых соединения уранила, темплатированных молекулами азетидина и его производными (Gurzhiy et al., 2018a): $(C_3H_8N)_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ (**115**), $(C_6H_{16}N_2)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)$ (**116**) и $(C_6H_{16}N_2)(H_5O_2)[(UO_2)_2(SO_4)_3(HSO_4)]$ (**117**). Кристаллографические данные и параметры уточнения структур **115–117** приведены в таблице S3.4.

Монокристаллы **115** и **116** были приготовлены испарения из водных растворов 0.1 г (0.2 ммоль) нитрата уранила, 0.2 мл (3.8 ммоль) селеновой кислоты, 0.01 мл (0.15 ммоль) азетидина в 2 мл деионизированной воды. Монокристаллы **117** были получены испарением из водного раствора, содержащего 0.1 г (0.2 ммоль) нитрата уранила, 0.2 мл (3.7 ммоль) серной кислоты, 0.01 мл (0.15 ммоль) азетидина в 2 мл деионизированной воды. Для синтеза **115** был использован свежеприобретённый реактив азетидина, тогда как соединения **116** и **117** были синтезированы с использованием реактива азетидина, хранившегося в лаборатории в течение ~ 1 года.

Координационные полиэдры U и Se в структуре **115** полимеризуются через общие атомы O с образованием двумерных анионных слоев уранилселената $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (Рис. 3.24a), ориентированных параллельно (001). Два протонированных катиона азетидиния $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$ расположены между слоистыми комплексами и обеспечивают их связь в трехмерную структуру. Уранил-селенатные слои в структура **115** (Рис. 3.24b) относятся к типу *cc2-2:3-4* (граф построен из больших шестичленных циклов, объединённых через общие ребра в бесконечные цепочки, разделенные более плотными цепочками четырехчленных циклов), который довольно часто встречается в кристаллохимии соединений U^{6+} и ранее неоднократно описывался в структурах органически темплатированных соединений уранила, например, см. (Krivovichev et al., 2009a).

Объединение координационных полиэдров U и S в структуре **117** приводит к образованию слоев состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{HSO}_4)]^{3-}$ (Рис. 3.25a), ориентированных параллельно (101). В структуре **117** имеется четыре кристаллографически неэквивалентные позиции S^{6+} , каждая из которых тетраэдрически координирована четырьмя атомами O^{2-} [$\langle \text{S}-\text{O} \rangle = 1.47 \text{ \AA}$ для всех позиций S]. Среди всех четырех тетраэдров имеется одна удлиненная связь $\text{S4}-\text{O20} = 1.510(3) \text{ \AA}$, которая является результатом протонирования позиции O20. Асимметричная геометрия сульфатных тетраэдров $[\text{HS}^{\text{VI}}\text{O}_4]^-$ является типичной для протонированных групп и наблюдалась в структурах таких неорганических соединений, как $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Worzala et al., 1991), $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ (Kemnitz et al., 1991), а также в структуре органически темплатированного сульфата уранила $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3)[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_3(\text{HSO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{4.5}$ (Norquist et al., 2003c). Протонирование тетраэдрических комплексов в U-содержащих соединениях гораздо более характерно для селенитов и селенатов уранила, чем для сульфатов (Almond and Albrecht-Schmitt, 2002a; Gurzhiy et al., 2015a, 2015b). Отрицательный заряд слоев в **117** компенсируется протонированными молекулами 1-азетидинпропанамина и катионами Зунделя, расположенными в межслоевом пространстве. Появление протонированных молекул воды в виде $(\text{H}_3\text{O})^+$ или $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ характерно для структур соединений уранила, образующихся в сильноокислых условиях ($\text{pH} \sim 0-1$), и обычно происходит на последних стадиях кристаллизации (Gurzhiy et al., 2015a, 2016a). Топология уранил-сульфатных слоев в структуре **117** относится к типу *cc2-1:2-13* type (Рис. 3.25b). График слоя построен из плотносконденсированных цепочек из 4-членных циклов, чередующихся с полыми 12-членными циклами. Топология является новой для сульфатов уранила, но ранее наблюдалась в структуре селената уранила

$(C_{12}H_{30}N_2)_3(H_3O)_2[(UO_2)_4(SeO_4)_8](H_2O)_5$ (Krivovichev et al., 2005b), темплатированного протонированными молекулами 1,12-диаминододекана.

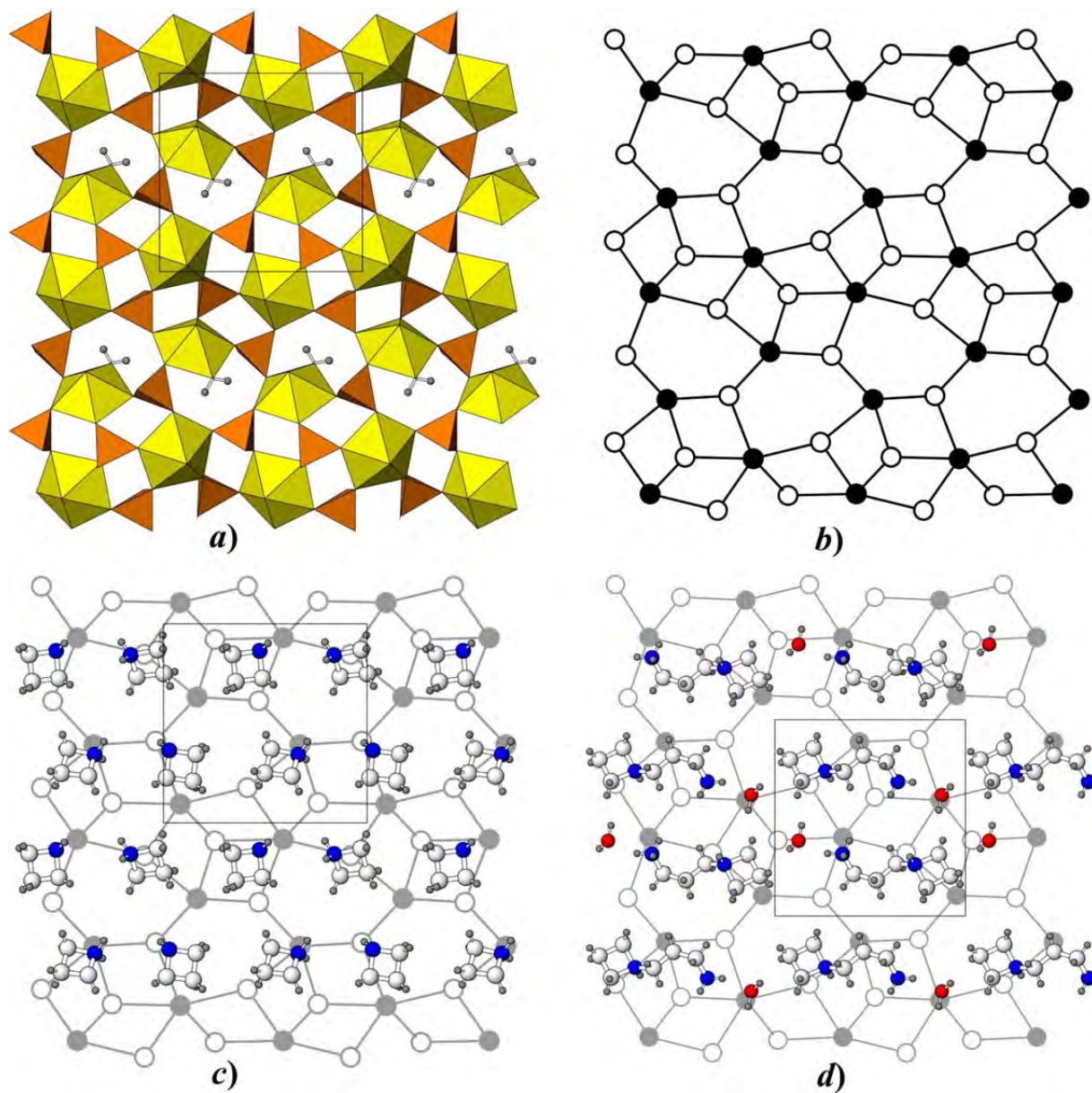


Рисунок 3.24. Уранил-селенатный слой в структурах **115** и **116** (a), его графическое представление (b); расположение межслоевых молекул в структурах **115** (c) и **116** (d) относительно черно-белого графа неорганического слоя. Условные обозначения: полиэдры U = желтый; полиэдры Se = оранжевый; атомы C, N и O = белые, синие и красные, соответственно; атомы H = маленькие серые окружности; черные узлы = атомы U, белые узлы = атомы Se.

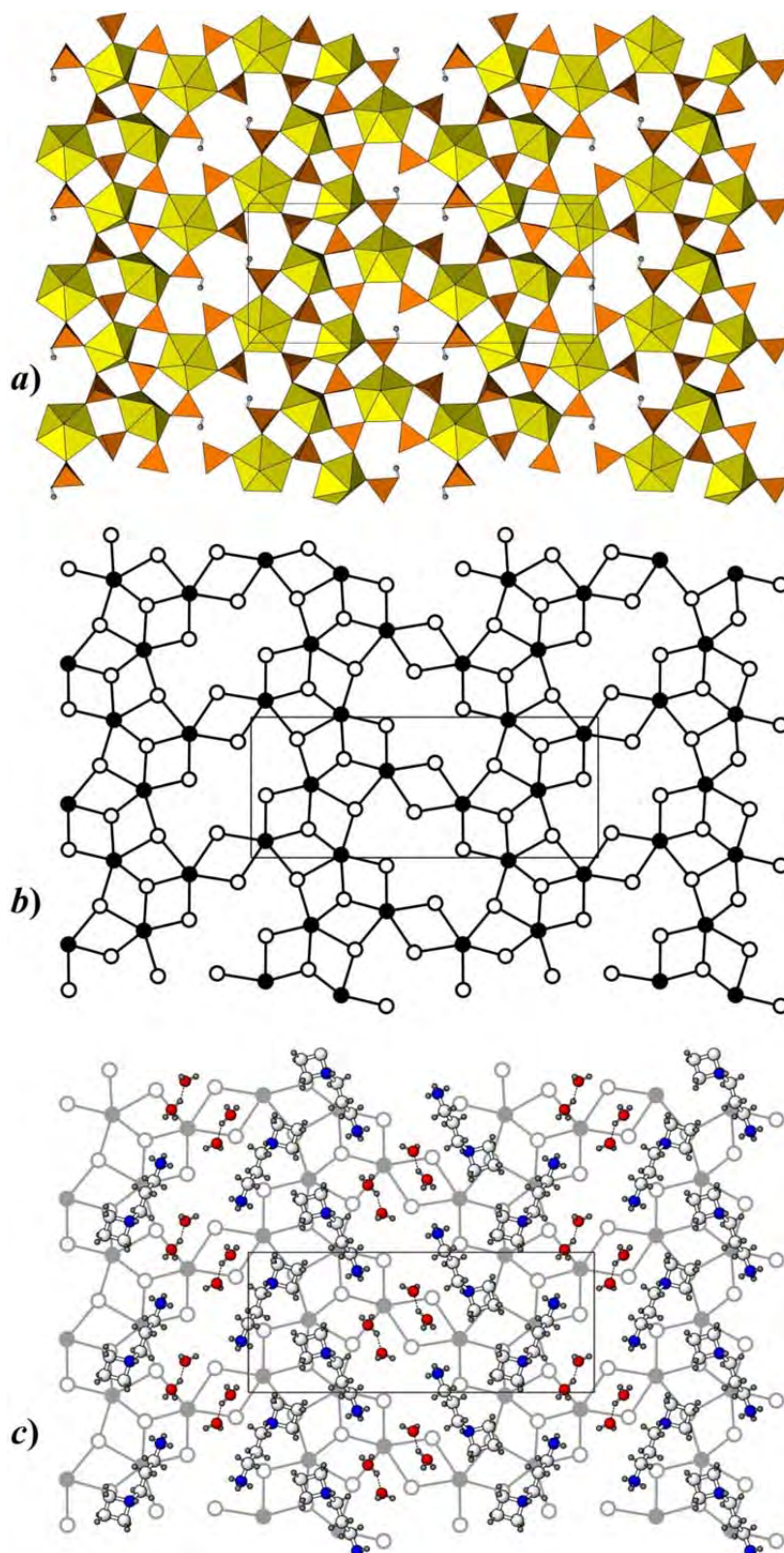


Рисунок 3.25. Уранил-селенатный слой в структуре **117** (a), его графическое представление (b); расположение межслоевых молекул в структуре **117** (c) относительно черно-белого графа неорганического слоя. Условные обозначения: см. Рис. 3.24.

Расположение протонированных молекул азетидина (в **115**) и 1-азетидинпропанамина (в **116** и **117**) регулируется принципом гидрофильных и гидрофобных зон (Krivovichev et al., 2006b, 2009a), который можно сформулировать следующим образом: алифатические фрагменты молекул амина ассоциируют с большими разреженными (6- и 12-членными) циклами графа, тогда как гидрофильные аминогруппы ассоциируют с плотными (4-членными) циклами. Расположение молекул азетидиния в структуре **115** осуществляется в соответствии с этим принципом (Рис. 3.24с), при этом органические молекулы из межслоевого пространства структур **116** и **117** дополняются молекулами H_2O (Рис. 3.24d) и катионами Зунделя (Рис. 3.25с).

Близость параметров элементарных ячеек в структурах **115** и **116**, а также идентичность топологий уранил-селенатных слёв указывает на близкую роль органических молекул в формировании кристаллических структур, даже несмотря на различия в их форме и размерах. Будучи производными азетидина, молекулы 1-азетидинпропанамина наследуют некоторые сходства в своей структуре. Вместе с тем, сеть водородных связей существенно меняется: два центра связывания (атомы N) в двух молекулах образуют по две Н-связи в **115**, в сравнении с двумя атомами N одной молекулы, которые образуют три и одну Н-связи, соответственно, в структуре **116**.

Можно ожидать, что различная геометрия связывания молекул должна приводить к различной архитектуре неорганических слоев, чего, тем не менее, не происходит. Из расположения молекул вдоль оси *b* становится очевидно, что атомы N в структурах **115** и **116** занимают практически идентичные позиции с сохранением расстояния N1 – N2 [4.180(14) и 4.279(8) Å, в **115** и **116** соответственно], тогда как расположение углеводородных фрагментов остается подходящим для ассоциации с 6-членными циклами. Пустоты в органическом слое, оставшиеся после воображаемого изменения азетидин → 1-азетидинпропанамин, заполняются дополнительными молекулами H_2O (Рис. 3.26).

Формирование существенно отличной топологии уранил-сульфатного слоя в структуре **117**, скорее всего, следует из включения более крупных по размеру, чем H_2O , и положительно заряженных молекул $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ в межслоевое пространство, что приводит к «вытягиванию» пропанаминного «хвоста» [N1–N2 = 4.922 (1) Å] и смещению соседних молекул (Рис. 3.25с).

Соединения **116** и **117** следует рассматривать как первые примеры структурно охарактеризованных кристаллических материалов с изолированными дикатионами 1-азетидинопропанамина. Расположение катионов азетидиния (в **115**) и 1-

азетидинопропанамина (в **116** и **117**) между уранил-селенатными и уранил-сульфатными слоями регулируется принципом гидрофильных и гидрофобных зон (Krivovichev et al., 2006b, 2009a). Дополнительные молекулы воды не влияют на топологические изменения и даже помогают ограничить более простую топологию (соединения **115** и **116**), тогда как протонированные катионы Зунделя (соединение **117**) насыщают межслоевое пространство центрами водородных связей и, таким образом, вызывают изменение топологии уранил-сульфатного слоя.

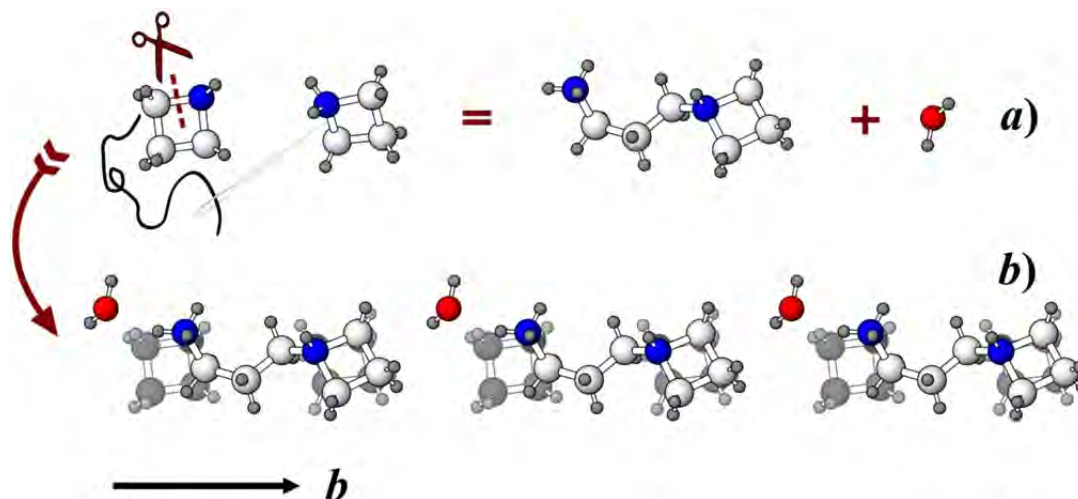


Рисунок 3.26. Схема изменения молекул азетидина (а); суперпозиция молекул азетидина и 1-азетидинопропанамина в структурах **115** и **116**, соответственно (b).

Следует отметить, что аналогичные механизмы взаимодействия органических молекул и U-содержащих слоев, которые следуют принципу гидрофильных и гидрофобных зон, наблюдались ранее в соединениях с различными органическими катионами: метиламином (Kovrugin et al., 2012b), диэтиламином, диэтилентриамин (Gurzhiy et al., 2015a), холин (Tyumentseva et al., 2013) и др.

Так например, кристаллическая структура $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**118**) (Табл. S3.5) основана на слоистых комплексах состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, образованных объединением U- и Se-центрированных полиэдров через мостиковые атомы O, и расположенных параллельно плоскости (100) (Gurzhiy et al., 2012b). Отрицательный заряд U-содержащих слоев компенсируется протонированными молекулами 1-бутиламина и катионами Зунделя $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$, расположенными в межслоевом пространстве. Топология уранил-селенатного слоя в структуре **118** относится к типу *cc2-2:3-10* (Рис. 3.27). Углеводородные фрагменты органических молекул образуют гидрофобную зону, расположенную вдоль оси *b*, в то время как гидрофильные концевые группы NH_3 ассоциируют с катионами Зунделя и

образуют зоны, вытянутые в том же направлении. При сравнении графа неорганического слоя и упаковки органических молекул становится очевидно, что цепочки шестичленных циклов внутри неорганического слоя также вытянуты вдоль оси b , и их положение соответствует расположению гидрофобных зон. В то же время гидрофильные зоны межслоевой упаковки ассоциируют с группами плотных 4-членных циклов.

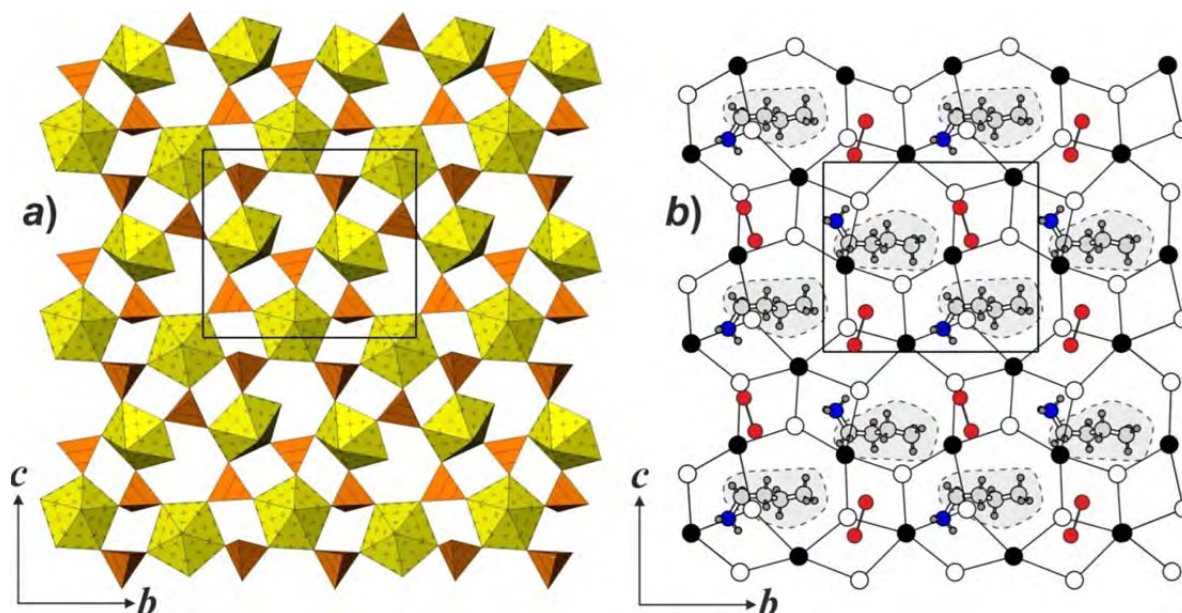


Рисунок 3.27. Уранил-селенатный слой в структуре **118** (а) и граф этого слоя (б), с наложенными на него протонированными молекулами 1-бутиламина (пунктирная линия указывает углеводородные части молекул) и катионы Зунделя (показаны красными кружками). Условные обозначения: см. Рис. 3.24.

Понижение симметрии соединений уранила, вызванное водородными взаимодействиями

Монокристаллы уранил-селената гуанидиния $\text{CH}_6\text{N}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (**119**) и уранил-сульфата метиламмония $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (**120**) были получены из водных растворов методом изотермического испарения при комнатной температуре (Табл. S3.6). Кристаллические структуры **119** и **120** основаны на уранил-селенатных (**119**) или уранил-сульфатных (**120**) слоях состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$, образованных объединением U- и соответствующих T -центрированных координационных полиэдрах через общие атомы O (Gurzhiy et al., 2014c). Заряд неорганического слоя $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ компенсируется органическими катионами, расположенными в межслоевом пространстве, которые

связывают соседние уранил-содержащие слои через систему водородных связей. Такой тип организации структуры является довольно типичным для гибридных органо-неорганических соединений уранила (Krivovichev et al., 2009a, 2009b, 2010, 2011; Gurzhiy et al., 2010). Топология объединения координационных полиэдров U и T относится к типу *cc2-2:3-14*. Данный топологический тип гетерополиэдрических группировок подробно обсуждался в Главе 3.1.

Интересен тот факт, что все соединения топологического типа *cc2-2:3-14*, за исключением соединения $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Kovrugin et al., 2012b), кристаллизуются в тетрагональных или ромбических пространственных группах. Кристаллическая структура **119** является моноклинной, тогда как симметрия тяжелых атомов – U и Se – соответствует пространственной группе $P2_12_12$ (примечательно, что соединение $[(\text{NpO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_4$ (Alcock et al., 1982) имеет аналогичную ромбическую симметрию). Структура **119** была уточнена в пространственной группе $P2_12_12$, но параметры уточнения оказались намного хуже в сравнении с исходной моделью (Табл. S3.6): $R_1 (|F_o| \geq 4\sigma_F) = 10.29$; $R_{\text{int}} = 15.77$; $\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}} = -8.175, 6.268 \text{ e}/\text{\AA}^3$; а также остаются 22 отражения типа $h00$ и $0k0$ с $2n+1$ значениями. Молекулы гуанидиния расположены в межслоевом пространстве и также высоко упорядочены. Ромбическая симметрия нарушается в результате наклона селенатных тетраэдров (Рис. 3.28), что происходит в результате смещения мостиковых атомов O из идеализированного положения в сторону протонированных аминогрупп молекул гуанидиния, с которыми они образуют средние по силе Н-связи.

Другой случай был обнаружен в структуре $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (**120**). Симметрия всей структуры **120** описывается триклинной нецентросимметричной пространственной группой, тогда как положения атомов U и S могут быть уточнены в более высокой моноклинной группе $P2_1$. Атомы кислорода уранильных катионов и немостиковые атомы O сульфатных тетраэдров также высокоупорядочены и соответствуют пространственным группам $P2_1$ and $P2/c$, соответственно. Для сравнения, позиции атомов углерода молекул метиламмония описываются группой симметрии Pm . Кристаллическая структура **120** была уточнена в пространственной группе $P2_1$, и, также как и в случае соединения **119**, было обнаружено значительное ухудшение параметров уточнения в сравнении с исходной триклинной моделью (Табл. S3.6): $R_1 (|F_o| \geq 4\sigma_F) = 9.01$; $R_{\text{int}} = 12.96$; $\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}} = -10.580, 12.759 \text{ e}/\text{\AA}^3$; присутствие 23 рефлексов $0k0$ с $2n+1$ значениями. Понижение симметрии от моноклинной до триклинной определяется взаимным смещением мостиковых атомов O и атомов N органических молекул по

направлению друг к другу из-за образования слабых водородных связей (Рис. 3.29). Стоит отметить, что соединение **120** изоструктурно недавно описанному селенату уранила $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Kovrugin et al., 2012b), который был уточнен в пространственной группе $P2_1$.

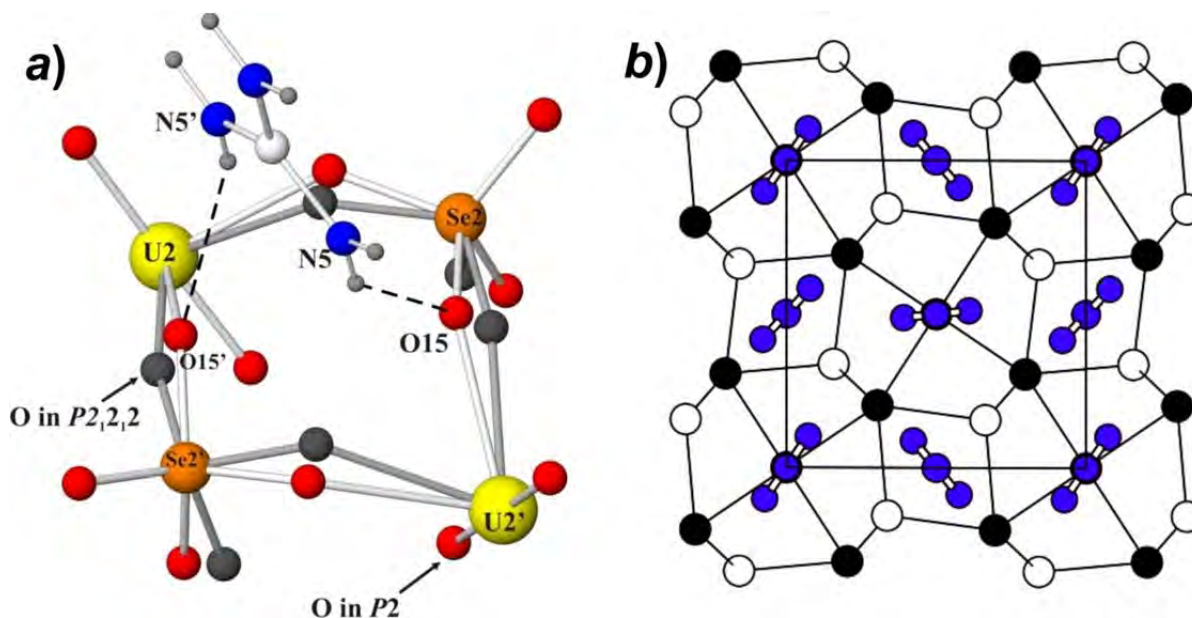


Рисунок 3.28. Схема смещения селенатных тетраэдров в результате водородного взаимодействия с молекулами гуанидиния в структуре **119** (а), и наложение катионов гуанидиния на черно-белый граф неорганического слоя (б). Условные обозначения: атомы U = желтый; атомы Se = оранжевый; атомы O = красный; атомы N = синий; атомы C = белый; атомы H = маленькие серые окружности; Н-связи = пунктирные линии; флажки «O in $P2$ » и «O in $P2_12_12$ » указывают положения атомов кислорода при уточнении структуры в пространственных группах $P2$ и $P2_12_12$, соответственно.

Максимальной слоевой группой симметрии двумерных комплексов $[(\text{AO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ ($A = \text{U}, \text{Np}$; $T = \text{S}, \text{Se}, \text{Mo}$) в оксосолях актининов является $p-42_1m$. Кристаллические структуры **119** и **120** показывают, что даже слабые взаимодействия водородных связей между атомами O неорганических уранил-содержащих структурных комплексов и концевыми аминогруппами органических катионов могут иметь существенное влияние на симметрию всей структуры. Несмотря на то, что в данном конкретном случае топология структуры не контролируется органическими молекулами, взаимодействия между органическими комплексами и неорганическими слоями приводят к значительному понижению симметрии, чего не наблюдалось в чисто неорганических материалах с аналогичной топологией слоёв.

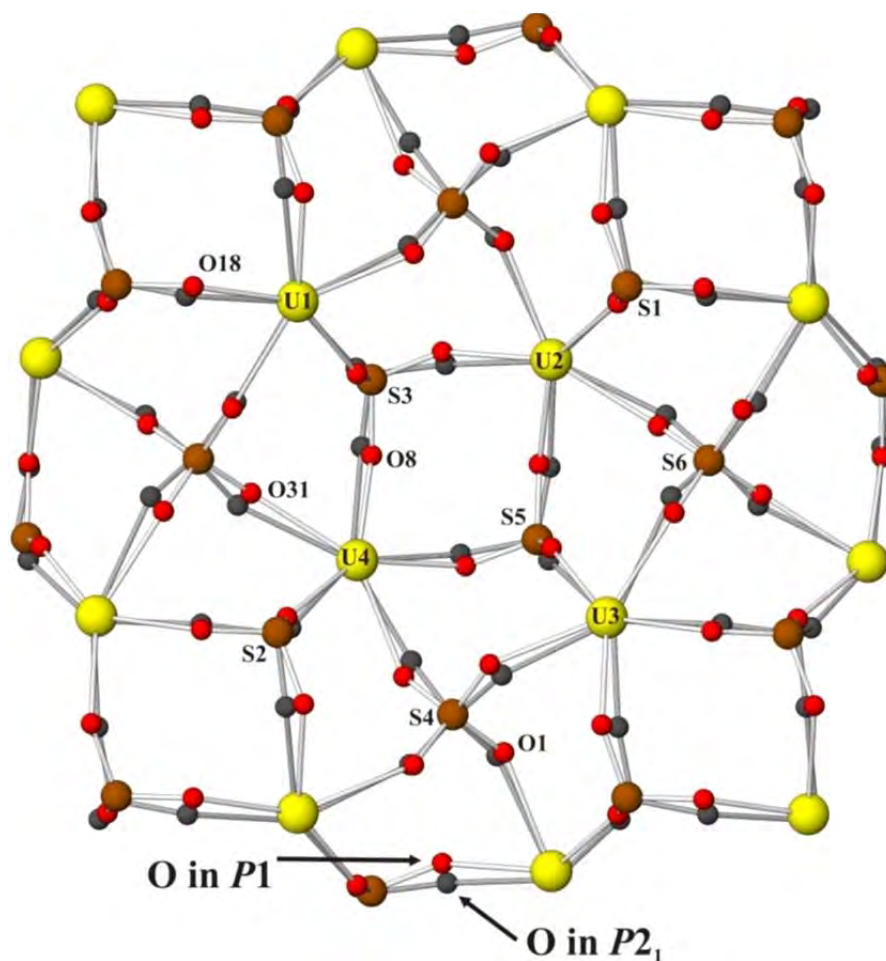


Рисунок 3.29. Наложение уранил-сульфатных слоев, уточненных в пространственных группах $P1$ (атомы O = красный) и $P2_1$ (атомы O = тёмно-серый) в структуре **120**. Условные обозначения: см. Рис. 3.28; атомы S = оранжевый.

Сложные органические катионы для сложных топологий в соединениях уранила

Уникальное разнообразие соединений сульфатов и селенатов уранила можно объяснить высокой топологической и структурной приспособляемостью уранил-содержащих структурных единиц к заряду и форме органических и / или неорганических комплексов, которые компенсируют отрицательный заряд комплексов уранила. Из-за небольших энергетических различий между различными топологиями с одинаковым общим составом, уранил-содержащие структурные единицы могут адаптироваться к конкретному темплату посредством топологических и геометрических изменений, демонстрируя, таким образом, значительную структурную гибкость. В этой связи

возникает интересная задача: как сложность конкретной топологической структуры связана с формой и сложностью темплатирующих ионов.

Монокристаллы двух новых сульфатов уранила и двух новых селенатов уранила с протонированными молекулами циклена и 3-аминотропана, $((C_8H_{24}N_4)[(UO_2)_3(SO_4)_5](H_2O)_3$ (**121**), $(C_8H_{24}N_4)(H_5O_2)(H_3O)[(UO_2)_4(SeO_4)_7(H_2O)](H_2O)_{6.6}$ (**122**), $(C_8H_{18}N_2)(H_5O_2)(H_3O)[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)](H_2O)_{0.5}$ (**123**), and $(C_8H_{18}N_2)(H_5O_2)(H_3O)[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)](H_2O)_2$ (**124**) были получены методом изотермического испарения из водных растворов при комнатной температуре (Gurzhiy et al., 2018b). В обеих сериях синтетических экспериментов все реактивы были взяты в одинаковых молярных соотношениях. Желтовато-зеленые уплощённые кристаллы **121** образовались через несколько дней; кристаллы **122** образовались через три недели; кристаллы **123** и **124** образовались спустя почти два месяца. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур **121–124** приведены в таблице S3.6.

Координационные полиэдры U и S в структуре **121** полимеризуются с образованием двумерных уранил-сульфатных анионных слоев $[(UO_2)_3(SO_4)_5]^{4-}$ (Рис. 3.30), ориентированных параллельно (010). Один протонированный катион циклена $[C_8H_{24}N_4]^{4+}$ вместе с тремя дополнительными молекулами воды располагаются между слоистыми комплексами, компенсируя их отрицательный заряд и обеспечивая их связь в трехмерную структуру. Топология уранил-сульфатных слоев в структуре **121** относится к типу $cc2-3:5-1$. Граф построен из 6- и 4-членных циклов. Расположение 6-членных циклов соответствует плотнейшей упаковке шаров, где каждый 6-членный цикл имеет шесть соседей внутри слоя, а пространство между 6-членными циклами заполнено 4-членными циклами, связанными через общие ребра. Этот топологический тип довольно редкий и был отмечен в структурах всего лишь некоторых как чистых неорганических, так и органически темплатированных соединений актинидов с различными тетраэдрическими оксианионами: $[C_3H_{12}N_2](H_3O)_2[(UO_2)_3(MoO_4)_5]$ (Halasyamani et al., 1999), $Na_6[(Np^{5+}O_2)_2(Np^{6+}O_2)(MoO_4)_5](H_2O)_{13}$ (Grigor'ev et al., 2003), $\alpha-Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ (Krivovichev and Kahlenberg, 2004), $M_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ ($M = Co, Zn$) (Krivovichev and Kahlenberg, 2005c). Все тетраэдры (TO_4) ($T = S, Se, Mo$) в этих структурах трехсвязны, что приводит к появлению различных геометрических изомеров. Интересно, что слои в селенатных, молибдатных и сульфатных соединениях соответствуют разным геометрическим изомерам (Gurzhiy et al., 2018b).

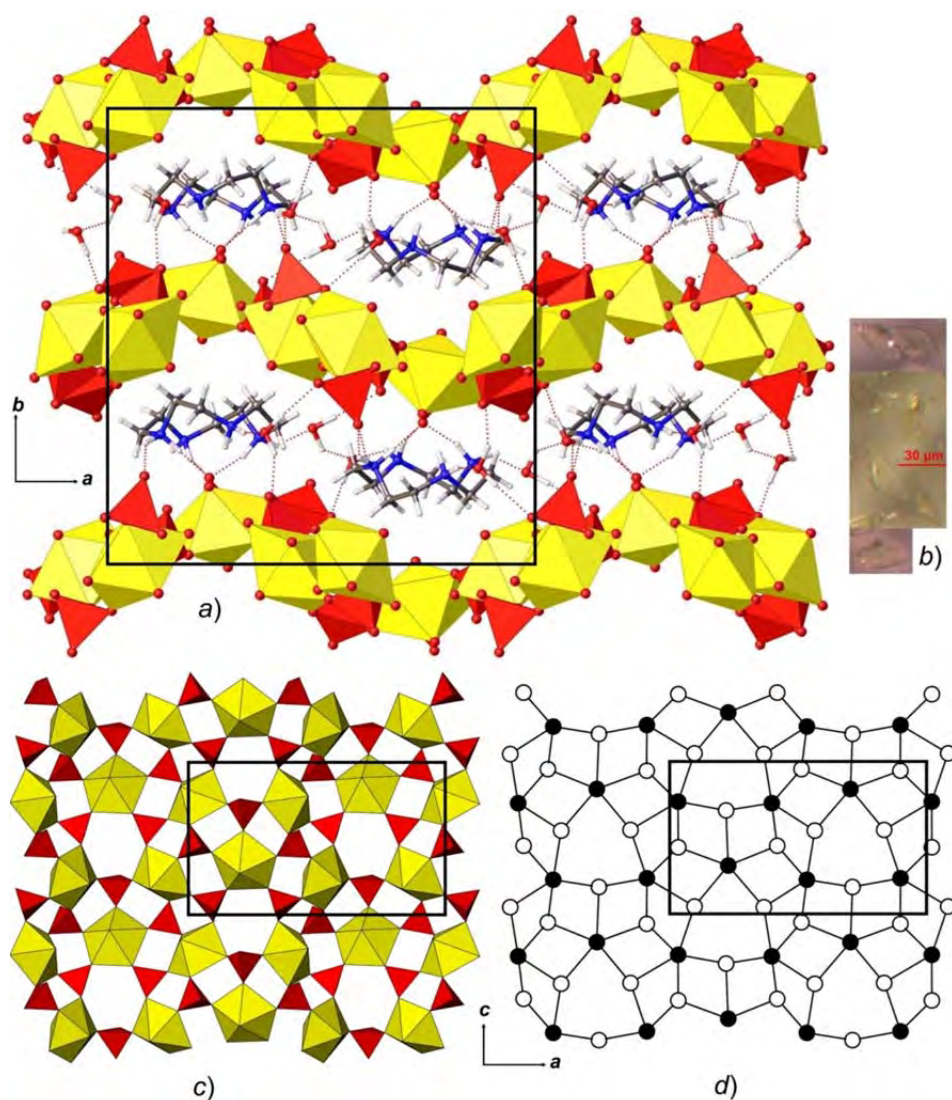


Рисунок 3.30. Кристаллическая структура в проекции вдоль оси c и кристаллы соединения **121** (a, b); уранил-сульфатный слой в структуре **121** (c) и его графическое представление (d). Условные обозначения: полиэдры U = желтый; полиэдры S = оранжевый; атомы C, N и O = серого, синего и красного цветов, соответственно; атомы H = маленькие серые окружности; черные узлы = атомы U, белые узлы = атомы S.

Объединение координационных полиэдров U и Se в структуре **122** приводит к образованию слоёв состава $[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ (Рис. 3.31), ориентированных параллельно (100). Между уранил-селенатными слоями расположены одна протонированная молекула циклена, катионы гидроксония и Зунделя, а также частично заселённые молекулы H_2O . Топология слоя $[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ в структуре **122** относится к типу $cc2-4:7-3$, новому для структурной химии неорганических оксосолей. Топология состоит из сложных цепочек... $-6-8-4-8-6-4-6-\dots$ членных циклов: если 6- и

4-членные циклы и их комбинации весьма обычны для вершинно-связных структур, то сочетание 4- и 8-членных циклов очень редкое.

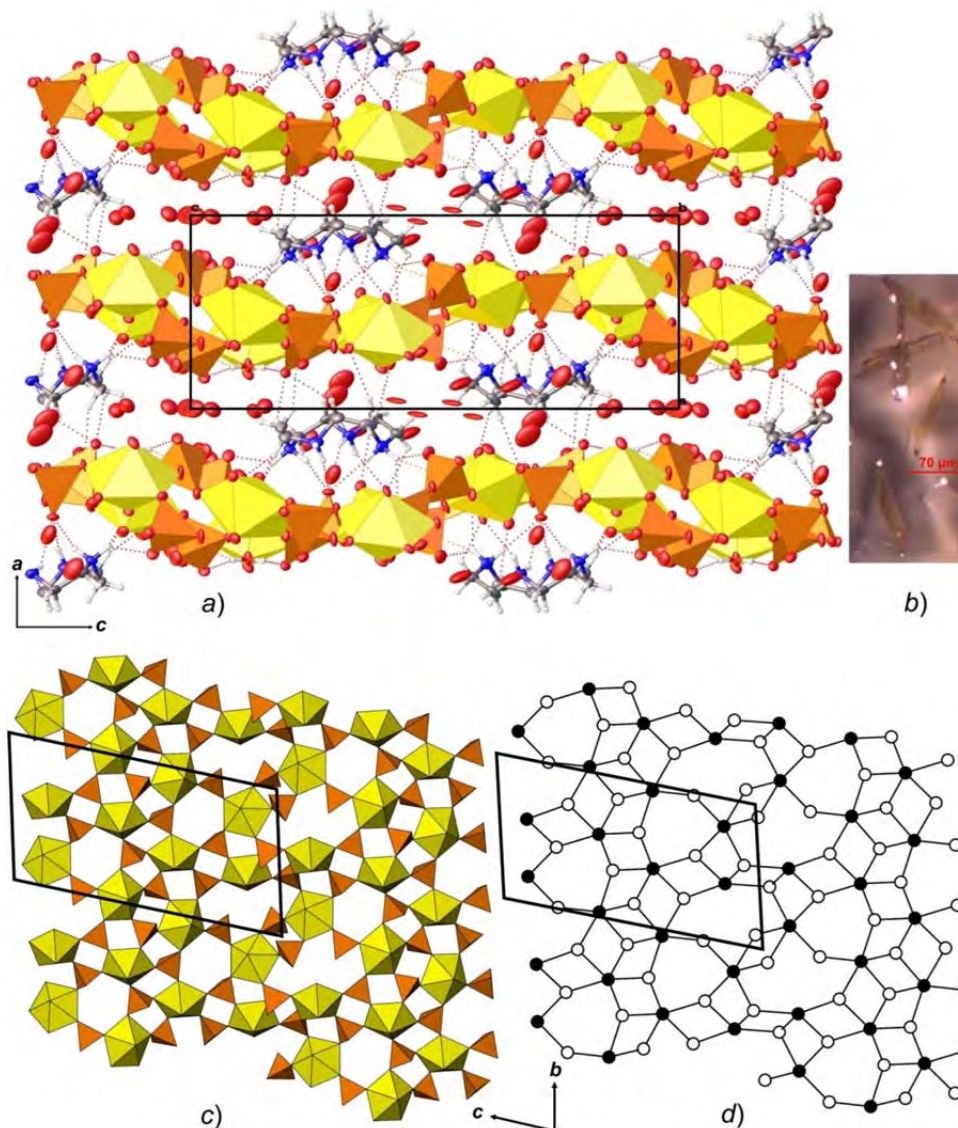


Рисунок 3.31. Кристаллическая структура в проекции вдоль оси b и кристаллы соединения **122** (а, б); уранил-селенатный слой в структуре **122** (с) и его графическое представление (д). Условные обозначения: см. Рис. 3.30.

Соединения **123** и **124** являются изоструктурными с небольшим увеличением всех параметров элементарной ячейки из-за замещения сульфатных оксоанионов более крупными селенатными группами. Объединение координационных полиэдров U и T приводит к образованию слоев состава $[(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)]^{4+}$ (Рис. 3.32), ориентированных параллельно (010) . Отрицательный заряд слоев в структурах **123** и **124** компенсируется протонированными молекулами 3-аминотропана, катионами гидроксония и Зунделя, расположенными в межслоевом пространстве наряду с дополнительными молекулами H_2O . Слоистые комплексы в структурах **123** и **124** принадлежат к одному и тому же

топологическому типу $cc2-3:5-5$, который также нов для неорганических и органически-темплатированных оксосолей. Топология слоёв весьма необычна из-за наличия 8-членных циклов неправильной формы в виде «запятой».

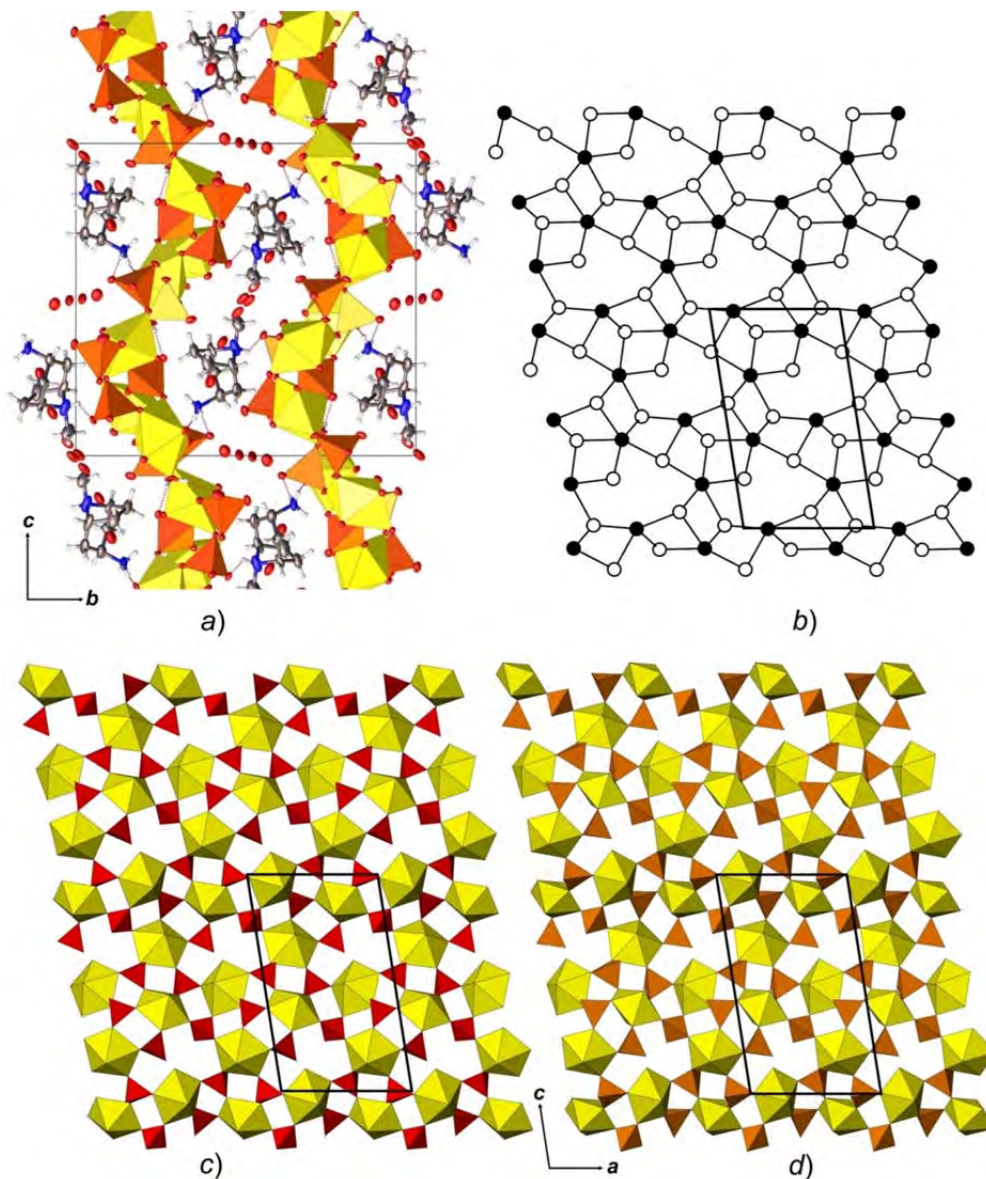


Рисунок 3.32. Кристаллическая структура **124** в проекции вдоль оси a (а); уранил-сульфатный (с) и уранил-селенатный (d) слои в структурах **123** и **124**, соответственно, и их графическое представление (b). Условные обозначения: см. Рис. 3.30.

Следует отметить, что, за исключением структуры **121**, где позиции всех атомов полностью заселены, позиции атомов O в межслоевых пространствах структур **122–124** сильно разупорядочены с различными факторами заселённости позиций. Интересно, что положения протонированных молекул гидроксония и Зунделя менее разупорядочены, а положения органических молекул вообще не разупорядочены, что, по всей видимости, реализуется из-за их вовлечения в систему прочных водородных связей. Также стоит

отметить, что появление комплексов $(\text{H}_3\text{O})^+$ и $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ характерно для соединений уранила, кристаллизующихся в сильноокислых условиях и на последних стадиях кристаллизации (Gurzhiy et al., 2017a). Это наблюдение объясняет отсутствие ионов гидроксония в структуре **121**, поскольку кристаллы данной фазы появились в растворе намного раньше других.

Параметры сложности для двумерных комплексов уранила в структурах **121–124** приведены в таблице 3.14. Расчет производился в несколько этапов. Во-первых, структурная сложность комплекса была проанализирована с учетом его реальной слоевой группы симметрии (LG). Во-вторых, рассчитана топологическая сложность (по максимальной слоевой группе симметрии). Следует учитывать, что позиции всех атомов (включая H) определены только для соединения **121**.

Таблица 3.14. Параметры структурной сложности на основе количества информации в соединениях **122–124**.

Соединение	Структурная сложность U-содержащих слоёв			Топологическая сложность U-содержащих слоёв			Структурная сложность для всей структуры		
	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$
121	68	5.087	345.948	68	3.592	244.231	316	6.304	1991.995
122	100	5.644	564.386	100	5.644	564.386	202	6.658	1344.959
123	74	5.209	385.499	74	5.209	385.499	280	6.129	1716.199
124	74	5.209	385.499	74	5.209	385.499	284	6.150	1746.528

Таким образом, структурная информация для слоя в структуре **121** превышает топологическую информацию примерно в 1.4 раза, а структурная симметрия слоев в структурах **122–124** равна их топологической симметрии (Рис. 3.33) с учетом наблюдаемой вариации изомеров. Интересно, что наиболее распространенными топологическими типами слоев в сульфатах и селенатах уранила (Krivovichev, 2008; Krivovichev et al., 2009a) являются типы $cc2-2:3-4$ и $cc2-2:3-10$ (Рис. 3.34). Их идеализированные слоевые группы описываются одной и той же группой симметрии $p2_1$ и неизменно равны их реальной структурной симметрии. Параметры сложности для этих слоёв: $I_G = 4.585$ бит/атом и $I_{G,total} = 220.080$ бит/ячейку. Следовательно, структурные сложности уранил-содержащих слоев в структурах **122–124** выше, чем те, которые наиболее часто наблюдаются в сульфатах и селенатах уранила. Вместе с тем,

топологическая сложность слоя **121** меньше топологической сложности слоев, показанных на рисунке 3.34.

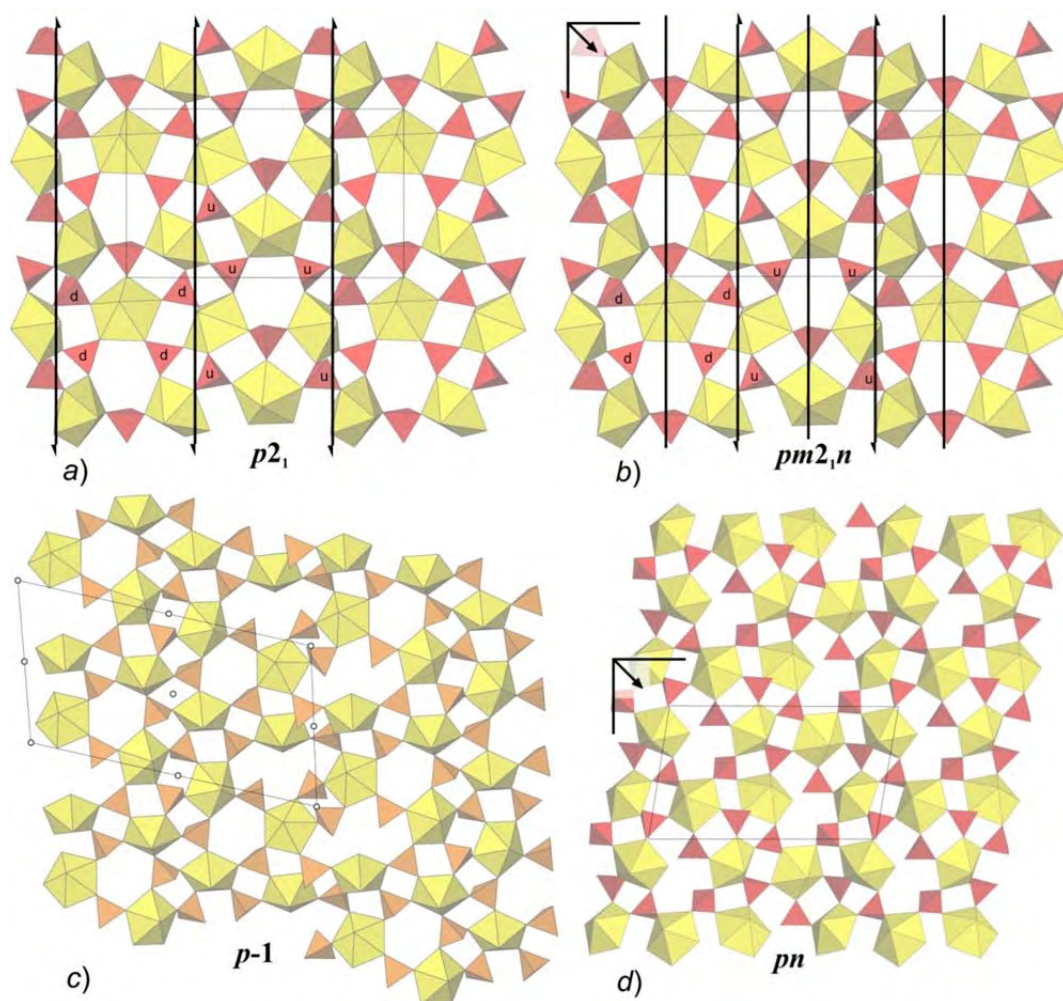


Рисунок 3.33. Симметрия уранил-содержащих слоистых комплексов в структурах **121** (a), **122** (c), и **124** (d) и максимальная слоевая группа симметрии $pm2_1n$ (b) для топологического типа $cc2-3:5-1$. Условные обозначения: см. Рис. 3.30.

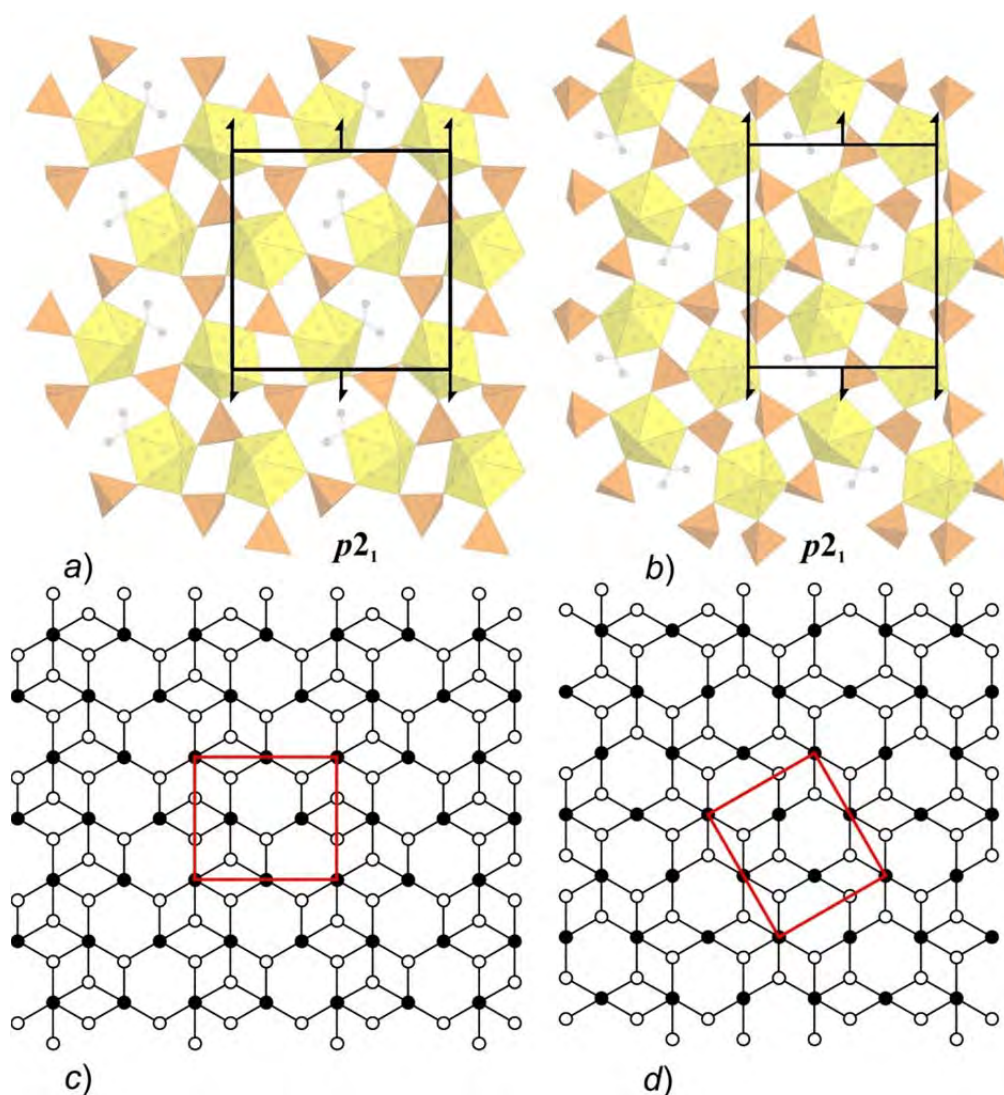


Рисунок 3.34. Слоевые группы симметрии для уранил-содержащих слоёв топологических типов $cc2-2:3-4$ (a) и $cc2-2:3-10$ (b), и соответствующие им идеализированные графы (c и d). Условные обозначения: см. Рис. 3.30.

Эволюция топологической сложности в селенатах уранила с этиламинол под действием дегидратации

Высокая растворимость и способность образовывать монокристаллы хорошего размера и качества позволяют рассматривать уранил-селенитные и селенатные системы как модель для исследования природных и технологических процессов с участием уранил-содержащих соединений. В целом, определённый химический состав кристаллической фазы соответствует одному синтетическому эксперименту, но иногда синтетические системы демонстрируют более широкое разнообразие. Таким образом, следующий случай можно считать во многом уникальным.

Монокристаллы четырех новых уранил-селенатных и селенит-селенатных оксосолей с протонированными молекулами этиламина, $(C_2H_8N)_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)$ (**125**), $(C_2H_8N)_3[(UO_2)(SeO_4)_2(HSeO_4)]$ (**126**), $(C_2H_8N)[(UO_2)(SeO_4)(HSeO_3)]$ (**127**), и $(C_2H_8N)(H_3O)[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]$ (**128**) были получены методом изотермического испарения из водного раствора в рамках единственного синтетического эксперимента (Gurzhiy et al., 2017a). Кристаллографические данные и параметры уточнения структур **125–128** приведены в таблице S3.7.

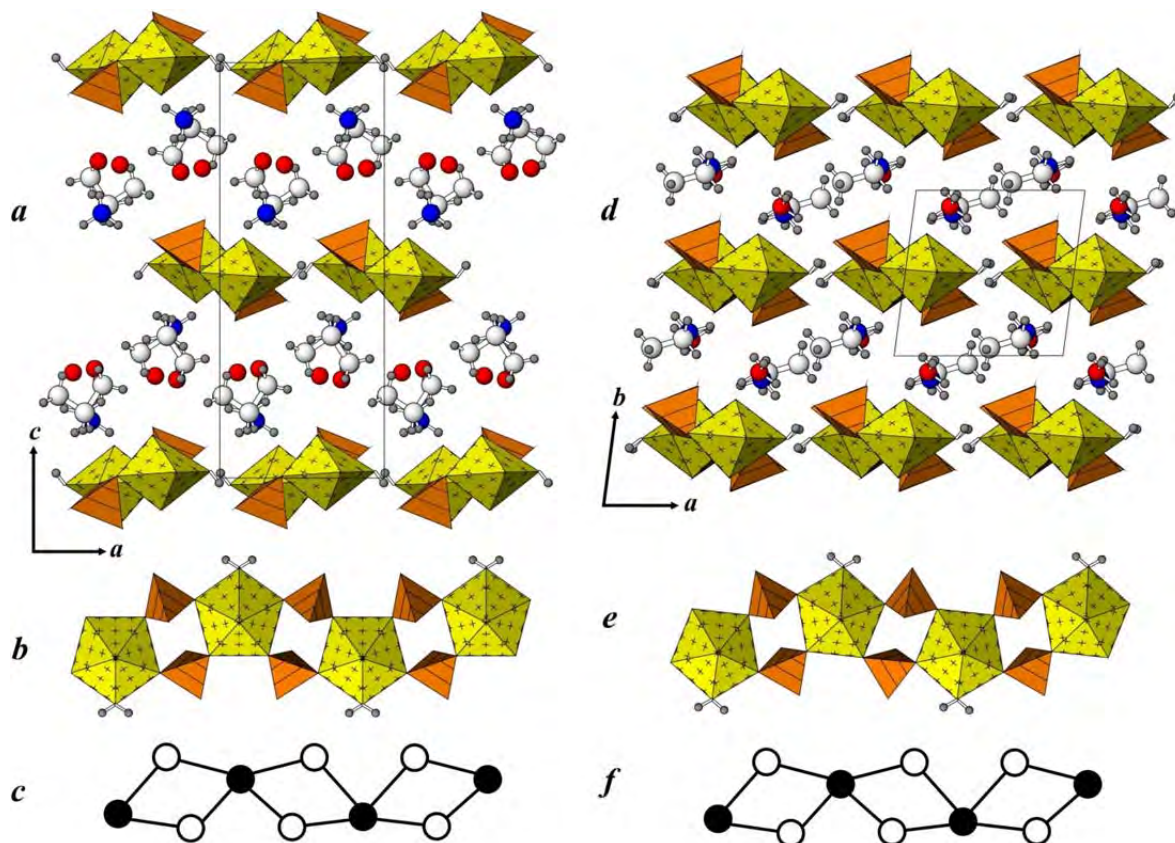


Рисунок 3.35. Кристаллическая структура **125** в проекции вдоль оси b (a), цепочка состава $[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ в кристаллической структуре **125** (b) и ее графическое представление (c); кристаллическая структура **128** в проекции вдоль оси c (d), уранил-селенатная цепочка в кристаллической структуре **128** (e) и ее графическое представление (f); Условные обозначения: см. Рис. 3.30.

Координационные полиэдры U и Se в структуре **125** полимеризуются посредством общих атомов O с образованием одномерных уранил-селенатных анионных цепочек состава $[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ (Рис. 3.35), вытянутых вдоль оси b . Цепочки уложены в псевдослоистые комплексы, ориентированные параллельно плоскости (001) за счет образования H-связей между молекулами H_2O , координирующими Ur , и концевыми

атомами O5 селенатных тетраэдров из соседних цепочек. Один протонированный катион этиламина $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}]^+$ и одна молекула H_2O расположены между псевдослоями и обеспечивают их связь в трехмерную постройку. Топология уранил-селенатных цепочек в структурах **125** и **128** (Рис. 3.35с, f) относится к типу $cc1-1:2-1$ (граф представляет собой бесконечную цепочку из 4-членных циклов, связанных через общие вершины). Данный топологический тип является одной из простейших и наиболее распространенных топологий цепочек в соединениях уранила с тетраэдрами $[\text{TO}_4]^{n-}$ ($T = \text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$). Примеры см. в главе 3.1.

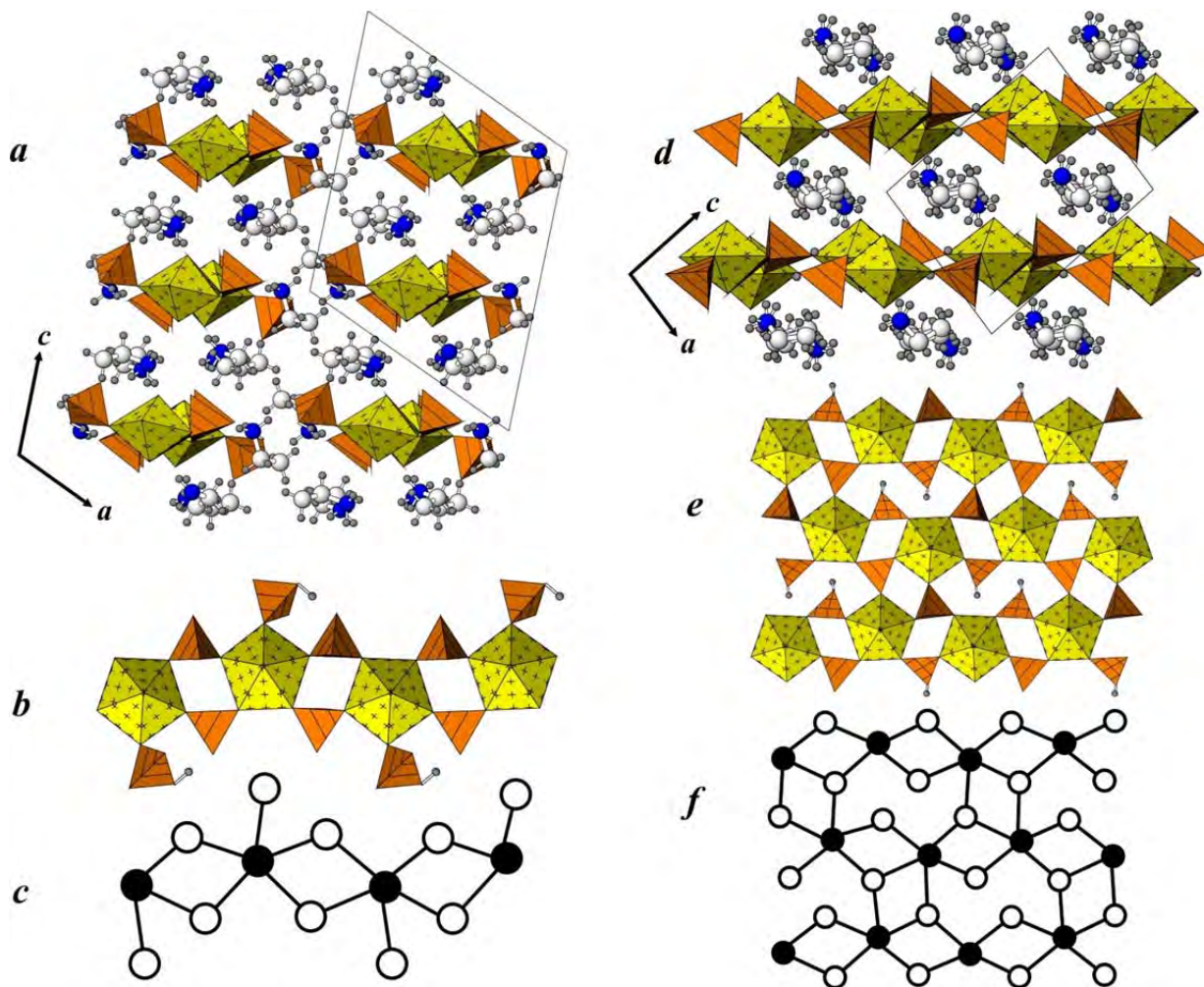


Рисунок 3.36. Кристаллические структуры **126** (a) и **127** (d) в проекции вдоль оси *b*; уранил-селенатная цепочка в структуре **126** (b) и слой в структуре **127** (e), а также их графические представления (c) и (f), соответственно. Условные обозначения: см. Рис. 3.30; полиэдры Se^{6+} = разлинованы, полиэдры Se^{4+} = сетчатые.

Объединение координационных полиэдров U и Se в структуре **126** приводит к образованию цепочек состава $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)]^{3-}$ (Рис. 3.36b), организованных в псевдослои (как в **125**). ориентированные параллельно плоскости (-102) . Однако в

кристаллической структуре **126** нет прямой водородной связи между соседними цепочками. Наличие монодентатных тетраэдров сдвигает цепочки друг относительно друга, создавая большие промежутки между ними, которые заполняются протонированными молекулами этиламина. Что в свою очередь обеспечивает связь между соседними цепочками через систему $O \cdots H - N - H \cdots O$ водородных взаимодействий. Две дополнительные молекулы этиламина расположены между псевдослоистыми комплексами. Топология цепочки $[(UO_2)(SeO_4)_2(HSeO_4)]^{3-}$ в структуре **126** относится к типу $cc1-1:3-2$, граф которой можно описать как цепочку из вершинно-связных четырехчленных циклов (как топология в **125**) с дополнительными ветвями, представленными монодентатными белыми вершинами, исходящими из чёрных вершин. Этот топологический тип довольно редко встречается в соединениях уранила. Например, ранее был отмечен в структуре $(C_6H_{21}N_4)[(UO_2)(SeO_4)_2(HSeO_4)]$ (Ling et al., 2009).

Кристаллическая структура **127** основана на слоях состава $[(UO_2)(SeO_4)(HSeO_3)]^-$ (Рис. 3.36е), ориентированных параллельно (10-1). Отрицательный заряд слоев компенсируется протонированными молекулами этиламина, расположенными в межслоевом пространстве. Топология слоев в структуре **127** относится к типу $cc2-1:2-4$ (Рис. 3.36f), одной из наиболее распространённых среди слоистых соединений уранила. Топология слоёв состоит из плотных 4-членных циклов и довольно крупных, разреженных 8-членных циклов. Следует отметить, что почти все уранил-содержащие слои с селеном данной топологии содержат протонированные группы $[HSeO_3]^-$ или $[HSeO_4]^-$, тогда как молибдаты и хроматы уранила таковых не содержат: например, $(C_4H_{12}N_2)_{0.5}[(UO_2)(HSeO_3)(SeO_3)]$ (Almond and Albrecht-Schmitt, 2003), $(C_9H_{24}N_2)[(UO_2)(SeO_4)(SeO_2OH)](NO_3)$ (Gurzhiy et al., 2010), $[C_5H_{14}N_2][(UO_2)(MoO_4)_2](H_2O)$ (Halasyamani et al., 1999), $[C_2H_{10}N_2][(UO_2)(MoO_4)_2]$ (Krivovichev and Burns, 2003f) и $Tl_2[(UO_2)(TO_4)_2]$ ($T = Cr, Mo$) (Krivovichev et al., 2005c).

Конденсация пентагональных дипирамид $[UO_6(H_2O)]^{6-}$ и тетраэдров $[SeO_4]^{2-}$ в структуре **128** приводит к образованию бесконечных цепочек (Рис. 3.35е), вытянутых вдоль оси c . Уранил-селенатные цепочки образуют псевдослоистую структуру за счет образования водородных связей между молекулой H_2O , координирующей уранил-ион, и концевыми атомами O селенатных тетраэдров из соседних цепочек. Псевдослоистые комплексы располагаются параллельно (010). Отрицательный заряд уранил-селенатных цепочек компенсируется молекулами этиламмония и гидроксония, расположенными между псевдослоями. Толщина межслоевого пространства составляет около 4 Å, рассчитанная как расстояние между концевыми атомами O соседних слоев.

Параметры сложности для одно- и двумерных комплексов уранила в структурах **125–128** приведены в таблице 3.15. Расчет производился в несколько этапов. Во-первых, была проанализирована структурная сложность U-содержащих комплексов с учетом симметрии их реальной слоевой группы (LG). Во-вторых, вычислялась топологическая сложность (в соответствии с максимальной симметрией LG). Рисунок 3.37а показывает реальную симметрию LG ($p2_1/m$) уранил-селенатных цепочек в структуре **125**. Для расчета параметров топологической сложности необходимо учитывать максимальную симметрию цепочек. Такую идеальную симметрию ($pbmm$, Рис. 3.37b) можно получить, если два несвязных атома O селенатных тетраэдров сориентировать друг над другом в направлении c , так чтобы плоскость зеркального отражения проходила бы через экваториальные плоскости дипирамид уранила. Таким образом, $pbmm$ будет являться максимальной слоевой группой симметрии для всех цепочек состава $[(UO_2)(T^{6+}O_4)_2(H_2O)]^{2-}$, топология которых относится к типу $cc1-1:2-1$, тогда как структурная симметрия может существенно варьировать. Например, на рисунке 3.37с показана реальная слоевая симметрия ($p-1$) уранил-селенатной цепочки в структуре **128** того же топологического типа.

Таблица 3.15. Параметры структурной сложности на основе количества информации в соединениях **125–128**.

Соединение	Структурная сложность U-Se комплексов			Топологическая сложность U-Se комплексов			Структурная сложность для всей структуры		
	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$
125	32	3.571	114.286	32	2.875	92.000	184	4.611	848.335
126	38	4.248	161.421	38	3.616	137.421	208	5.700	1185.691
127	52	3.701	192.423	52	3.701	192.423	96	4.585	440.156
128	32	4.000	128.000	32	2.875	92.000	62	4.954	307.160

Структурная (реальная) симметрия цепочки в структуре **126** описывается слоевой группой $p2_1$ (Рис. 3.38). Но есть два варианта для идеализированной симметрии. Центросимметричная группа $p2_1/m$ требует небольшого разворота односвязных тетраэдров ($HSeO_4$) так, чтобы группа OH попала в плоскость зеркального отражения. Нецентросимметричный вариант слоевой группы $pbm2$ требует дополнительных изменений: разворот всех тетраэдров в одну сторону от горизонтальной плоскости цепи. Такие развороты не повлияют ни на топологию цепочки, ни на образование другого

топологического изомера. Характерной особенностью является то, что топологическая сложность в обоих идеализированных случаях будет одинакова. Анализ симметрии уранил-селенит-селенатного слоя в структуре **128** (Рис. 3.39) показывает, что в данном случае структурная симметрия $p2_1/a$ равна топологической симметрии слоя, поэтому в кристаллах **128** реализуется максимальная симметрия структуры. Вращение трехсвязных селенатных тетраэдров или замена селенитных групп на селенатные может повысить симметрию, но такое изменение приведёт к появлению другого топологического изомера, что является не совсем корректным.

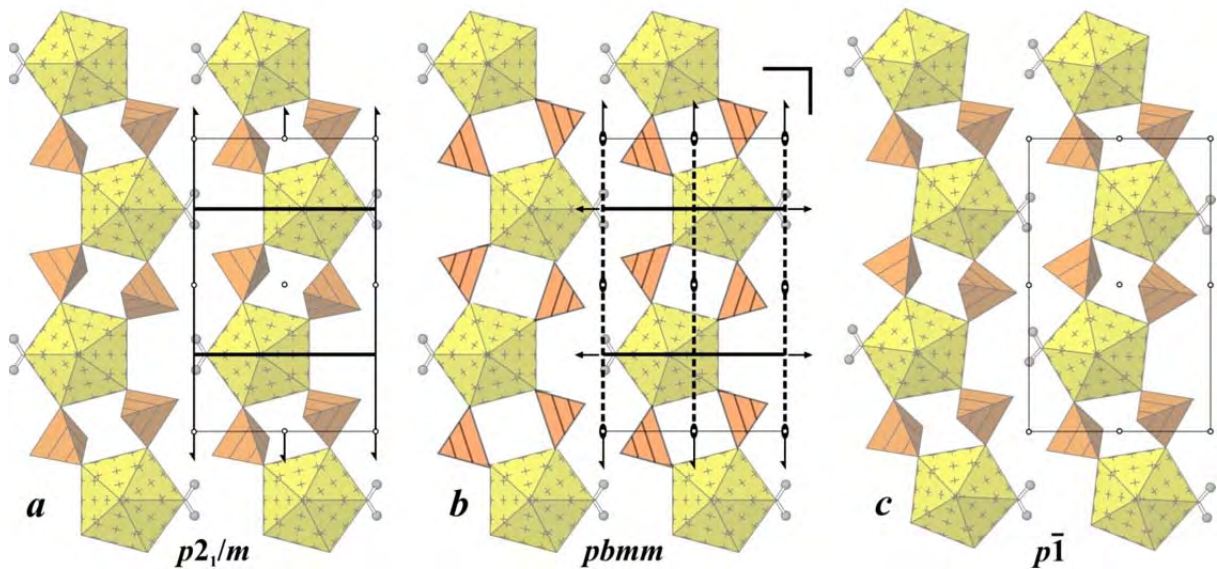


Рисунок 3.37. Слоевые группы симметрии уранил-селенатных цепочек в структурах **125** (а) и **128** (с), а также максимальная слоевая группа $pbmm$ (b) для данного топологического типа.

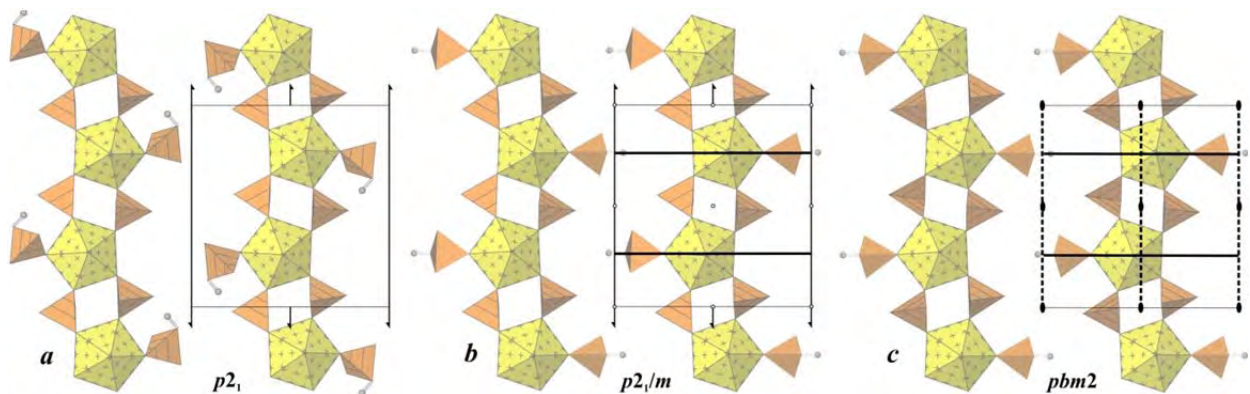


Рисунок 3.38. Слоевые группы симметрии уранил-селенатных цепочек в структуре **126** (а) и два варианта идеализированной симметрии: центросимметричный (b) и нецентросимметричный (с).

Топологическое сходство уранил-селенатных структурных комплексов с учетом близости химического состава, а также наряду с расчетами сложности позволяет предположить две ветви эволюции кристаллических структур соединений, образовавшихся в водной системе нитрата уранила – селеновой кислоты – этиламина, обусловленные дегидратацией (Рис. 3.40). Как было недавно показано (Kovrugin et al., 2012b; Gurzhiy et al., 2015c), уменьшение содержания H_2O в структуре увеличивает размерность структурной единицы. Следовательно, первая эволюционная ветвь **125** → **126** → **127** может рассматриваться как переход от цепочки в **125** к более сложной цепочке в **126** с выходом молекулы H_2O и последующим замещением на гидрогиселенатную группу. Второй этап в этой ветви – слияние цепочек **126** в слоистую структуру **127** путем замены тетраэдров ($HSeO_4$) на группы ($HSeO_3$).

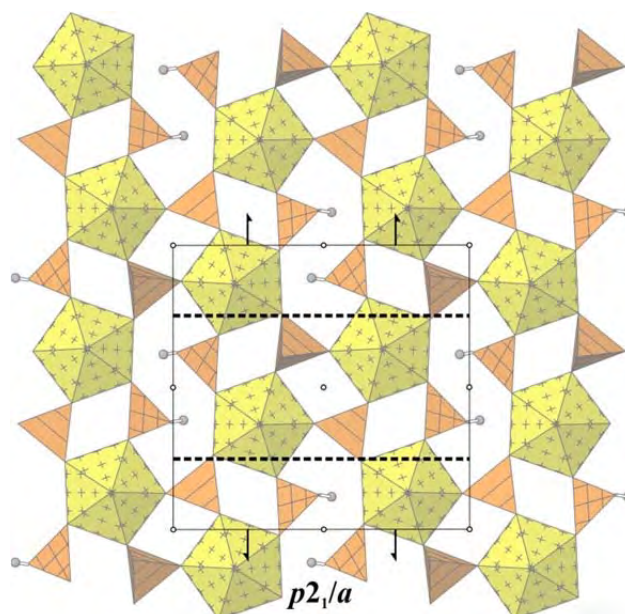


Рисунок 3.39. Симметрия уранил-селенат-селенитного слоя в структуре **127**.

Другая ветвь эволюции носит «структурный» характер, так как она связывает топологически идентичные соединения **125** и **128**, а переход между фазами сопровождается заменой межслоевых молекул H_2O протонированными ионами гидроксония (H_3O^+) и удалением одной протонированной молекулы этиламмония. Вхождение протонированных комплексов H_2O , таких как гидроксоний или катионы Зунделя, в кристаллические структуры соединений уранила хорошо известно (Gurzhiy et al., 2015a, 2016a; Krivovichev et al., 2006a) и обычно происходит на последней стадии процесса кристаллизации. Это делает направление перехода **125** → **128** довольно очевидным и определяет соединение **125**, как стартовую фазу для обеих ветвей эволюции, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

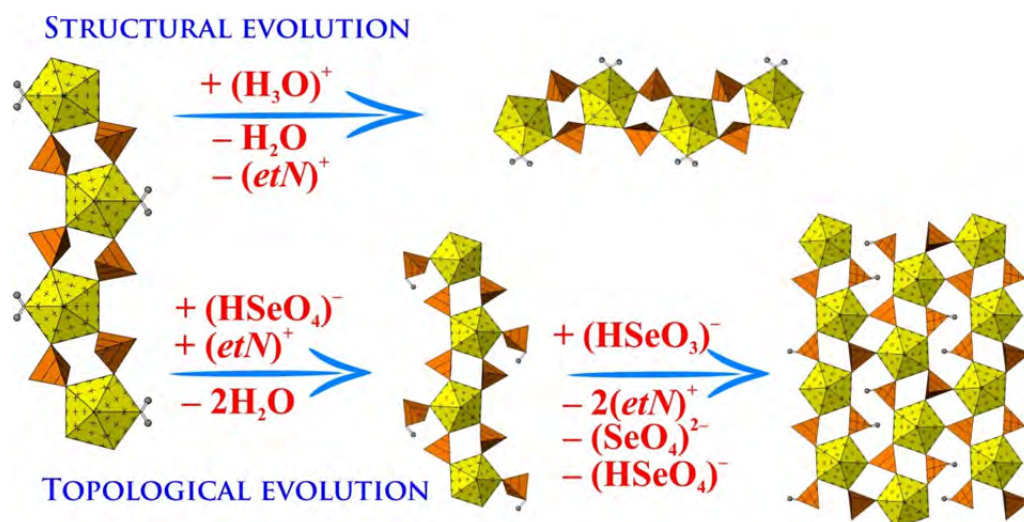


Рисунок 3.40. Схема структурной и топологической эволюции соединений, образовавшихся в водной системе этиламин (*etN*) – уранил – селеновая кислота.

Одновременное обнаружение фаз **125–128** в одном синтетическом эксперименте является во многом уникальным явлением и, скорее, указывает на высокую чувствительность системы к локальным изменениям концентрации органических (неорганических) веществ и pH. Таким образом, структурный анализ и расчеты топологической сложности на основе информации проливают свет на возможную последовательность образования кристаллических фаз, демонстрируя, как топологические, так и структурные ветви эволюции.

Понижение размерности структур оксосолей уранила

Принцип понижения размерности определяет, что включение ионного агента и молекул H_2O в исходные соли приводит к получению производных соединений с понижением размерности изначальной структурной единицы. Этот принцип был предложен в (Long et al., 1996) для описания понижения размерности структурных комплексов халькогенидов в сульфидах и селенидах *REE*. Впоследствии принцип был применен к различным материалам, включая широкий класс тройных соединений (Tulsky and Long, 2001), органо-неорганические композиты (Haddad et al., 2003) и некоторые системы на основе неорганических оксосолей (Krivovichev, 2008). В данном разделе сообщается о дальнейшем применении принципа понижения размерности для широкого спектра оксосолей уранила с одновалентными органическими и неорганическими катионами, которые играют роль понижающих размерность агентов в сложных уранил-

содержащих системах (Kovrugin et al., 2012b). Данная идея возникла в результате структурных исследований восьми новых соединений селенатов уранила с протонированными молекулами метиламина: $\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**129**), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**130**), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (**131**), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**132**), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_4$ (**133**), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_4$ (**134**), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_5(\text{SeO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (**135**), и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1.5}(\text{H}_5\text{O}_2)_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_3[(\text{UO}_2)_5(\text{SeO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{SeO}_4)_{2.6}(\text{H}_2\text{O})_3$ (**136**). Все вышперечисленные кристаллы были получены в синтетических экспериментах, для проведения которых использовали нитрат уранила, селеновую кислоту, метиламин и деионизированную дистиллированную воду в различных пропорциях. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур **129–136** приведены в таблицах S3.8 и S3.9.

Как видно из кристаллохимических формул, соединения **129–136** можно разделить по соотношению U:Se на 4 группы: 1:2 (**129, 130**), 2:3 (**131, 132**), 3:5 (**133, 134**) и 5:8 (**135, 136**). Кроме того, эти структуры имеют разную размерность U-содержащих комплексов. Так, структура соединения **129** основана на одномерных цепочечных комплексах состава $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, которые относятся к топологическому типу $cc1-1:2-1$. Кристаллическая структура **130** имеет точно такой же химический состав, но большую двумерную размерность U-содержащих комплексов с топологией типа $cc2-1:2-3$. Кристаллические структуры соединений **131–136** основаны на слоистых комплексах. Более того, кристаллические структуры **133, 134** и **135, 136** основаны на топологически идентичных неорганических слоях состава $[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5]^{4-}$ и $[(\text{UO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_8]^{6-}$, соответственно, но которые представляют собой различные геометрические изомеры. Тем не менее, все восемь новых соединений можно описать общей кристаллохимической формулой $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q(\text{H}_2\text{O})_r$.

Для опеределения взаимосвязи химический состав – кристаллическая структура приминительно к соединениям данной группы был применён принцип понижения размерности (Long et al., 1996; Tulsy and Long, 2001; Haddad et al., 2003; Alekseev et al., 2007). Вместе с тем, чтобы направить исследование в более широкий контекст, был проанализирован весь спектр соединений с общей формулой $A_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q(\text{H}_2\text{O})_r$ (A = моновалентный катион; $T = \text{S, Se, Cr, Mo}$; $n = 2(q - p)$). Было предложено, что основной высокополимеризованной трехмерной родительской структурой является комплекс $(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)$, а роль понижающих размерность агентов играют комплексы $A_2(\text{TO}_4)$ и

молекулы H_2O . Как следствие, взаимосвязи между различными составами и структурами могут быть визуализированы с помощью тройной диаграммы, вершины которой соответствуют трём выбранным компонентам $\text{UO}_2\text{TO}_4 - \text{A}_2\text{TO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (Рис. 3.41). В таблице S3.10 приведены формулы и размерные характеристики структур соответствующих соединений, которые были использованы для статистического анализа в (Kovrugin et al., 2012b). На диаграмме, показанной на рисунке 3.41, можно выделить области, где 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. Например, из-за наличия только одной точки [35] (Krivovichev and Burns, 2001, 2002a, 2002b, 2003d), соответствующей фазам, структуры которых основаны на островных уранил-содержащих кластерах, границы между полями 0D и 1D являются гипотетическими. Мы предполагаем, что эти границы должны проходить примерно параллельно границам между полями 1D и 2D, 2D и 3D, что согласуется с принципом понижения размерности для неорганических оксосолей. Вместе с тем на диаграмме наблюдаются и некоторые отклонения. Точки [20] (Блатов и др., 1988; Кучумова и др., 1989) и [22] (Baeva et al., 2006) расположены внутри 2D-поля, но соответствуют каркасным 3D-структурам с составами $\text{A}_6(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ и $\text{A}_6(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{7.5}$, соответственно. Эти отклонения могут быть связаны с двойной ролью молекул H_2O : в большинстве случаев они действуют как понижающий размерность агент, тогда как в случаях [20] и [22] они просто заполняют полости уранил-селенатного каркаса.

Для более подробной демонстрации принципа понижения размерности системы, можно рассмотреть линию, начинающуюся слева и заканчивающуюся в верхнем углу диаграммы. Линия описывает соединения состава $\text{A}_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q$. Точки [23] (Krivovichev and Burns, 2007), [29] (133, Kovrugin et al., 2012b), [27] (Krivovichev and Burns, 2003b) и [35] (Krivovichev and Burns, 2001, 2002a, 2002b, 2003d) соответствуют структурам с размерностями уранил-содержащих комплексов 3, 2, 1 и 0 соответственно. Точки [16] (131; Ross and Evans, 1960; Norquist et al., 2003b; Krivovichev and Burns, 2007; Krivovichev et al., 2002b; Nazarchuk et al., 2005) и [8] (Krivovichev and Burns, 2002b, 2003e, 2005; Krivovichev et al., 2002a, 2005c; Садиков и др., 1988) расположены на границах 2D-и-3D, 1D-и-2D полей, соответственно. Таким образом, размерность структурных комплексов уменьшается от точек [23] (Krivovichev and Burns, 2007) до [35] (Krivovichev and Burns, 2001, 2002a, 2002b, 2003d), что полностью согласуется с принципом понижения размерности.

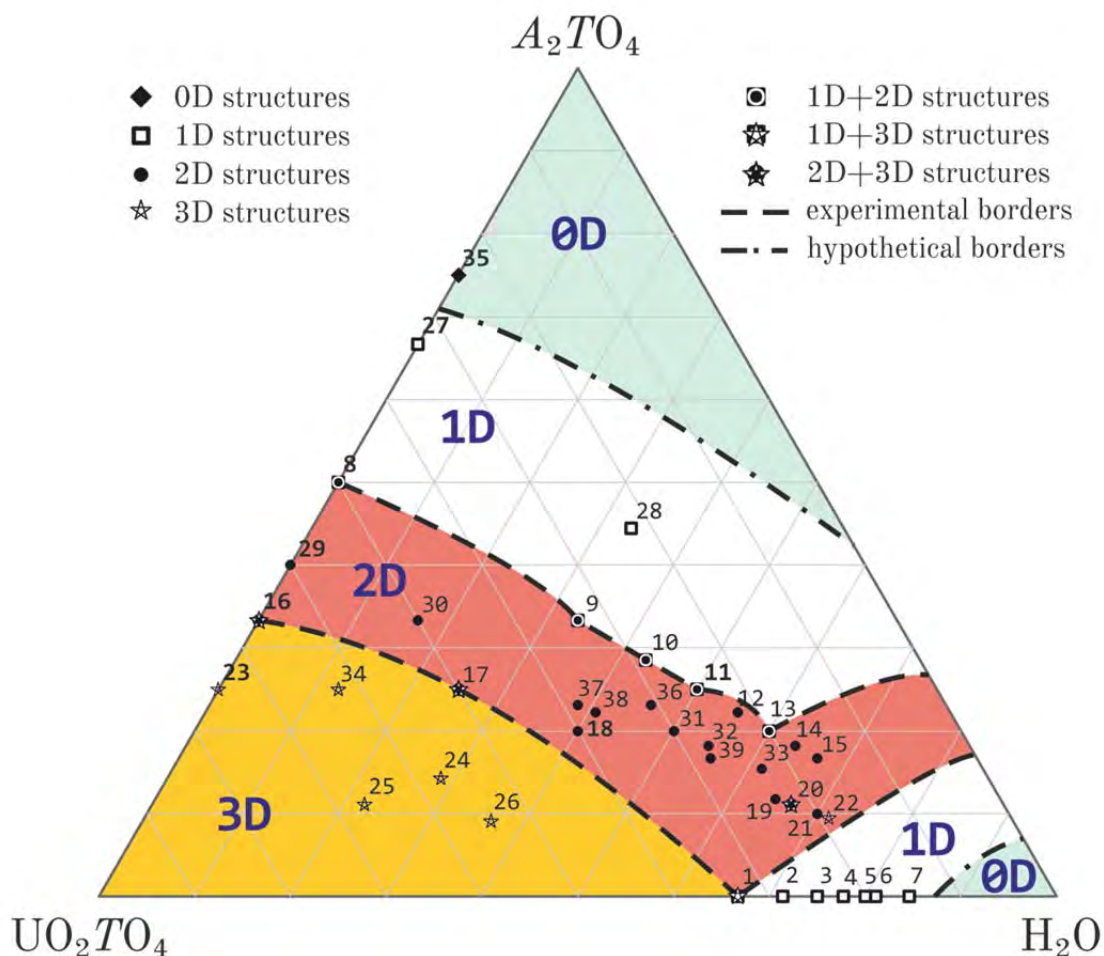


Рисунок 3.41. Поля размерностей на композиционной диаграмме $UO_2TO_4 - A_2TO_4 - H_2O$ системы ($A =$ моновалентный катион; $T = S, Se, Cr, Mo$; $n = 2(q - p)$). См. таблицу S3.10 для списка соединений и (Kovrugin et al., 2012b) для соответствующих ссылок.

С момента публикации оригинальной работы (Kovrugin et al., 2012b) количество структурных данных для соединений в исследованной системе значительно увеличилось. При этом новые данные относятся как к соединениям природного генезиса, так и к синтетическим: например, Na-содержащий минерал гешиберит (Plášil et al., 2015b), K-содержащие минералы фермиит, оппенгеймерит (Kampf et al., 2015b), клапротит, оттоганнит, и пелиготит (Kampf et al., 2017b); недавно изученные синтетические K-содержащие системы (Gurzhiy et al., 2016b; Korniyakov et al., 2020), а также новые синтетические уранил-селенатные фазы с протонированными катионами этиламмония (Gurzhiy et al., 2017a). Обращает на себя внимание тот факт, что новые структурные данные в целом полностью соответствуют трехкомпонентной диаграмме, предложенной в

(Kovrugin et al., 2012b), и вносят лишь незначительные корректировки в проведение границ между полями размерностей 0D – 1D и 2D – 3D (Рис. 3.42).

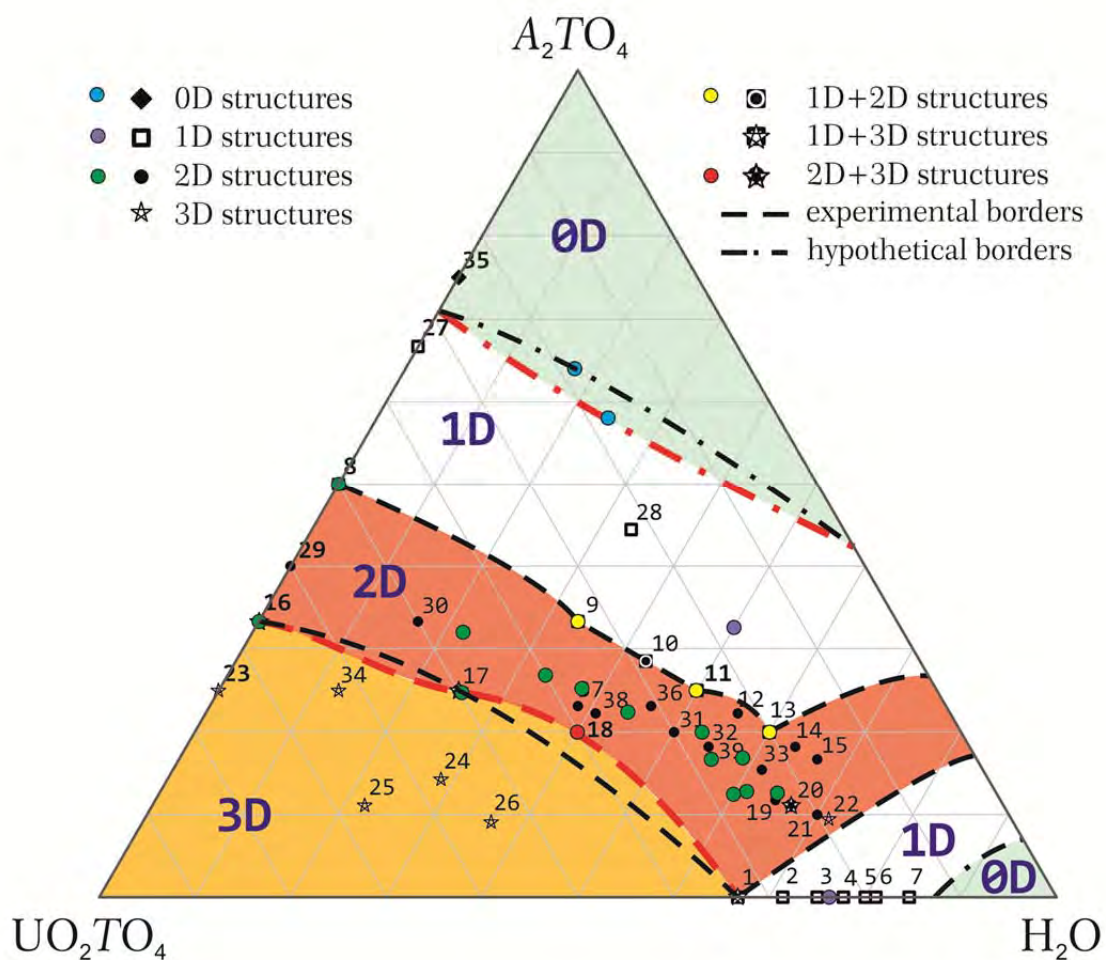


Рисунок 3.42. Скорректированные поля размерностей (красные линии) на композиционной диаграмме $UO_2TO_4 - A_2TO_4 - H_2O$ системы (A = моновалентный катион; $T = S, Se, Cr, Mo$; $n = 2(q - p)$), согласно структурным данным, полученным с момента выхода (Kovrugin et al., 2012b).

Заключение

В процессе подготовки диссертационной работы, были выполнены все поставленные задачи по составлению систематических кристаллохимических обзоров для природных и синтетических сульфатов, селенитов и селенатов уранила, проведению экспериментов по синтезу аналогов природных соединений уранила и исследованию устойчивости кристаллических структур соединений уранила.

Были получены следующие основные результаты.

1. Получены и исследованы кристаллические структуры новых 117 соединений U(VI), содержащими селен в различных степенях окисления и серу, а также уточнены структурные модели ещё 4 синтетических соединений.

2. Расшифрованы или уточнены структуры 4 природных фаз U(VI).

3. Методом терморентгенографии исследованы структуры 6 актинид-содержащих соединений;

4. Сравнение изоструктурных природных и синтетических уранил-содержащих соединений демонстрирует, что для образования селенитов уранила и значительной части уранил-сульфатных минералов требуется нагрев, что, скорее всего, с учетом условий их поверхностного или приповерхностного обнаружения, может быть связано с радиоактивным распадом. Наличие реберно-связных дипирамид уранила (например, структур с фосфуранилитовой анионной топологией), вероятнее всего, указывает на температуры выше 100 °С, и на то, что рост кристаллов, по-видимому, должен происходить непосредственно в гидротермальных условиях. Связь сульфатных тетраэдров с полиэдрами уранила через общие ребра также связана с повышенными температурами, но относительно меньшими значениями (~ 70–100 °С), чем в первом случае, что может быть достигнуто за счет охлаждения системы. Более того, во втором случае кристаллизация может начаться гораздо позже в условиях окружающей среды, но из изначально нагретых растворов. Обогащенный раствор может пройти определенный путь по трещинам коренных пород, транспортируя реберно-связные кластеры (например, обнаруженные в структуре клапротита) в растворенной форме.

5. Сложность уранил-сульфатных, -селенатных и -селенитных структурных комплексов значительно варьирует и сильно зависит от относительной плотности слоя (цепочки или островной группы, соответственно), которая, в свою очередь, зависит от связности U- и S-центрированных полиэдров: чем выше связность внутри комплекса, тем реализуется его более высокая плотность, и тем 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.

6. Исследования структурной сложности показывают, что большинство синтетических соединений имеют топологическую симметрию уранил-сульфатных, -селенатных и -селенитных 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, значительно ниже топологической симметрии, а это означает, что сложность структурных комплексов определяется катионами и молекулами H_2O , расположенными в межслоевом пространстве. В то же время параметры структурной сложности для всей структуры обычно выше для минералов, чем для синтетических соединений аналогичной или близкого строения, что, вероятно, указывает на предпочтительное существование именно природных архитектур.

7. Исследование термического поведения структур ряда минералов и синтетических соединений уранила показало, что комплексы уранила являются одними из самых стабильных и жестких блоков в структурной архитектуре природных и синтетических соединений уранила, и определяют тепловое поведение всей структуры вне зависимости от размерности U^{6+} -содержащих субструктурных единиц, а также от организации и химического состава межслоевой структуры.

8. Составлен кристаллохимический обзор для семейства соединений $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ (где $An = U, Np$; $T = S, Se, Cr, Mo$), а также изучены некоторые спектроскопические и термические характеристики неисследованные ранее. Показано, что сохранение структурного мотива не означает сохранение химических и физических свойств, изменение которых является результатом изменения локальной координации катионов Cs^+ .

9. Составлен кристаллохимический обзор для семейства соединений $M^{2+}[(UO_2)(T^{6+}O_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ (где $M = Ni, Mg, Zn, Co, Fe, Mn$; $T = S, Se$), для которых обнаружена зависимость между кристаллизацией различных политипных модификаций и размерами тетраэдрического оксоаниона и ионным радиусом катиона двухвалентного

металла. Показано, что промежуточная по составу ромбическая модификация является наиболее устойчивой, и что повышение начального pH создает более приемлемые условия для фазообразования в данных системах при радиусе ионов двухвалентного металла более 0.72 \AA .

10. В результате исследования фазообразования в смешанных сульфато-селенатных системах уранила, содержащих различные одно- и двухвалентные катионы, было обнаружено наличие кристаллохимических ограничений вхождения Se в структуры сульфатов уранила, что сказалось в ряде случаев на отсутствии непрерывного твердого раствора наряду с отсутствием изоструктурных сульфатных и селенатных фаз. Также продемонстрировано селективное Se-S замещение, зависящее от координации тетраэдрического оксоаниона.

11. 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. 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. На примере соединений уранила с циклическими полиаминами показано, что темплатирование структур крупными и многозарядными органическими катионами приводит к образованию редких и значительно более сложных топологий структурных комплексов.

Список литературы

1. Блатов В.А., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н., Трунов В.К. Кристаллическая структура $2\text{UO}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Координац. химия. **1988**. Т. 14. С. 1705–1708.
2. Гуржий В.В., Кривовичев С.В. Синтез и кристаллическая структура нового селената уранила $\text{Ni}_2(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{16}$ // Вестник СПбГУ. Серия 7. **2008**. Т. 2008. №3. С. 33–40.
3. Котельникова Е.Н., Франк-Каменецкий В.А., Аникин И.Н. Изучение политипии и микродвойникования в синтетических фторфлогопитах // Рентгенография минерального сырья. Недра, Ленинград. **1973**. С. 102–106.
4. Кривовичев С.В., Гуржий В.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Микроскопическая модель кристаллогенезиса из водных растворов селената уранила // Зап. Росс. Минер. Общ. **2007**. Т. 136. №7. С. 91–114.
5. Кучумова Н.В., Штокова И.П., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. Комплексообразование в системе $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{--UO}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. Неорг. Хим. **1989**. Т. 34. №4. С. 1029–1031.
6. Менделеев Д.И. Основы химии // СПб.: Типо-лит. М.П. Фроловой, **1903**. 7-е изд., испр. и доп. 800 с.
7. Пунин Ю.О., Котельникова Е.Н. Политипия и генетическая информация // Новые идеи генетической минералогии. Под ред. Д.П. Григорьева. Недра, Ленинград. **1983**. С. 54–60.
8. Садиков Г.Г., Красовская Т.Н., Поляков Ю.А., Николаев В.П. Структурное и спектральное исследования димолибдатуранилата калия // Изв. Акад. Наук СССР. Неорг. Матер. **1988**. Т. 24. №1. С. 109–115.
9. Сандомирский П.Н. и Белов Н.В. Кристаллохимия минералов со смешанными анионными радикалами // Наука, Москва. **1984**. 205 с.
10. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. Рентгенографическое исследование двойных сульфатов уранила $\text{M}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Ж. Неорг. Хим. **1978**. Т. 23. С. 414–416.
11. Сережкин В.Н., Татарина Е.Э., Сережкина Л.Б. Рентгенографическое исследование $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$ // Ж. Неорг. Хим. **1987**. Т. 32. Р. 227–229.
12. Табаченко В.В., Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Ковба Л.М. Кристаллическая структура сульфатуранилата марганца // Коорд. Хим. **1979**. Т. 5. С. 1563–1568.
13. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия // Ленинград. Недра. **1990**. 288 с.
14. Янчилин В.Л. Ура урану! Радиоактивный элемент продолжает удивлять // Поиск. **2016**. Т. 24. №6.

15. Alcock N.W., Roberts M.M. Actinide Structural Studies. Part 1. Crystal and Molecular Structures of Dinitratodioxobis(triphenylphosphine oxide)neptunium(VI), Dinitratodioxobis(triphenylphosphine oxide)uranium(VI), and Dichlorodioxo(triphenylphosphine oxide)neptunium(VI) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**. V. 1982. P. 25–31.
16. Alcock N.W., Roberts M.M., Brown D. Actinide structural studies. Part 3. The crystal and molecular structures of $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $2\text{NpO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Dalton Trans.* **1982**. V. 1982. P. 869–873.
17. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Fukin G.K. Crystal structure of $\text{CoUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 293 K // *Crystallogr. Rep.* **2005**. V. 50. P. 914–917.
18. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Marychev M.O., Ivanov V.A., Fukin G.K. Crystal Structure and Nonlinear Optical Properties of the $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Compound at 293 K // *Crystallogr. Rep.* **2006**. V. 51. P. 29–33.
19. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Armbruster T., Depmeier W., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Golubev A.V. Dimensional Reduction in Alkali Metal Uranyl Molybdates: Synthesis and Structure of $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{O}(\text{MoO}_4)]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**. V. 633. P. 1979–1984.
20. Almond P., Albrecht-Schmitt T.E. Hydrothermal syntheses, structures, and properties of the new uranyl selenites $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$, $\text{M}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), and $\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$ // *Inorg. Chem.* **2002a**. V. 41. P. 1177–1183.
21. Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Expanding the remarkable structural diversity of uranyl tellurites: Hydrothermal preparation and structures of $\text{KUO}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})$, $\text{Tl}_3\{(\text{UO}_2)_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{Te}_2\text{O}_6)\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Tl}_2(\text{UO}_2(\text{TeO}_3))_2$, and $\text{Sr}_3((\text{UO}_2)(\text{TeO}_3))_2(\text{TeO}_3)_2$ // *Inorg. Chem.* **2002b**. V. 41. P. 5495–5501.
22. Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Do secondary and tertiary ammonium cations act as structure-directing agents in the formation of layered uranyl selenites? // *Inorg. Chem.* **2003**. V. 42. P. 5693–5698.
23. Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Hydrothermal synthesis and crystal chemistry of the new strontium uranyl selenites, $\text{Sr}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$ // *Am. Mineral.* **2004**. V. 89. P. 976–980.
24. Almond P.M., Peper S., Bakker E., Albrecht-Schmitt T.E. Variable dimensionality and new uranium oxide topologies in the alkaline-earth metal uranyl selenites $\text{AE}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2]$ ($\text{AE} = \text{Ca}, \text{Ba}$) and $\text{Sr}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *J. Solid State Chem.* **2002**. V. 168. P. 358–366.

25. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. Completion and refinement of crystal structures with *SIR92* // *J. Appl. Cryst.* **1993**. V. 26. P. 343-350.
26. Baeva E.E., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Serezhkina L.B. Crystal Structure of $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**. V. 51. P. 210–219.
27. Bechstedt F., Kackell P., Zywiets A., Karch K., Adolph B., Tenelsen K., Furthmuller J. Polytypism and Properties of Silicon Carbide // *Phys. Stat. Sol.* **1997**. V. 202. P. 35–62.
28. Becquerel H. Sur les radiations émises par phosphorescence // *Comptes Rendus.* **1896a**. V. 122. P. 420–421.
29. Becquerel H. Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents // *Comptes Rendus.* **1896b**. V. 122. P. 501–503.
30. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* **2014**. V. 14. P. 3576–3586.
31. Boeyens J.C.A., Ichharam V.V.H. Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Kristallogr.* **2002**. V. 217. P. 9–10.
32. Bragg W.L. The structure of silicates // *Z. Kristallogr.* **1930**. V. 74. P. 237-305.
33. Brindley G.W. X-Ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite // *Clays Clay Miner.* **1988**. V. 36(3). P. 193-213.
34. Brugger J., Meisser N., Burns P.C. Contribution to the mineralogy of acid drainage of uranium minerals: marecottite and the zippeite-group // *Amer. Miner.* **2003**. V. 88. P. 676–685.
35. Bruker *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **2009a**.
36. Bruker AXS. *Topas V4.2*. Karlsruhe, Germany. **2009b**.
37. Bookin A.S., Drits V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals i. possible polytypes and their diffraction features // *Clays Clay Miner.* **1993**. V. 41(5). P. 551–557.
38. Burakov B.E., Strykanova E.E., Anderson E. Secondary uranium minerals on the surface of Chernobyl “Lava” // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**. V. 465. P. 1309–1311.
39. Burns P.C. The crystal chemistry of uranium. In: *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment*, P.C. Burns and R.C. Ewing, Eds. Mineralogical Society of America and Geochemical Society. *Rev. Mineral. Geochem.* **1999**. V. 38. P. 23–90.
40. Burns P.C. A new uranyl phosphate chain in the structure of parsonsite // *Am. Mineral.* **2000**. V. 85. P. 801–805.
41. Burns P.C. A new uranyl sulfate chain in the structure of uranopilite // *Canadian Mineralogist.* **2001**. V. 39. P. 1139–1146.

42. Burns P.C. U^{6+} minerals and inorganic compounds: Insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures // *Canadian Mineralogist*. **2005**. V. 43. P. 1839–1894.
43. 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.
44. Burns P.C., Hayden L.A. A uranyl sulfate cluster in $Na_{10}[(UO_2)(SO_4)_4](SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ // *Acta Crystallogr.* **2002**. V. C58. P. i121–i123.
45. Burns W.L., Ibers J.A. Syntheses and structures of three f-element selenite/hydroselenite compounds // *J. Solid State Chem.* **2009**. V. 182. P. 1457–1461.
46. Burns P.C., Sigmon G.E. *Uranium: Cradle to Grave* // Mineralogical Association of Canada, Short Course Series. **2013**. V. 43. 437 p.
47. Burns P.C., Miller M.L., Ewing R.C. U^{6+} minerals and inorganic phases: a comparison and hierarchy of structures // *Can. Mineral.* **1996**. V. 34. P. 845–880.
48. Burns P.C., Ewing R.E., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of hexavalent Uranium: polyhedron geometries, bond-valence parameters, and polymerization of polyhedra // *Can. Mineral.* **1997**. V. 35. P. 1551–1570.
49. Burns P.C., Deely K.M., Hayden, L.A. The crystal chemistry of the zippeite group // *Can. Mineral.* **2003**. V. 41. P. 687–706.
50. Čejka J., Sejkora J., Mrázek Z., Urbanec Z., Jarchovský T. Jáchymovite, $(UO_2)_8(SO_4)(OH)_{14} \cdot 13H_2O$, a new uranyl mineral from Jáchymov, the Krusné hory Mts., Czech Republic, and its comparison with uranopilite // *N. Jb. Mineral. Abh.* **1996**. V. 170. P. 155–170.
51. Čejka J., Sejkora J., Deliens M. To the infrared spectrum of haynesite, a hydrated uranyl selenite, and its comparison with other uranyl selenites // *Neues Jahrbuch Mineral. Monatshefte*. **1999**. V. 6. P. 241–252.
52. Cesbron F., Bachet B., Oosterbosch R. La demesmaeckerite, sélénite hydraté d'uranium, cuivre et plomb // *Bulletin B. Soc. Fr. Minéral. Cr.* **1965**. V. 88. P. 422–425.
53. Cesbron F., Oosterbosch R., Pierrot R. Une nouvelle espèce minérale: La marthozite. Uranyl-sélénite de cuivre hydrate // *B. Soc. Fr. Minéral. Cr.* **1969**. V. 92. P. 278–283.
54. Cesbron F., Pierrot R., Verbeek T. La derriksite, $Cu_4(UO_2)(SeO_3)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, une nouvelle espèce minérale // *B. Soc. Fr. Minéral. Cr.* **1971**. V. 94. P. 534–537.
55. Charykova M.V., Krivovichev V.G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores – a review // *Mineral. Petrol.* **2017**. V. 111. P. 121–134.

56. Chazhengina S.Yu., Kotelnikova E.N., Filatov S.K. Solid solutions of normal paraffins // *J. Struct. Chem.* **1996**. V. 37(5). P. 791–799.
57. Chen F., Burns P.C., Ewing R.C. ⁷⁹Se: Geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms // *J. Nucl. Mater.* **1999**. V. 275. P. 81–88.
58. Christ C.L., Clark J.R., Evans H.T.Jr. Crystal structure of rutherfordine, UO₂CO₃ // *Science* **1955**. V. 121. P. 472–473.
59. Chukanov N.V., Pushcharovsky D.Y., Pasero M., Merlino S., Barinova A.V., Möckel S., Pekov I.V., Zadov A.E., Dubinchuk V.T. Larisaite, Na(H₃O)(UO₂)₃(SeO₃)₂O₂·4H₂O, a new uranyl selenite mineral from Repete mine, San Juan County, Utah, U.S.A. // *Eur. J. Mineral.* **2004**. V. 16. P. 367–374.
60. Cooper M.A., Hawthorne F.C. The crystal structure of guilleminite, a hydrated Ba–U–Se sheet structure // *Can. Mineral.* **1995**. V. 33. P. 1103–1109.
61. Cooper M.A., Hawthorne F.C. Structure topology and hydrogen bonding in marthozite, Cu²⁺[(UO₂)₃(SeO₃)₂O₂](H₂O)₈, a comparison with guilleminite, Ba[(UO₂)₃(SeO₃)₂O₂](H₂O)₃ // *Can. Mineral.* **2001**. V. 39. P. 797–807.
62. *CrysAlisPro* Software System, versions 1.171.36.32 (**2013**) - 1.171.40.71a (**2020**); Rigaku Oxford Diffraction: Oxford, UK.
63. Deliens M., Piret P. La haynesite, sélénite hydraté d'uranyle, nouvelle espèce minérale de la Mine Repete, Comté de San Juan, Utah // *Can. Mineral.* **1991**. V. 29. P. 561–564.
64. Deliens M., Piret P. La rabejacite, Ca(UO₂)₄(SO₄)₂(OH)₆·6H₂O, nouveau sulfate d'uranyle et de calcium des gîtes du Lodévois, Hérault, France // *Eur. J. Mineral.* **1993**. V. 5. P. 873–877.
65. Demartin F., Diella V., Donzelli S., Gramaccioli C.M., Pilati T. The importance of accurate crystal structure determination of uranium minerals. I. Phosphuranylite KCa(H₃O)₃(UO₂)₇(PO₄)₄O₄·8H₂O // *Acta Crystallogr.* **1991**. V. B47. P. 439–446.
66. Diefenbach K., Lin J., Cross J.N., Dalal N.S., Shatruck M., Albrecht-Schmitt T.E. Expansion of the rich structures and magnetic properties of neptunium selenites: Soft ferromagnetism in Np(SeO₃)₂ // *Inorg. Chem.* **2014**. V. 53. P. 7154–7159.
67. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* **2009**. V. 42. P. 339–341.
68. Doran M.B., Norquist A.J., O'Hare D. Exploration of Composition Space in Templated Uranium Sulfates // *Inorg. Chem.* **2003**. V. 42. P. 6989–6995.
69. Farrugia L.J. *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Cryst.* **1999**. V. 32. P. 837–838.

70. Farrugia L.J. *WinGX* and *ORTEP* for Windows: an update // *J. Appl. Cryst.* **2012**. V. 45. P. 849-854.
71. Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Grigor'ev M.S., Bessonov A.A., Astafurova L.N., Lapitskaya T.S., Krupa J.C. Sulfate Compounds of Hexavalent Neptunium and Plutonium // *Radiochim. Acta.* **1999**. V. 86. P. 17–22.
72. Fernandes H.M., Veiga L.H.S., Franklin M.R., Prado V.C.S., Taddei J.F. Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: a study case at the Pocos de Caldas uranium mining and milling site, Brazil // *J. Geochem. Explor.* **1995**. V. 52. P. 161-173.
73. Filatov S.K. Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case // *Phys. Stat. Sol.* **2008**. V. B245. P. 2490–2496.
74. Filatov S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature // *Crystallogr. Rep.* **2011**. V. 56. P. 953–961.
75. Filatov S.K., Kotelnikova E.N. Limits of isomorphous substitution of molecules in normal paraffins as a function of temperature // *J. Struct. Chem.* **1993**. V. 34(4). P. 593–601.
76. Filatov S.K., Kotelnikova E.N., Golynskaya O.A.. Limits of isomorphous substitution of C_nH_{2n+2} chains in paraffins as a function of temperature // *Z. Kristallogr.* **1989**. V. 188. P. 161–167.
77. Finch R.J., Ewing R.C. The corrosion of uraninite under oxidizing conditions // *J. Nucl. Mater.* **1992**. V. 190. P. 133–156.
78. Finch R.J., Murakami T. Systematics and paragenesis of uranium minerals. In: *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment*, P.C. Burns and R.C. Ewing, Eds. Mineralogical Society of America and Geochemical Society. *Rev. Mineral. Geochem.* **1999**. V. 38. P. 91–179.
79. Finch R.J., Cooper M.A., Hawthorne F.C., Ewing R.C. Refinement of the crystal structure of rutherfordine // *Can. Mineral.* **1999**. V. 37. P. 929–938.
80. Forbes T.Z., Burns P.C. Structures and syntheses of four Np^{5+} sulfate chain structures: Divergence from U^{6+} crystal chemistry // *J. Solid State Chem.* **2005**. V. 178. P. 3455–3462.
81. Forbes T.Z., Goss V., Jain M., Burns P.C. Structure Determination and Infrared Spectroscopy of $K(UO_2)(SO_4)(OH)(H_2O)$ and $K(UO_2)(SO_4)(OH)$ // *Inorg. Chem.* **2007**. V. 46. P. 7163-7168.
82. Frondel C. Studies of uranium minerals (X): Uranopilite // *Amer. Mineral.* **1952**. V. 37. P. 950-959.

83. Frondel C., Ito J., Honea R.M., Weeks A.M. Mineralogy of the zippeite group // *Can. Mineral.* **1976**. V. 14. P. 429-436.
84. Frost R.L., Weier M.L., Reddy B.J., Čejka J. A Raman spectroscopic study of the uranyl selenite mineral haysenite // *J. Raman Spectrosc.* **2006**. V. 37. P. 816–821.
85. Gelfort E. Nutzung der spaltprodukte nach aufarbeitung ausgedienter brennelemente // *Atomwirtsch. Atomtech.* **1985**. V. 30. P. 32–36.
86. Ginderow D., Cesbron F. Structure de la demesmaekerite, $Pb_2Cu_5(SeO_3)_6(UO_2)_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ // *Acta Crystallogr.* **1983a**. V. C39. P. 824–827.
87. Ginderow D., Cesbron F. Structure da la derriksite, $Cu_4(UO_2)(SeO_3)_2(OH)_6$ // *Acta Crystallogr.* **1983b**. V. C39. P. 1605–1607.
88. Grathoff G.H., Moore D.M. Illite polytype quantification using wildfire calculated X-Ray diffraction patterns // *Clays Clay Miner.* **1996**. V. 44(6). P. 835-842.
89. Grechishnikova E.V., Virovets A.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B. Synthesis and crystal structure of the $(C_2N_4H_7O)[UO_2(SO_4)(OH)] \cdot 0.5H_2O$ // *Zh. Neorg. Khim.* **2005**. V. 50. P. 1800–1805. (in Russian).
90. Grigor'ev M.S., Charushnikova I.A., Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Yanovskii A.I., Struchkov Y.T. Crystal and molecular structure of neptunium(V) complex molybdate $K_3NpO_2(MoO_4)_2$ // *Radiokhim.* **1992**. V. 34. P. 7–12. (in Russian).
91. Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Yanovskii A.I., Struchkov Yu.T., Krot N.N. Synthesis, crystal and molecular structure of complex neptunium(V) sulfates $(Co(NH_3)_6)(NpO_2(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$ and $(Co(NH_3)_6) H_8O_3(NpO_2(SO_4)_3)$ // *Radiokhim.* **1999**. V. 33. P. 54–60. (in Russian).
92. Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M., Budantseva N.A. Crystal Structure of the Mixed-Valence Neptunium Compound $Na_6[(Np^{V}O_2)_2(Np^{VI}O_2)(MoO_4)_5] \cdot 13H_2O$ // *Russ. J. Coord. Chem.* **2003**. V. 29. P. 877-879.
93. Guesdon A., Chardon J., Provost J., Raveau B. A copper uranyl monophosphate built up from CuO_2 infinity chains: $Cu_2UO_2(PO_4)_2$ // *J. Solid State Chem.* **2002**. V. 165. P. 89–93.
94. Guinier A., Bokij G.B., Boll-Dornberger K., Durovic S., Jagodzinski H., Krishna P., De Wolff P.M., Zvyagin B.B., Cox D.E., Goodman P., Hahn Th., Kuchitsu K., Abrahams S.C. Nomenclature of polytype structures // *Acta Cryst.* **1984**. V. A40. P. 399-404.
95. Gurzhiy V.V., Plášil J. Structural complexity of natural uranyl sulfates // *Acta Crystallographica Section B.* **2019**. V. B75. P. 39-48.
96. Gurzhii V.V., Bessonov A.A., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Armbruster T., Myasoedov B.F. Crystal Chemistry of Selenates with Mineral-Like Structures: VIII. Butlerite Chains in

- the structure of $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ // *Geology of Ore Deposits*. **2009**. V. 51. №. 8. P. 833-837. (В.В. Гуржий, А.А. Бессонов, С.В. Кривовичев, И.Г. Тананаев, Т. Армбрустер, Б.Ф. Мясоедов Кристаллохимия селенатов с минералоподобными структурами. VIII. Бутлеритовые цепочки в структуре $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ // *Записки Российского Минералогического Общества*. **2009**. Т. 138. №1. С. 130-136.)
97. Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Supramolecular templates for the synthesis of new nanostructured uranyl compounds: Crystal structure of $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_2\text{OH})](\text{NO}_3)$ // *Radiochem*. **2010**. V. 52. P. 1–6.
98. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Synthesis and structural study of new potassium uranyl selenates $\text{K}_2(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{K}_3(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ // *Radiochem*. **2011**. V. 53. №6. P. 569-575.
99. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Synthesis and structural studies of a new potassium uranyl selenate $\text{K}(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ with strongly deformed layers // *Radiochem*. **2012a**. V. 54. №1. P. 43-47.
100. Gurzhiy V.V., Mikhailenko P.A., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Synthesis and structure of a new uranyl selenate complex with 1-butylamine $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ // *Russ. J. Gen. Chem*. **2012b**. V. 82. No. 1. P. 23-26.
101. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. The role of potassium atoms in the formation of uranyl selenates: the crystal structure and synthesis of two novel compounds // *J. Geosci*. **2014a**. V. 59. №2. P. 123-133.
102. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Novel type of molecular connectivity in one-dimensional uranyl compounds: $[\text{K}@(\text{18-crown-6})(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{NO}_3)]$, a new potassium uranyl selenate with 18-crown-6 ether // *Inorg. Chem. Commun*. **2014b**. V. 45. P. 93–96.
103. Gurzhiy V.V., Tyshchenko D.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Symmetry reduction in uranyl compounds with $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ ($T = \text{Se}, \text{S}, \text{Mo}$) layers: crystal structures of the new guanidinium uranyl selenate and methylammonium uranyl sulfate // *Z. Kristallogr*. **2014c**. V. 229. P. 368-377.
104. Gurzhiy V.V., Kovrugin V.M., Tyumentseva O.S., Mikhailenko P.A., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Topologically and geometrically flexible structural units in seven new

- organically templated uranyl selenates and selenite–selenates // *J. Solid State Chem.* **2015a**. V. 229. P. 32–40.
105. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Hybrid one-dimensional 15-crown-5-ether-uranyl-selenate polymers in $[\text{K}@\text{(C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$: synthesis and characterization // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015b**. V. 641. №6. P. 1110–1113.
106. Gurzhiy V.V., Al-Shuray A.A., Britvin S.N., Krivovichev S.V. $\text{Cu}_3(\text{SeO}_4)_2(\text{SeO}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ – The First Example of a Linear Octahedral-Tetrahedral Heptamer in Inorganic Compounds // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015c**. V. 2015. P. 5311–5313.
107. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Tyshchenko D.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Crown-ether-templated uranyl selenates: Novel family of mixed organic-inorganic actinide compounds // *Mendeleev Commun.* **2016a**. V. 26. P. 309–311.
108. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Tananaev I.G. Mixed uranyl sulfate-selenates: variable composition and crystal structures // *Cryst. Growth Des.* **2016b**. V. 16. P. 4482–4492.
109. Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Dehydration-driven evolution of topological complexity in ethylammonium uranyl selenates // *J. Solid State Chem.* **2017a**. V. 247. P. 105–112.
110. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Selective Se-for-S substitution in Cs-bearing uranyl compounds // *J. Solid State Chem.* **2017b**. V. 248. P. 126–133.
111. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Ring opening of azetidine cycle: First examples of 1-azetidinepropanamine molecules as a template in hybrid organic-inorganic compounds // *J. Mol. Struct.* **2018a**. V. 1151. P. 88–96.
112. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Cyclic polyamines as templates for novel complex topologies in uranyl sulfates and selenates // *Z. Kristallogr.* **2018b**. V. 233. P. 233–245.
113. Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Izatulina A.R., Sigmon G.E., Krivovichev S.V., Burns P.C. Structure refinement and thermal stability studies of the uranyl carbonate mineral andersonite, $\text{Na}_2\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]\cdot(5+x)\text{H}_2\text{O}$ // *Minerals.* **2018c**. V. 8. P. 586.
114. Gurzhiy V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M., Murashko M.N., Kasatkin A.V., Plášil J. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural and Synthetic Uranyl Selenites // *Crystals.* **2019a**. V. 9. №12. P. 639.

115. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Izatulina A.R., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Chemically induced polytypic phase transitions in the $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($T = \text{S}, \text{Se}$) system // *Inorg. Chem.* **2019b**. V. 58. P. 14760–14768.
116. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Belova E.V., Krivovichev S.V. Chemically induced symmetry breaking in the crystal structure of guanidinium uranyl sulfate // *Mendeleev Commun.* **2019c**. V. 29. №4. P. 408-410.
117. Gurzhiy V.V., Korniyakov I.V., Szymanowski J.E.S., Felton D., Tyumentseva O.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V., Burns P.C. Chemically-induced structural variations of a family of $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}; T = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$) compounds: thermal behavior, calorimetry studies and spectroscopy characterization of Cs uranyl sulfate and selenate // *J.Solid State Chem.* **2020a**. V. 282. P. 121077.
118. Gurzhiy V.V., Izatulina A.R., Krzhizhanovskaya M.G., Murashko M.N., Spiridonova D.V., Shilovskikh V.V., Krivovichev S.V. Thermal behavior of uranyl selenite minerals derriksite and demesmaekerite // *J. Geosci.* **2020b**. V. 65. №4. P. 249–259.
119. Haddad S., Awwadi F., Willet R.D. A Planar Bibridged $\text{Cu}_{10}\text{Br}_{22}^{2-}$ Oligomer: Dimensional Reduction and Recombination of the CuBr_2 Lattice via the $\text{N-H}\cdots\text{Br}^-$ and the $\text{C-Br}\cdots\text{Br}^-$ Synthons // *Cryst. Growth. Des.* **2003**. V. 3. №4. P. 501–505.
120. Halasyamani P.S., Francis R.J., Walker S.M., O'Hare D. New Layered Uranium(VI) Molybdates: Syntheses and Structures of $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_5$, $\text{C}(\text{NH}_2)_3(\text{UO}_2)(\text{OH})(\text{MoO}_4)$, $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2$, and $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* **1999**. V. 38. P. 271–279.
121. Hathaway B.J. A new look at the stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper(II) ion. In: *Complex Chemistry. Structure and Bonding, Volume 57* // Springer: Berlin, Heidelberg. **1984**. P. 55–118.
122. Hawthorne F. C. Graphical enumeration of polyhedral clusters // *Acta Crystallogr.* **1983**. V. A39. P. 724-736.
123. Hawthorne F. C. Towards a structural classification of minerals: the ${}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{iv}}\text{T}_2\Phi_n$ minerals // *Am. Miner.* **1985**. V. 70. P. 455-473.
124. Hawthorne F. C. Structural hierarchy in $\text{M}^{[6]}\text{T}^{[4]}\Phi_n$ minerals // *Z. Kristallogr.* **1990**. V. 192. P. 1-52.
125. Hawthorne F.C., Ferguson R.B. Refinement of the crystal structure of kroehnkite // *Acta Crystallogr.* **1975**. V. B31. P. 1753–1755.

126. Hayden L.A., Burns P.C. The sharing of an edge between a uranyl pentagonal bipyramid and sulfate tetrahedron in the structure of $\text{KNa}_5[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4](\text{H}_2\text{O})$ // *Canad. Mineral.* **2002a**. V. 40. P. 211–216.
127. Hayden L.A., Burns P.C. A novel uranyl sulfate cluster in the structure of $\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ // *J. Solid State Chem.* **2002b**. V. 163. P. 313–318.
128. Hazen R.M., Downs R.T. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Volume 41: High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry* // Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA. **2001**. 596 p.
129. Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Kuz'mina M.A., Leoni M., Frank-Kamenetskaya O.V. Hydrated Calcium Oxalates: Crystal Structures, Thermal Stability and Phase Evolution // *Cryst. Growth Des.* **2018**. V. 18. P. 5465–5478.
130. Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Chukanov N.V., Panikorovskii T.L. Thermal behavior and phase transition of uric acid and its dihydrate form, the common biominerals uricite and tinnunculite // *Minerals.* **2019**. V. 9. P. 373.
131. Janeczek J. Natural fission reactors. In: *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment*, P.C. Burns and R.C. Ewing, Eds. Mineralogical Society of America and Geochemical Society. *Rev. Mineral. Geochem.* **1999**. V. 38. P. 321-392.
132. Johnson D.B. Chemical and Microbiological Characteristics of Mineral Spoils and Drainage Waters at Abandoned Coal and Metal Mines // *Water, Air, & Soil Pollution: Focus.* **2003**. V. 3. P. 47–66.
133. Johnson D.B. and Hallberg K.B. Acid mine drainage remediation options: a review // *Sci. Total. Environ.* **2005**. V. 338 P. 3–14.
134. Jouffret L.J., Wylie E.M., Burns P.C. Influence of the organic species and Oxoanion in the synthesis of two uranyl sulfate hydrates, $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and a uranyl Selenate-Selenite $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**. V. 638. P. 1796–1803.
135. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J. Belakovskiite, $\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$, a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine.* **2014**. V. 78. P. 639–649.
136. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J. Bobcookite, $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$, and wetherillite, $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, two new uranyl sulfate minerals from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineral. Mag.* **2015a**. V. 79. P. 695-714.
137. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J., Čejka J. Fermiite, $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and oppenheimerite, $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, two new uranyl sulfate minerals from the Blue

- Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2015b**. V. 79. P. 1123–1142.
138. Kampf A.R., Kasatkin A.V., Čejka J., Marty J. Plášilite, $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Journal of Geosciences*. **2015c**. V. 60. P. 1–10.
139. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J., Čejka J., Lapčák L. Shumwayite, $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, a new uranyl sulfate mineral from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2017a**. V. 81. P. 273–285.
140. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J., Čejka J. Klaprothite, péligotite and ottohahnite, three new sodium uranyl sulfate minerals with bidentate $\text{UO}_7\text{-SO}_4$ linkages from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2017b**. V. 81. P. 753–779.
141. Kampf A.R., Plášil J., Čejka J., Marty J., Škoda R., Lapčák L. Alwilkinsite-(Y), a new rare-earth uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineral. Mag.* **2017c**. V. 81. P. 895–907.
142. Kampf A.R., Sejkora J., Witzke T., Plášil J., Čejka J., Nash B.P., Marty J. Rietveldite, $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$, a new uranyl sulfate mineral from Giveaway-Simplot mine (Utah, USA), Willi Agatz mine (Saxony, Germany) and Jáchymov (Czech Republic) // *Journal of Geosciences*. **2017d**. V. 62. P. 107–120.
143. Kampf A.R., Plášil J., Olds T.A., Nash B.P., Marty J. Ammoniozippeite, a New Uranyl Sulfate Mineral from the Blue Lizard Mine, San Juan County, Utah, and the Burro Mine, San Miguel County, Colorado, USA // *Canadian Mineralogist*. **2018a**. V. 56. P. 235–245.
144. Kampf A.R., Plášil J., Nash B.P., Marty J. Meitnerite, $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl-sulfate mineral with a sheet structure // *European Journal of Mineralogy*. **2018b**. V. 30. P. 999–1006.
145. Kampf A.R., Plášil J., Nash B.P., Marty J. Greenlizardite, $(\text{NH}_4)\text{Na}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral with phosphuranylite-type uranyl sulfate sheets from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2018c**. V. 82. P. 401–411.
146. Kampf A.R., Plášil J., Nash B.P., Marty J. Ammoniomathesusite, a new uranyl sulfate–vanadate mineral from the Burro mine, San Miguel County, Colorado, USA // *Mineralogical Magazine*. **2019a**. V. 83. P. 115–121.

147. Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Marty J., Perry S.N. Feynmanite, a new sodium uranyl sulfate mineral from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2019b**. V. 83. P. 153–160.
148. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Nash B.P., Marty J. Magnesioleydetite and straßmannite, two new uranyl sulfate minerals with sheet structures from Red Canyon, Utah // *Mineral. Mag.* **2019c**. V. 83. P. 349–360.
149. Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Nash B.P., Marty J. Lussierite, a new sodium uranyl sulfate mineral with bidentate $\text{UO}_7\text{-SO}_4$ linkage from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Miner. Mag.* **2019d**. V. 83. P. 799–808.
150. Kemnitz E., Werner C., Stiewe A., Worzala H., Trojanov S. Synthese und Struktur von $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ // *Z. Naturforsch.* **1996**. V. 51b. P. 14–18.
151. King B. Some Aspects of Structure and Bonding in Binary and Ternary Uranium(VI) Oxides // *Chem. Mater.* **2002**. V. 14. P. 3628–3635.
152. Klaproth M.G. Chemische Untersuchung des Uranits, einer neuentdeckten metallischen Substanz // *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arznei-gelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen*. **1789**. №2. P. 387–403.
153. Korniyakov I.V., Gurzhiy V.V., Szymanowski J.E.S., Zhang L., Perry S.N., Krivovichev S.V., Burns P.C. A Novel family of Np(VI) oxysalts: crystal structures, calorimetry, thermal behaviour and comparison with U(VI) compounds // *Cryst. Growth Des.* **2019**. V. 19. №5. P. 2811–2819.
154. Korniyakov I.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V. Dimensional evolution in hydrated K^+ -bearing uranyl sulfates: from 2D-sheets to 3D-frameworks // *CrystEngComm*. **2020**. V. 22. P. 4621–4629.
155. Korniyakov I.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Gurzhiy V.V. Crystal chemistry of the $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$; $T = \text{S, Se}$) compounds: the interplay between chemical composition, pH and structural architecture // *CrystEngComm*. **2021**. V. 23. P. 1140–1148.
156. Kovrugin V.M., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Unprecedented layer topology in the crystal structure of a new organically templated uranyl selenite-selenate // *Mendeleev Commun.* **2012a**. V. 22. P. 11–12.
157. Kovrugin V.M., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. Structural topology and dimensional reduction in uranyl oxysalts: eight novel phases in the methylamine– $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system // *Structural Chemistry*. **2012b**. V. 23. №6. P. 2003–2017.

158. Kovrugin V.M., Colmont M., Terryn C., Colis S., Siidra O.I., Krivovichev S.V., Mentre O. pH controlled pathway and systematic hydrothermal phase diagram for elaboration of synthetic lead nickel selenites // *Inorg. Chem.* **2015**. V. 54. P. 2425–2434.
159. Kovrugin V.M., Colmont M., Siidra O.I., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Mentre O. Pathways for synthesis of new selenium-containing oxo-compounds: Chemical vapor transport reactions, hydrothermal techniques and evaporation method // *J. Cryst. Growth.* **2017**. V. 457. P. 307–313.
160. Koskenlinna M., Valkonen J. Ammonium uranyl hydrogenselenite selenite // *Acta Crystallogr.* **1996**. V. 52. P. 1857–1859.
161. Koskenlinna M., Mutikainen I., Leskela T., Leskela M. Low-temperature crystal structures and thermal decomposition of uranyl hydrogen selenite monohydrate, $[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})$ and diammonium uranyl selenite hemihydrate, $[\text{NH}_4]_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ // *Acta Chem. Scand.* **1997**. V. 51. P. 264–269.
162. Krivovichev S.V. Combinational topology of salts of inorganic oxoacids: zero-, one- and twodimensional uniys with corner-sharing between coordination polyhedra // *Crystallogr. Rev.* **2004**. V. 10. P. 185–232.
163. Krivovichev S.V. *Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts* // Oxford University Press: Oxford, UK. **2008**. 303p.
164. Krivovichev S.V. Crystal chemistry of selenates with mineral-like structures: VII. The structure of $(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_2\text{OH})]$ and some structural features of selenite-selenates // *Geol. Ore Depos.* **2009**. V. 51. P. 663–667.
165. Krivovichev S.V. Actinyl compounds with hexavalent elements (S, Cr, Se, Mo) - structural diversity, nanoscale chemistry, and cellular automata modeling // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**. V. 2010. P. 2594–2603.
166. Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: Quantitative approach // *Acta Crystallogr.* **2012**. V. A68. P. 393–398.
167. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world // *Mineral. Mag.* **2013a**. V. 77. P. 275–326.
168. Krivovichev S.V. Crystal Chemistry of Uranium Oxides and Minerals, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, eds. J. Reedijk and K. Poeppelmeier // Elsevier, Oxford. **2013b**. P. 611–640.
169. Krivovichev S.V. Which inorganic structures are the most complex? // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**. V. 53. P. 654–661.

170. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals and mineral parageneses: Information and its evolution in the mineral world. In: Highlights in Mineralogical Crystallography; Danisi, R., Armbruster, T., Eds.; Walter de Gruyter GmbH: Berlin, Germany; Boston, MA, USA, **2015**. P. 31–73.
171. Krivovichev S.V. Structural complexity and configurational entropy of crystalline solids // *Acta Crystallogr.* **2016**. V. B72. P. 274–276.
172. Krivovichev S.V. Ladders of information: What contributes to the structural complexity in inorganic crystals // *Z. Kristallogr.* **2018**. V. 233. P. 155–161.
173. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. III. New structural themes in the structures of $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$ and $\text{K}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$ // *Can. Mineral.* **2001**. V. 39. P. 197–206.
174. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. VI. New uranyl molybdate units in the structures of $\text{Cs}_4[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2(\text{MoO}_5)]$ and $\text{Cs}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$ // *Can. Mineral.* **2002a**. V. 40. P. 201–209.
175. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal Chemistry of Rubidium Uranyl Molybdates: Crystal Structures of $\text{Rb}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Rb}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ and $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ // *J. Solid State Chem.* **2002b**. V. 168. P. 245–258.
176. Krivovichev S.V., Burns P.C. Geometrical isomerism in uranyl chromates II. Crystal structures of $\text{Mg}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{CrO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_{17}$ and $\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{CrO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_{19}$ // *Z. Kristallogr.* **2003a**. V. 218. P. 683–690.
177. Krivovichev S.V., Burns P.C. First sodium uranyl chromate, $\text{Na}_4[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_3]$: Synthesis and crystal structure determination // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003b**. V. 629. P. 1965–1968.
178. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of K uranyl chromates: Crystal structures of $\text{K}_8[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_5[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_3](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{K}_4[(\text{UO}_2)_3(\text{CrO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_8$ and $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4$ // *Z. Kristallogr.* **2003c**. V. 218. P. 725–732.
179. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. VIII. Crystal structures of $\text{Na}_3\text{Tl}_3[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Na}_{13}\text{Tl}_3[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_3]_4(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Na}_3\text{Tl}_5[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_3]_2(\text{H}_2\text{O})_3$ and $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_4$ // *Can. Mineral.* **2003d**. P. 41. P. 707–720.
180. Krivovichev S.V., Burns P.C. Synthesis and crystal structure of $\text{Li}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$, a uranyl molybdate with chains of corner-sharing uranyl square bipyramids and MoO_4 tetrahedra // *Solid State Sci.* **2003e**. V. 5. P. 481–485.

181. Krivovichev S.V., Burns P.C. Combinatorial topology of uranyl molybdate sheets: syntheses and crystal structures of $(C_6H_{14}N_2)_3[(UO_2)_5(MoO_4)_8](H_2O)_4$ and $(C_2H_{10}N_2)[(UO_2)(MoO_4)_2]$ // *J. Solid State Chem.* **2003f.** V. 170. P. 106–117.
182. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal Chemistry of Uranyl Molybdates. XI. Crystal Structures of $Cs_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$ and $Cs_2[(UO_2)(MoO_4)_2](H_2O)$ // *Can. Mineral.* **2005.** V. 43. P. 713–720.
183. Krivovichev S.V., Burns P.C. Actinide compounds containing hexavalent cations of the VI group elements (S, Se, Mo, Cr, W). In: *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*; Krivovichev, S.V., Burns, P.C., Tananaev, I.G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2007.** P. 95–182.
184. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Synthesis and Crystal Structures of α - and β - $Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004.** V. 630. P. 2736–2742.
185. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Structural diversity of sheets in Rb uranyl selenates: Synthesis and crystal structures of $Rb_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)$, $Rb_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_4$, $Rb_4[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005a.** P. 631. P. 739–744.
186. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Preparation and Crystal Structures of $M[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ ($M = Mg, Zn$) // *Z. Naturforsch.* **2005b.** V. 60(5). P. 538–542.
187. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Synthesis and crystal structures of $M_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ ($M = Co, Zn$) // *J. Alloys Compd.* **2005c.** V. 395. P. 41–47.
188. Krivovichev S.V., Plášil J. Mineralogy and crystallography of uranium. In: *Uranium: from cradle to grave*; Burns P.C. and Sigmon G.E., Eds. MAC Short Courses. **2013.** V. 43. P. 15–119.
189. Krivovichev S.V., Finch R., Burns P.C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. V. Topologically different uranyl molybdate sheets in structures of $Na_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$ and $K_2[(UO_2)(MoO_4)_2](H_2O)$ // *Can. Mineral.* **2002a.** V. 40. P. 193–200.
190. Krivovichev S.V., Cahill C.L., Burns P.C. Syntheses and Crystal Structures of Two Topologically Related Modifications of $Cs_2[(UO_2)_2(MoO_4)_3]$ // *Inorg. Chem.* **2002b.** V. 41. P. 34–39.
191. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Amine-Templated Uranyl Selenates with Layered Structures. I. Structural Diversity of Sheets with a U:Se ratio of 1:2 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005a.** V. 631. P. 2358–2364.
192. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Avdontseva E.Yu., Mersdorf E., Kaindl R. Self-Assembly of Protonated 1,12-Dodecanediamine Molecules and Strongly Undulated Uranyl

- Selenate Sheets in the Structure of Amine-Templated Uranyl Selenate: $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2]_3[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_4)_8](\text{H}_2\text{O})_5$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005b**. V. 2005. P. 1653–1656.
193. Krivovichev S.V., Locock A., Burns P.C. Lone electron pair stereoactivity, cation arrangements and distortion of heteropolyhedral sheets in the structures of $\text{Tl}_2(\text{UO}_2)(\text{AO}_4)_2$ (A = Cr, Mo) // *Z. Kristallogr.* **2005c**. V. 220. P. 10–18.
194. Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Kahlenberg V., Myasoedov B.F. Synthesis and crystal structure of a new uranyl selenite(IV)-selenate(VI), $[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}]_4[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_4(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_4)$ // *Radiochem.* **2006a**. V. 48. P. 217–222.
195. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Topology of inorganic complexes as a function of amine molecular structure in layered uranyl selenates // *Dokl. Phys. Chem.* **2006b**. V. 409. P. 228–232.
196. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Structural chemistry of inorganic actinide compounds // Elsevier, Netherlands. **2007**. 494 p.
197. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Amine-templated uranyl selenates with chiral $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ layers: topology, isomerism, structural relationships // *Z. Kristallogr.* **2009a**. V. 224. P. 316–324.
198. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Uranyl selenates with organic templates: Principles of structure and characteristics of self-organization // *Russ. J. Gen. Chem.* **2009b**. V. 79. P. 2723–2730.
199. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Burns P.C., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Partially ordered organic-inorganic nanocomposites in the system $\text{UO}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3$ // *Radiochem.* **2010**. V. 52. №1. P. 7–11.
200. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Nanoscale chemistry of uranyl selenates in *Actinide Nanoparticle Research*, eds. S.N. Kalmykov, M. Denecke // Springer-Verlag, Heidelberg. **2011**. P. 247–274.
201. Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Popova V.I. Hydrogen bonding and structural complexity in the $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ polymorphs (pseudomalachite, ludjibaite, reichenbachite): combined experimental and theoretical study // *Struct. Chem.* **2016**. V. 27. P. 1715–1723.
202. Krivovichev V.G., Charykova M.V., Vishnevsky A.V. The thermodynamics of selenium minerals in near-surface environments // *Minerals.* **2017**. V. 7. P. 188.

203. Krivovichev S.V., Meisser N., Brugger J., Chernyshov D.V., Gurzhiy V.V. Synchrotron Diffraction Study of the Crystal Structure of $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a Natural Phase Related to Uranopilite // *Minerals*. **2018**. V. 8. P. 569.
204. Krivovichev V.G., Krivovichev S.V., Charykova M.V. Selenium Minerals: Structural and Chemical Diversity and Complexity // *Minerals*. **2019**. V. 9. P. 455.
205. Langer E.M., Walter O., Colle J.-Y., Bosbach D., Alekseev E.V. Unexpected Behavior of Np in Oxo-selenate/Oxo-selenite Systems // *Inorg. Chem.* **2018**. V. 57. P. 1604–1613.
206. Langreiter T., Kahlenberg V. *TEV* – A Program for the Determination of the Thermal Expansion Tensor from Diffraction Data // *Crystals*. **2015**. V. 5. P. 143.
207. Liebau F. Structural chemistry of silicates. Structure, bonding and Classification // Springer-Verlag. Berlin. **1985**. 348 p.
208. Ling J., Sigmon G.E., Burns P.C. Syntheses, structures, characterizations and charge-density matching of novel amino-templated uranyl selenates // *J. Solid State Chem.* **2009**. V. 182. P. 402–408.
209. Ling J., Sigmon G.E., Ward M., Roback N., Burns P.C. Syntheses, structures, and IR spectroscopic characterization of new uranyl sulfate/selenate 1D-chain, 2D-sheet and 3D-framework // *Z. Kristallogr.* **2010**. V. 225. P. 230–239.
210. Liu D.-S., Huang G.-S., Luo Q.-Y., Xu Y.-P., Li X.-F. Poly[tetramethylammonium [nitratouranyl- μ_3 -selenito]] // *Acta Crystallogr.* **2006**. V. E62. P. 1584–1585.
211. Liu D.S., Kuang H.M., Chen W.T., Luo Q.Y., Sui Y. Synthesis, structure, and photoluminescence properties of an organically-templated uranyl selenite // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**. V. 641. P. 2009–2013.
212. Locock A.J., Burns P.C., Duke M.J.M., Flynn T.M. Monovalent cations in structures of the meta-autunite group // *Can. Mineral.* **2004a**. V. 42. P. 973–996.
213. Locock A.J., Burns P.C., Flynn T.M. Divalent transition metals and magnesium in structures that contain the autunite-type sheet // *Can. Mineral.* **2004b**. V. 42. P. 1699–1718.
214. Locock A.J., Burns P.C., Flynn T.M. The role of water in the structures of synthetic hallimondite, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2(\text{H}_2\text{O})_n$ and synthetic parsonsite, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_n$, $0 \leq n \leq 0.5$ // *Am. Mineral.* **2005**. V. 90. P. 240–246.
215. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (Q = S, Se) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction // *J. Am. Chem. Soc.* **1996**. V. 118. №19. P. 4603–4616.
216. Loopstra B.O., Brandenburg N.P. Uranyl selenite and uranyl tellurite // *Acta Crystallogr.* **1978**. V. B34. P. 1335–1337.

217. Lussier A.J., Lopez R.A.K., Burns P.C. A revised and expanded structure hierarchy of natural and synthetic hexavalent uranium compounds // *Can. Mineral.* **2016**. V. 54. P. 177–283.
218. Marukhnov A.V., Pushkin D.V., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Serezhkina L.B. Synthesis and structure of $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)](\text{H}_2\text{O})_4$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* **2008**. V. 53. P. 831–836.
219. Mercier R., Pham T.M., Colomban P. Structure, vibrational study and conductivity of the trihydrated uranyl bis (dihydrogenophosphate): $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Solid State Ionics.* **1985**. V. 15. P. 113–126.
220. Mereiter K. Die kristallstruktur des johannits, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ // *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.* **1982**. V. 30. P. 47–57.
221. Meredith N.A., Polinski M.J., Lin J., Simonetti A., Albrecht-Schmitt T.E. Incorporation of Neptunium(VI) into a uranyl selenite // *Inorg. Chem.* **2012**. V. 51. P. 10480–10482.
222. Mills S.J., Birch W.D., Kolitsch U., Mumme W.G., Grey I.E. Lakebogaite, $\text{CaNaFe}_2^{3+}\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$, a new uranyl phosphate with a unique crystal structure from Victoria, Australia // *Am. Mineral.* **2008**. V. 93. P. 691–697.
223. Mikhailov Yu.N., Kokh L.A., Kuznetsov V.G., Grevtseva T.G., Sokol S.K., Ellert G.V. Synthesis and crystal structure of potassium trisulfatouranylate $\text{K}_4(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$ // *Koord. Khimiya.* **1977**. V. 3. P. 500–513. (in Russian).
224. Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Serezhkina L.B., Demchenko E.A., Serezhkin V.N. Crystal structure of $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Zh. Neorg. Khim.* **1997a**. V. 42. P. 1413–1417. (in Russian).
225. Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Crystal structure of $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Zh. Neorg. Khim.* **1997b**. V. 42. P. 734–738. (in Russian).
226. Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Shishkina O.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Crystal structure of $\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Zh. Neorg. Khim.* **2001**. V. 46. P. 1828–1832. (in Russian).
227. Mills S.J., Christy A.G., Génin J.-M.R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // *Mineral. Mag.* **2012**. V. 76(5). P. 1289–1336.
228. Mistryukov V.E., Mikhailov Yu.N. Structural features of the selenite group in uranyl complexes with neutral ligands // *Koordinats. Khim.* **1983**. V. 9. P. 97–102. (in Russian).
229. Mitscherlich E. Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques // *Ann. Chim. Phys.* **1821**. V. 19. P. 350–419.

230. Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V., Filatov S.K. Phase Transitions and High-Temperature Crystal Chemistry of Polymorphous Modifications of $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Radiochem.* **2004**. V. 46. P. 438–440.
231. Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal Structure of $\text{Tl}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ and Crystal Chemistry of the Compounds $\text{M}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$) // *Radiochem.* **2005**. V. 47. P. 447–451.
232. Nazarchuk E.V., Charkin D.O., Siidra O.I., Gurzhiy V.V. Crystal-chemical features of U(VI) compounds with inorganic complexes derived from $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n]$, $T = \text{S}, \text{Cr}, \text{Se}$: synthesis and crystal structures of two new uranyl sulfates // *Radiochem.* **2018a**. V. 60. №4. P. 345-351.
233. Nazarchuk E.V., Charkin D.O., Siidra O.I., Gurzhiy V.V. Synthesis and Crystal Structures of New Layered Uranyl Compounds Containing Dimers $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_8]$ of Edge-Linked Pentagonal Bipyramids // *Radiochem.* **2018b**. V. 60. P. 498–506.
234. Nipruk O.V., Knyazev A.V., Chernorukov G.N., Pykhova Yu.P. Synthesis and study of hydrated uranium(VI) oxides, $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Radiochem.* **2011**. V. 53. P. 146–150.
235. Ninstö L., Toivonen J., Valkonen J. Uranyl(VI) Compounds. II. The Crystal Structure of Potassium Uranyl Sulphate Dihydrate, $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Chem. Scand., Ser. A.* **1979**. V. 33. P. 621–624.
236. Norquist A.J., Doran M.B., O'Hare D. The effects of linear diamine chain length in uranium sulfates // *Solid State Sci.* **2003a**. V. 5. P. 1149–1158.
237. Norquist A.J., Doran M.B., Thomas P.M., O'Hare D. Structural diversity in organically templated sulfates // *Dalton Trans.* **2003b**. V. 2003. P. 1168–1175.
238. Norquist A.J., Doran M.B., Thomas P.M., O'Hare D. Controlled Structural Variations in Templated Uranium Sulfates // *Inorg.Chem.* **2003c**. V. 42. P. 5949-5953.
239. Ok K.M., Baek J., Halasyamani P.S., O'Hare D. New Layered Uranium Phosphate Fluorides: Syntheses, Structures, Characterizations, and Ion-Exchange Properties of $\text{A}(\text{UO}_2)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+$; $x = 0-1$) // *Inorg. Chem.* **2006**. V. 45. P. 10207–10214.
240. Olds T.A., Plášil J., Kampf A.R., Simonetti A., Sadergaski L.R., Chen Y.S., Burns P.C. Ewingite: Earth's most complex mineral // *Geology.* **2017**. V. 45. P. 1007-1010.
241. Olds T.A., Kampf A.R., Perry S.L., Guo X., Marty J., Rose T.P., Burns P.C. Navrotskyite, IMA2019-026 // *Mineral. Mag.* **2019**. V. 83. P. 619.

242. Palatinus L., Chapuis G. *SUPERFLIP* – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions // *J. Appl. Cryst.* **2007**. V. 40. P. 786–790.
243. Pankova Y.A., Gorelova L.A., Krivovichev S.V., Pekov I.V. The crystal structure of ginorite, $\text{Ca}_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_5$, and the analysis of dimensional reduction and structural complexity in the $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system // *Eur. J. Mineral.* **2018**. V. 30. P. 277–287.
244. Pauliš P., Babka K., Sejkora J., Škácha P. Uranové minerály České republiky a jejich nejvýznamnější naleziště // Kuttna: Kutná Hora, Czech Republic. **2016**. 570p. (in Czech)
245. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I. Beshtauite, $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Mount Beshtau, Northern Caucasus, Russia // *American Mineralogist.* **2014**. V. 99. P. 1783–1787.
246. Péligot E. Untersuchung über das Uran // *Annalen Der Physik Und Chemie.* **1841a**. V. 130. №9. P. 122–125.
247. Péligot E. Ueber das Uran // *Journal Für Praktische Chemie.* **1841b**. V. 24. №1. P. 442–451.
248. Pierrot R., Toussaint J., Verbeek T. La guilleminite, une nouvelle espèce minérale // *B. Soc. Fr. Minéral. Cr.* **1965**. V. 88. P. 132–135.
249. Plášil J. Oxidation-hydration weathering of uraninite: The current state-of-knowledge // *J. Geosci.* **2014**. V. 59. P. 99–114.
250. Plášil J. Uranyl-oxide hydroxy-hydrate minerals: Their structural complexity and evolution trends // *Eur. J. Mineral.* **2018a**. V. 30. P. 237–251.
251. Plášil J. The crystal structure of uranyl-oxide mineral schoepite, $[(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_6$, revisited // *J. Geosci.* **2018b**. V. 63. P. 65–73.
252. Plášil J., Škoda R. New crystal-chemical data for marécottite // *Mineralogical Magazine.* **2015**. V. 79. P. 649–660.
253. Plášil J., Dušek M., Novák M., Čejka J., Císařová I., Škoda, R. Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement // *Am. Mineral.* **2011a**. V. 96. P. 983–991.
254. Plášil J., Mills S.J., Fejfarová K., Dušek M., Novák M., Škoda R., Čejka J., Sejkora J. The crystal structure of natural zippeite, $\text{K}_{1.85}\text{H}^+_{0.15}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_4$, from Jáchymov, Czech Republic // *The Canadian Mineralogist.* **2011b**. V. 49. P. 1089–1103.
255. Plášil J., Hlousek J., Veselovsky F., Fejfarova K., Dusek M., Skoda R., Novak M., Cejka, J., Sejkora J., Ondrus P. Adolfpateraitite, $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, a new uranyl sulphate

- mineral from Jáchymov, Czech Republic // *American Mineralogist*. **2012a**. V. 97. P. 447–454.
256. Plášil J., Hauser J., Petříček V., Meisser N., Mills S.J., Škoda R., Fejfarová K., Čejka J., Sejkora J., Hloušek J., Johannet J.-M., Machovič V., Lapčák L. Crystal structure and formula revision of deliensite, $\text{Fe}[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_7$ // *Mineralogical Magazine*. **2012b**. V. 76. P. 2837–2860.
257. Plášil J., Fejfarová K., Wallwork K.S., Dušek M., Škoda R., Sejkora J., Čejka J., Veselovský F., Hloušek J., Meisser N., Brugger J. Crystal structure of pseudojohannite, with a revised formula, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{12}$ // *American Mineralogist*. **2012c**. V. 97. P. 1796–1803.
258. Plášil J., Kasatkin A.V., Škoda R., Novák M., Kallistová A., Dušek M., Skála R., Fejfarová K., Čejka J., Meisser N., Goethals H., Machovič V., Lapčák L. Leydetite, $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$, a new uranyl sulfate mineral from Mas d'Alary, Lodève, France // *Mineral. Mag.* **2013a**. V. 77. P. 429–441.
259. Plášil J., Kampf A.R., Kasatkin A.V., Marty J., Škoda R., Silva S., Čejka J. Meisserite, $\text{Na}_5(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2013b**. V. 77. P. 2975–2988.
260. Plášil J., Fejfarová K., Škoda R., Dušek M., Marty J., Čejka J. The crystal structure of magnesiozippeite, $\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$, from East Saddle Mine, San Juan County, Utah (U.S.A.) // *Mineral. Petrol.* **2013c**. V. 107. P. 211–219.
261. Plášil J., Kampf A.R., Kasatkin A.V., Marty, J. Bluelizardite, $\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$, a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Journal of Geosciences*. **2014a**. V. 59. P. 145–158.
262. Plášil J., Veselovský F., Hloušek J., Šák M., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Kasatkin A.V. Mathesiusite, $\text{K}_5(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_4(\text{VO}_5)(\text{H}_2\text{O})_4$, a new uranyl vanadate-sulfate from Jáchymov, Czech Republic // *American Mineralogist*. **2014b**. V. 99. P. 625–632.
263. Plášil J., Dušek M., Čejka J., Sejkora J. The crystal structure of rabejacite, the Ca^{2+} -dominant member of the zippeite group // *Mineralogical Magazine*. **2014c**. V. 78. P. 1249–1264.
264. Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V., Novak M., Čejka J., Lapčák L. Svornostite, $\text{K}_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl sulfate mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Journal of Geosciences*. **2015a**. V. 60. P. 113–121.

265. Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V., Škoda R., Novák M., Čejka J. Geschieberite, $K_2(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)_2$, a new uranyl sulfate mineral from Jáchymov // *Mineralogical Magazine*. **2015b**. V. 79. P. 205–216.
266. Plášil J., Meisser N., Čejka J. The crystal structure of $Na_6[(UO_2)(SO_4)_4](H_2O)_4$: X-ray and Raman spectroscopy study // *Canad. Mineral*. **2015c**. V. 54. P. 5–20.
267. Plášil J., Škácha P., Sejkora J., Kampf A.R., Škoda R., Čejka J., Hloušek J., Kasatkin A.V., Pavlíček R., Babka K. Plavnoite, a new K-Mn member of the zippeite group from Jáchymov, Czech Republic // *European Journal of Mineralogy*. **2017**. V. 29. P. 117–128.
268. Ross M., Evans H.T.Jr. The crystal structure of cesium biuranyl trisulphate, $Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$ // *J. Inorg. Nucl. Chem*. **1960**. V. 15. P. 338–351.
269. Sejkora J., Škoda R., Pauliš P. Selenium mineralization of the uranium deposit Zálesí, Rychlebské Hory Mts., Czech Republic // *Mineral. Pol.* **2006**. V. 28. P. 196–198.
270. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Marukhnov A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Synthesis and crystal structure of $Na_3(H_3O)[UO_2(SeO_3)_2]_2 \cdot H_2O$ // *Crystallogr. Rep.* **2009**. V. 54. P. 852–857.
271. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Makarov A.S., Serezhkin V.N. Synthesis and Structure of Cesium-Containing Zippeite // *Radiochem.* **2015**. V. 57. P. 20–25.
272. Sheldrick G.M. A short history of *SHELX* // *Acta Crystallogr.* **2008**. V. A64. P. 112–122.
273. Sheldrick G.M., *SADABS*, Univ. Gottingen, Germany, **2013**.
274. Sheldrick G.M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal structure determination // *Acta Crystallogr.* **2015a**. V. A71. P. 3–8.
275. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // *Acta Crystallogr.* **2015b**. V. C71. P. 3–8.
276. Shvareva T.Y., Albrecht-Schmitt T.E. General route to three-dimensional framework uranyl transition metal phosphates with atypical structural motifs: The case examples of $Cs_2\{(UO_2)_4[Co(H_2O)_2]_2(HPO_4)(PO_4)_4\}$ and $Cs_{3+x}[(UO_2)_3CuH_{4-x}(PO_4)_5] \cdot H_2O$ // *Inorg. Chem.* **2006**. V. 45. P. 1900–1902.
277. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Kayukov R.A., Bubnova R.S., Krivovichev S.V. Cr^{VI} – Cr^V Transition in Uranyl Chromium Compounds: Synthesis and: Synthesis and High-temperature X-ray Diffraction Study of $Cs_2[(UO_2)_2(CrO_4)_3]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**. V. 639. P. 2302–2306.
278. Škácha P., Plášil J., Horák V. Jáchymov mineralogická perla Krušnohoří // *Academia: Prague, Czech Republic*. **2019**. 682p. (in Czech).

279. Swain D., Guru Row T.N. In Situ Crystallography of KHSO_4 : Probing the Kinetic Pathway for the Evolution of a Pyrolysis Reaction in the Crystalline State // *Inorg. Chem.* **2008**. V. 47. P. 8613–8615.
280. Teterin Y.A., Baev A.S., Bogatov S.A. X-ray photoelectron study of samples containing reactor fuel from “lava” and products growing on it which formed at Chernobyl NPP due to the accident // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1994**. V. 68. P. 685–694.
281. Thomas P.M., Norquist A.J., Doran M.B., O’Hare D. Organically templated uranium(VI) sulfates: understanding phase stability using composition space // *J. Mater. Chem.* **2003**. V. 13. P. 88–92.
282. Trombe J.C., Gleizes A., Galy J. Structure of a uranyl diselenite, $\text{UO}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ // *Acta Crystallogr.* **1985**. V. C41. P. 1571–1573.
283. Tulsy E.G., Long J.R. Dimensional Reduction: A Practical Formalism for Manipulating Solid Structures // *Chem. Mater.* **2001**. V. 13. №4. P. 1149–1166.
284. Tyumentseva O.S., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. First Organic–Inorganic Uranyl Chloroselenate: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characteristics // *J. Chem. Crystallogr.* **2013**. V. 43. №10. P. 517–522.
285. Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V., Britvin S.N., Zolotarev A.A., Gurzhiy V.V. Crystallographic Insights into Uranyl Sulfate Minerals Formation: Synthesis and Crystal Structures of Three Novel Cesium Uranyl Sulfates // *Crystals*. **2019**. V. 9. P. 660.
286. Unruh D.K., Baranay M., Baranay M., Burns P.C. Uranium(VI) Tetraoxido Core Coordinated by Bidentate Nitrate // *Inorganic Chemistry*. **2010**. V. 49. P. 6793–6795.
287. Unruh D.K., Baranay M., Pressprich L., Stoffer M., Burns P.C. Synthesis and characterization of uranyl chromate sheet compounds containing edge-sharing dimers of uranyl pentagonal bipyramids // *J. Solid State Chem.* **2012**. V. 186. P. 158–164.
288. Vochten R., Blaton N., Peeters O., Deliens M. Piretite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new calcium uranyl selenite from Shinkolobwe, Shaba, Zaire // *Can. Mineral.* **1996**. V. 34. P. 1317–1322.
289. Walker T.L. Schoepite, a new uranium mineral from Kasolo, Belgian Congo // *Amer. Miner.* **1923**. V. 8. P. 67–69.
290. Worzala H., Schneider M., Kemnitz E., Trojanov S. Über die Bildung und Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**. V. 596. P. 167–171.
291. Wu S.J., Ling J., Wang S.A., Skanthakumar S., Soderholm L., Albrecht-Schmitt T.E., Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. Uranium(VI) adopts a tetraoxido core // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2009**. V. 2009. P. 4039–4042.

292. Wylie E.M., Burns P.C. Crystal structures of six new uranyl selenate and selenite compounds and their relationship with uranyl mineral structures // *Can. Mineral.* **2012**. V. 50. P. 147–157.
293. Wylie E.M., Smith P.A., Peruski K.M., Smith J.S., Dustin M.K., Burns P.C. Effects of ionic liquid media on the cation selectivity of uranyl structural units in five new compounds produced using the ionothermal technique // *CrystEngComm.* **2014**. V. 16. P. 7236–7243.
294. Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Mikhailova J.A. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides: 4. Crystal structures and evolution of structural complexity of quintinite polytypes from the Kovdor alkaline-ultrabasic massif, Kola peninsula, Russia // *Mineral. Mag.* **2018**. V. 82(2). P. 329–346.
295. Zoltai T. Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures // *Am. Miner.* **1960**. V. 45. P. 960-973.

Таблица S2.1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры дерриксита (1) и демесмэкерита (2).

Соединение	Пр. гр.	T [°C]	a [Å] / α [°]	b [Å] / β [°]	c [Å] / γ [°]	V [Å ³]	R_1 ($ F_o \geq 4\sigma F$)	ICSD
1	$Pmn2_1$	-173	5.9679(3)	5.5501(3)	19.0613(9)	631.35(5)	0.0391	2033196
		-120	5.9689(3)	5.5534(4)	19.0643(10)	631.93(6)	0.0358	2033197
		-80	5.9693(2)	5.5579(3)	19.0674(7)	632.59(5)	0.0341	2033198
		-40	5.9702(2)	5.5629(3)	19.0733(8)	633.46(5)	0.0368	2033199
		0	5.9720(3)	5.5688(4)	19.0840(11)	634.67(7)	0.0364	2033200
		30	5.9743(4)	5.5759(4)	19.0983(11)	636.20(7)	0.0433	2033201
		60	5.9784(3)	5.5874(4)	19.1254(11)	638.86(7)	0.0448	2033202
		87	5.9843(3)	5.5966(4)	19.1599(10)	641.69(6)	0.0472	2033203
2	$P-1$	-173	5.6320(4) / 88.622(3)	10.0417(3) / 79.572(4)	11.9844(4) / 89.699(4)	666.39(6)	0.0337	2033206
		-130	5.6406(3) / 88.638(4)	10.0492(4) / 79.578(5)	11.9810(8) / 89.763(4)	667.73(7)	0.0343	2033207
		-90	5.6456(3) / 88.654(4)	10.0564(4) / 79.604(4)	11.9803(6) / 89.804(4)	668.82(5)	0.0327	2033208
		-60	5.6548(3) / 88.649(4)	10.0640(5) / 79.611(5)	11.9794(7) / 89.824(4)	670.38(7)	0.0321	2033209
		-30	5.6594(5) / 88.659(3)	10.0663(4) / 79.634(5)	11.9792(5) / 89.844(5)	671.12(7)	0.0348	2033210
		0	5.6611(4) / 88.658(3)	10.0691(3) / 79.631(4)	11.9759(4) / 89.878(4)	671.31(5)	0.0354	2033211
		30	5.6628(3) / 88.670(4)	10.0773(4) / 79.684(4)	11.9753(6) / 89.912(4)	672.16(5)	0.0342	2033212
		60	5.6660(3) / 88.671(3)	10.0840(4) / 79.718(4)	11.9746(5) / 89.932(3)	673.00(5)	0.0345	2033213
87	5.6699(5) / 88.674(4)	10.0953(4) / 79.773(6)	11.9744(7) / 89.940(5)	674.33(8)	0.0361	2033214		

Таблица S2.2. Выборочные геометрические параметры (длины связей, Å; и углы, °) в структуре дерриксита (1).

		-173 °C	87 °C		-173 °C	87 °C
U1-O1		1.802(18)	1.79(3)	Cu3-O6	2.438(15)	2.46(2)
U1-O2		1.776(18)	1.77(3)	Cu3-HO7	×2 1.973(12)	1.966(14)
<U1-O _U >		1.789	1.78	Cu3-HO8	2.374(16)	2.39(2)
U1-O3	×2	2.271(12)	2.284(16)	Cu3-HO10	×2 1.970(10)	1.972(12)
U1-O5	×2	2.315(13)	2.324(17)	<Cu3-O>	2.116	2.12
<U1-O _{eq} >		2.293	2.30			
Se1-O3	×2	1.736(13)	1.726(19)	U1-O3-Se1	143.2(7)	143.5(12)
Se1-O4		1.666(15)	1.67(2)	U1-O5-Se2	143.3(8)	143.5(11)
<Se1-O>		1.713	1.71	Se1-O4-Cu1	135.7(4)	136.0(6)
Se2-O5	×2	1.720(12)	1.715(18)	Se1-O4-Cu2	122.6(8)	122.4(11)
Se2-O6		1.653(15)	1.64(2)	Se2-O6-Cu1	127.6(5)	127.8(8)
<Se2-O>		1.698	1.69	Se2-O6-Cu3	138.8(9)	138.8(12)
Cu1-O4		2.391(12)	2.402(16)	Cu1-O4-Cu1	77.3(5)	77.1(6)
Cu1-O6		2.398(13)	2.436(18)	Cu1-O4-Cu2	83.1(4)	82.8(6)
Cu1-HO7		1.982(13)	2.015(15)	Cu1-O6-Cu1	76.9(5)	75.7(6)
Cu1-HO8		1.912(10)	1.914(12)	Cu1-O6-Cu3	82.2(4)	81.5(6)
Cu1-HO9		1.922(10)	1.927(13)	Cu1-HO7-Cu2	103.6(5)	103.7(6)
Cu1-HO10		2.014(11)	2.044(14)	Cu3-HO7-Cu1	106.9(5)	106.9(7)
<Cu1-O>		2.103	2.12	Cu3-HO7-Cu2	97.2(5)	98.0(6)
Cu2-O4		2.399(16)	2.44(2)	Cu1-HO8-Cu1	102.4(7)	102.7(9)
Cu2-HO7	×2	2.008(11)	2.000(13)	Cu1-HO8-Cu3	93.0(5)	93.3(7)
Cu2-HO9		2.267(16)	2.283(19)	Cu1-HO9-Cu1	102.0(7)	102.0(9)
Cu2-HO10	×2	1.958(10)	1.969(12)	Cu1-HO9-Cu2	96.5(5)	96.7(6)
<Cu2-O>		2.100	2.11	Cu2-HO10-Cu1	106.2(5)	105.6(6)
				Cu2-HO10-Cu3	98.9(5)	98.8(6)
				Cu3-HO10-Cu1	103.4(5)	103.3(6)

Таблица S2.3. Выборочные геометрические параметры (длины связей, Å; и углы, °) в структуре демесэкерита (2).

	-173 °C	87 °C		-173 °C	87 °C
U1-O1	1.777(7)	1.772(8)	Cu3-O7	2.049(7)	2.060(8)
U1-O2	1.792(7)	1.780(8)	Cu3-O10	2.025(7)	2.041(8)
<U1-O _U >	1.785	1.776	Cu3-HO12	2.366(6)	1.950(7)
U1-O3	2.393(6)	2.394(6)	Cu3-HO12	1.956(6)	2.372(7)
U1-O5	2.465(6)	2.477(6)	Cu3-HO13	1.958(6)	1.944(7)
U1-O6	2.355(6)	2.361(7)	Cu3-H ₂ O15	2.386(7)	2.407(9)
U1-O8	2.349(7)	2.363(7)	<Cu3-O>	2.123	2.129
U1-O9	2.374(6)	2.377(6)			
<U1-O _{eq} >	2.387	2.394	U1-O3-Se1	119.6(4)	120.5(4)
Se1-O3	1.719(6)	1.710(7)	U1-O5-Se1	125.2(3)	125.7(3)
Se1-O4	1.699(6)	1.709(6)	U1-O6-Se2	139.1(4)	140.2(5)
Se1-O5	1.719(7)	1.716(7)	U1-O8-Se2	144.3(4)	143.5(5)
<Se1-O>	1.712	1.712	U1-O9-Se3	124.9(3)	126.5(4)
Se2-O6	1.710(6)	1.694(7)	Se1-O4-Pb1	125.0(3)	124.0(3)
Se2-O7	1.710(6)	1.703(6)	Se1-O4-Cu2	130.0(4)	130.3(4)
Se2-O8	1.691(7)	1.680(9)	Se1-O5-Pb1	121.6(3)	121.8(3)
<Se2-O>	1.704	1.692	Se2-O7-Cu1	129.8(4)	130.0(4)
Se3-O9	1.687(7)	1.673(8)	Se2-O7-Cu3	120.9(4)	122.1(5)
Se3-O10	1.708(6)	1.705(7)	Se3-O10-Cu1	138.3(3)	137.8(4)
Se3-O11	1.725(6)	1.712(6)	Se3-O10-Cu3	116.8(4)	116.6(4)
<Se3-O>	1.707	1.697	Se3-O11-Pb1	107.9(3)	108.4(3)
Pb1-O4	2.748(6)	2.754(7)	Se3-O11-Cu2	122.1(3)	123.0(3)
Pb1-O5	2.642(6)	2.644(7)	Se3-O11-Cu2	116.1(4)	116.0(4)
Pb1-O6	2.932(6)	2.924(7)	Cu2-O4-Pb1	99.1(2)	100.3(2)
Pb1-O7	3.068(7)	3.085(7)	Cu3-O7-Cu1	102.8(2)	102.2(2)
Pb1-O10	2.934(6)	2.949(7)	Cu3-O10-Cu1	95.2(2)	95.0(3)
Pb1-O11	2.536(6)	2.567(6)	Cu2-O11-Pb1	98.1(2)	97.4(2)
Pb1-HO13	2.376(6)	2.390(7)	Cu2-O11-Pb1	105.9(2)	105.4(2)
Pb1-HO14	2.484(6)	2.496(7)	Cu2-O11-Cu2	104.3(3)	103.9(3)
Pb1-H ₂ O15	3.099(8)	3.111(10)	Cu1-HO12-Cu3	100.5(2)	101.7(2)
<Pb1-O>	2.758	2.769	Cu1-HO12-Cu3	107.5(3)	107.6(3)
Cu1-O7 ×2	2.193(7)	2.240(7)	Cu3-HO12-Cu3	93.5(3)	93.2(3)
Cu1-O10 ×2	2.222(6)	2.208(7)	Cu2-HO13-Pb1	92.3(2)	92.1(2)
Cu1-HO12 ×2	1.935(7)	1.933(7)	Cu3-HO13-Pb1	114.3(3)	115.1(3)
<Cu1-O>	2.117	2.127	Cu3-HO13-Cu2	130.3(4)	130.5(4)
Cu2-O4	1.984(6)	1.978(6)	Cu2-HO14-Pb1	112.1(3)	112.4(3)
Cu2-O11	2.380(6)	2.403(7)	Cu2-HO14-Pb1	101.8(2)	102.5(3)
Cu2-O11	2.003(6)	2.026(7)	Cu2-HO14-Cu2	98.3(3)	98.3(3)
Cu2-HO13	2.426(7)	2.452(7)			
Cu2-HO14	1.982(6)	1.956(7)			
Cu2-HO14	1.956(7)	1.989(6)			
<Cu2-O>	2.122	2.134			

Таблица S2.4. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**47**).

Crystal System	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a , Å	11.931(2)
b , Å	14.246(6)
c , Å	20.873(4)
β , °	102.768(15)
V , Å ³	3460.1(18)
Z	4
ρ_{calc} , g/cm ³	4.170
μ , mm ⁻¹	16.244
Crystal dimensions, μm	$2 \times 3 \times 12$
λ , Å	0.800000
2Θ range, deg.	4.92–43.22
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	12545
Independent reflections	3805 [$R_{\text{int}} = 0.144$]
Data/restraints/parameters	3805/12/243
GOF	1.049
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.173, wR_2 = 0.380, R_{\text{free}} = 0.192$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.179, wR_2 = 0.386, R_{\text{free}} = 0.201$
$R_1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $; $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$; $s = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p)\}^{1/2}$ where n is the number of reflections, and p is the number of refinement parameters.	

Таблица S2.5. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 48, 50, и 51.

Соединение	48	50	51
Crystal System	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
<i>a</i> (Å)	9.2021(3)	7.5829(3)	10.8351(5)
<i>b</i> (Å)	13.2434(5)	14.4441(11)	9.0317(5)
<i>c</i> (Å)	12.5610(3)	14.6458(14)	11.8494(6)
α (°)	90	93.737(7)	90
β (°)	90	99.535(5)	110.7510(10)
γ (°)	90	99.614(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	1530.77(8)	1552.6(2)	1084.35(10)
Molecular weight	520.51	1871.87	727.97
Space group	<i>Pnma</i>	<i>P</i> -1	<i>P2₁/n</i>
μ (mm ⁻¹)	26.156	17.779	22.004
Temperature (K)		293(2)	
<i>Z</i>	8	2	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	4.517	4.004	4.459
Crystal size (mm ³)	0.06 × 0.04 × 0.02	0.04 × 0.03 × 0.005	0.08 × 0.05 × 0.02
Diffractionmeter	Bruker Kappa Apex II Duo		
Radiation	MoK α		
Total reflections	13617	8814	27773
Unique reflections	1824	5151	2493
Angle range 2 θ (°)	4.47–55.00	3.84–50.00	4.38–55.00
Reflections with $ F_o \geq 4\sigma_F$	1560	3806	2308
<i>R</i> _{int}	0.0503	0.0784	0.0358
<i>R</i> _{σ}	0.0201	0.0949	0.0154
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0261	0.0829	0.0131
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0607	0.2050	0.0278
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0336	0.1077	0.0157
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0648	0.2215	0.0287
<i>S</i>	1.054	1.068	1.040
ρ_{\min} , ρ_{\max} , e/Å ³	-1.097, 2.145	-4.179, 3.819	-0.604, 0.692
CSD	1965819	1965817	1965818

$R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$; $s = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p)\}^{1/2}$ where n is the number of reflections, and p is the number of refinement parameters.

Таблица S2.6. Данные по химическому составу соединений **52 – 59**, полученные в результате электронно-зондового микроанализа.

Соединение	Данные по структуре	Обнаружено по EDX*
53	K 3.00, U 3.00, S 5.00	K 2.92, U 3.05, S 5.03
54	K 3.50, U 3.00, S 5.00	K 3.45, U 2.96, S 5.09
55	K 5.00, U 6.00, S 10.00	4.93, U 6.05, S 10.02
56	K 2.00, U 2.00, S 3.00	K 1.94, U 2.04, S 3.02
57	K 2.00, U 2.00, S 3.00	K 1.98, U 1.96, S 3.06
58	K 2.00, U 2.00, S 3.00	K 1.95, U 2.02, S 3.03
59	K 1.00, U 2.00, S 3.00	K 1.05, U 1.97, S 2.98

* - Небольшие фрагменты монокристаллов соединений, предварительно проверенные методом РСА, были измельчены, запрессованы, и напылены углеродом. Химический состав был определён с использованием СЭМ Hitachi TM 3000, оснащённого спектрометром Oxford EDX; экспозиция 15 с на точку в режиме ЭД (ускоряющее напряжение 15 kV). Стандарты: сильвин (КК), пирит (СК), и U₃O₈ (УК)

Таблица S2.7. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур **52 – 59**.

Соединение	Формула	Пр. гр.	<i>a</i> , Å / α, °	<i>b</i> , Å / β, °	<i>c</i> , Å / γ, °	<i>V</i> , Å ³	<i>R</i> ₁	ICSD
52	K ₂ [(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O	<i>Pna</i> 2 ₁	13.773(4)	7.288(2)	11.556(4)	1160.0(5)	0.033	415527
53	K ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₃ (SO ₄) ₅ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₅	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	12.774(4)	11.339(3) / 92.088(6)	20.734(6)	3001.1(16)	0.0252	1996652
54	K _{3.5} (H ₃ O) _{0.5} [(UO ₂) ₃ (SO ₄) ₅ (H ₂ O)](H ₂ O) _{1.5}	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	9.8901(3)	16.1105(5) / 98.038(2)	17.2862(5)	2727.23(14)	0.0358	1996653
55	K ₅ (H ₅ O) ₂ [(UO ₂) ₆ (SO ₄) ₁₀ (H ₂ O) ₄](HSO ₄)(H ₂ O) _{3.25}	<i>Amm</i> 2	12.8259(6)	18.2778(9)	13.3388(7)	3127.0(3)	0.0184	430715
56	α-K ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₃	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	17.3051(2)	12.5613(1) / 96.577(1)	17.3240(2)	3741.01(7)	0.0212	1996656
57	β-K ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₃	<i>Pnma</i>	11.465(7)	12.605(7)	12.944(8)	1870.7(19)	0.0291	1996654
58	K ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O)](H ₂ O)	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.229(6)	14.862(10) / 92.921(14)	13.921(14)	1626.8(19)	0.0238	1996651
59	K(H ₃ O)[(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O)]	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	11.1337(15)	10.0463(13) / 101.280(3)	14.697(2)	1612.2(4)	0.0126	1996655

Таблица S3.1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 60

– 74.

Соединение	Содержание Se в структуре	Пр. гр.	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$R_1 (Fo \geq 4\sigma F)$	ICSD
60	100	$P2_1/c$	11.456(2)	10.231(1) / 101.901(4)	14.809(2)	1698.4(4)	0.0547	423517 *
61	95.3	$P2_1/c$	11.4448(12)	10.2486(11) / 101.834(2)	14.8096(16)	1700.1(3)	0.0245	430719
62	88.7	$P2_1/c$	11.4176(12)	10.2339(10) / 101.796(2)	14.7868(15)	1691.3(3)	0.0224	430718
63	81.7	$P2_1/c$	11.4014(3)	10.2270(3) / 101.710(1)	14.7706(4)	1686.44(8)	0.0293	430717
64	78.5	$C2/c$	17.7579(18)	8.1510(7) / 97.035(3)	17.7750(17)	2553.5(4)	0.0318	430725
65	76.8	$C2/c$	17.774(4)	8.1557(18) / 97.089(4)	17.785(4)	2558.5(10)	0.0204	430722
66	80.5	$C2/c$	17.7681(16)	8.1487(7) / 96.984(2)	17.7917(15)	2556.9(4)	0.0236	430726
67	76.8	$C2/c$	17.7245(4)	8.1359(2) / 97.001(1)	17.7502(4)	2540.58(10)	0.0257	430728
68	63.9	$P2_1$	8.2050(7)	57.399(5) / 93.265(2)	10.3222(8)	4853.4(7)	0.0649	430727
69	53.9	$Amm2$	12.9496(10)	18.5797(14)	13.5134(11)	3251.3(4)	0.0269	430724
70	46.2	$Amm2$	12.9158(5)	18.5289(7)	13.4353(5)	3215.3(2)	0.0440	430723
71	38.8	$Amm2$	12.879(2)	18.497(3)	13.402(2)	3192.5(9)	0.0422	430720
72	29.2	$Amm2$	12.8777(6)	18.4628(6)	13.3817(5)	3181.6(2)	0.0331	430721
73	16.2	$Amm2$	12.8530(17)	18.369(2)	13.402(2)	3164.2(8)	0.0451	430716
74	0	$Amm2$	12.8259(6)	18.2778(9)	13.3388(7)	3127.0(3)	0.0184	430715

* – Gurzhiy et al., 2012a

Таблица S3.2. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 75 – 84.

Соединение	Содержание Se в структуре	Пр. гр.	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$R_1 (F_o \geq 4\sigma F)$	ICSD
1	0	$P-42_1m$	9.6165(8)	9.6165(8)	8.1055(9)	749.57(15)	0.0135	432238
2	10.0	$P-42_1m$	9.6268(12)	9.6268(12)	8.1119(10)	751.8(2)	0.0147	432239
3	19.0	$P-42_1m$	9.6518(12)	9.6518(12)	8.1163(10)	756.1(2)	0.0163	432240
4	28.3	$P-42_1m$	9.6835(10)	9.6835(10)	8.1328(12)	762.61(19)	0.0174	432241
5	38.7	$P-42_1m$	9.6926(7)	9.6926(7)	8.1354(8)	764.29(13)	0.0124	432242
6	49.3	$P-42_1m$	9.7075(19)	9.7075(19)	8.1407(16)	767.1(3)	0.0216	432243
7	67.7	$P-42_1m$	9.7828(14)	9.7828(14)	8.1537(16)	780.3(3)	0.0222	432244
8	83.3	$P-42_1m$	9.8082(17)	9.8082(17)	8.1477(19)	783.8(3)	0.0202	432245
9	100	$P-42_1m$	9.8560(16)	9.8560(16)	8.1587(14)	792.5(3)	0.0201	432446
10	100	$Pna2_1$	14.367(3)	11.682(3)	7.826(1)	1313(1)	0.053	94526 *

* – Mikhailov et al., 2001

Таблица S3.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 90 –

114.

Соединение	Содержание Se в структуре	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	<i>V</i> , Å ³	<i>R</i> ₁	ICSD
90	0	<i>P2</i> ₁	6.3876(12)	11.304(2)	8.2306(19)	90.345(4)	594.3(2)	0.0128	1923269
91	6.0	<i>P2</i> ₁	6.3910(15)	11.306(3)	8.246(2)	90.267(5)	595.8(2)	0.0120	1923266
92	9.0	<i>P2</i> ₁	6.3949(16)	11.323(3)	8.258(2)	90.095(5)	597.9(3)	0.0283	1923264
93	16.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.824(3)	8.2843(18)	11.353(2)	90	1206.1(4)	0.0162	1923268
94	22.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.828(3)	8.296(2)	11.363(3)	90	1209.2(5)	0.0210	1923271
95	30.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.8572(19)	8.3529(12)	11.4457(16)	90	1229.2(3)	0.0178	1923265
96	47.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.876(3)	8.3600(18)	11.452(3)	90	1232.7(5)	0.0203	1923267
97	58.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3582(16)	11.504(3)	12.964(3)	90.680(5)	1246.5(5)	0.0204	1923272
98	64.5	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3811(4)	11.5059(6)	12.9887(7)	90.721(1)	1252.4(1)	0.0192	1923274
99	78.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.382(2)	11.562(3)	13.023(3)	90.823(4)	1262.0(5)	0.0179	1923270
100	100	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.4694(4)	11.6410(5)	13.1904(6)	91.217(1)	1300.2(1)	0.0193	1923273
101	0	<i>Pmn2</i> ₁	12.7506(1)	8.3095(1)	11.2929(1)	90	1196.50(2)	0.0277	2039104
102	7.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.7808(3)	8.2806(2)	11.3074(3)	90	1196.69(5)	0.0247	2039102
103	18.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.7830(4)	8.2863(3)	11.3033(5)	90	1197.28(7)	0.0164	2039112
104	30.5	<i>Pmn2</i> ₁	12.8182(2)	8.2926(2)	11.3803(2)	90	1209.68(4)	0.0186	2039101
105	39.5	<i>Pmn2</i> ₁	12.8291(9)	8.2825(5)	11.3826(6)	90	1209.48(13)	0.0308	2039103
106	51.5	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3202(4)	11.4227(4)	12.8820(6)	92.718(4)	1222.92(9)	0.0388	2039105
107	61.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3598(1)	11.4808(2)	12.9631(1)	92.894(1)	1242.58(3)	0.0172	2039107
108	69.5	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3534(3)	11.4839(3)	12.9409(4)	92.931(3)	1239.79(7)	0.0167	2039108
109	78.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3752(2)	11.5330(3)	13.0328(3)	93.103(2)	1257.01(5)	0.0256	2039106
110	89.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3902(1)	11.5601(2)	13.0744(2)	93.309(1)	1265.99(3)	0.0140	2039109
111	100.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3912(2)	11.5652(3)	13.1209(3)	93.533(2)	1270.91(5)	0.0166	2039113
112	0	<i>Pmn2</i> ₁	12.8695(3)	8.28206(15)	11.2920(2)	90	1203.57(4)	0.0207	2039110
113	0	<i>Pmn2</i> ₁	12.9198(3)	8.2988(2)	11.2962(3)	90	1211.17(5)	0.0408	2039114
114	0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	6.5114(1)	11.3829(2)	8.3439(2)	90.773(2)	618.38(2)	0.0154	2039111

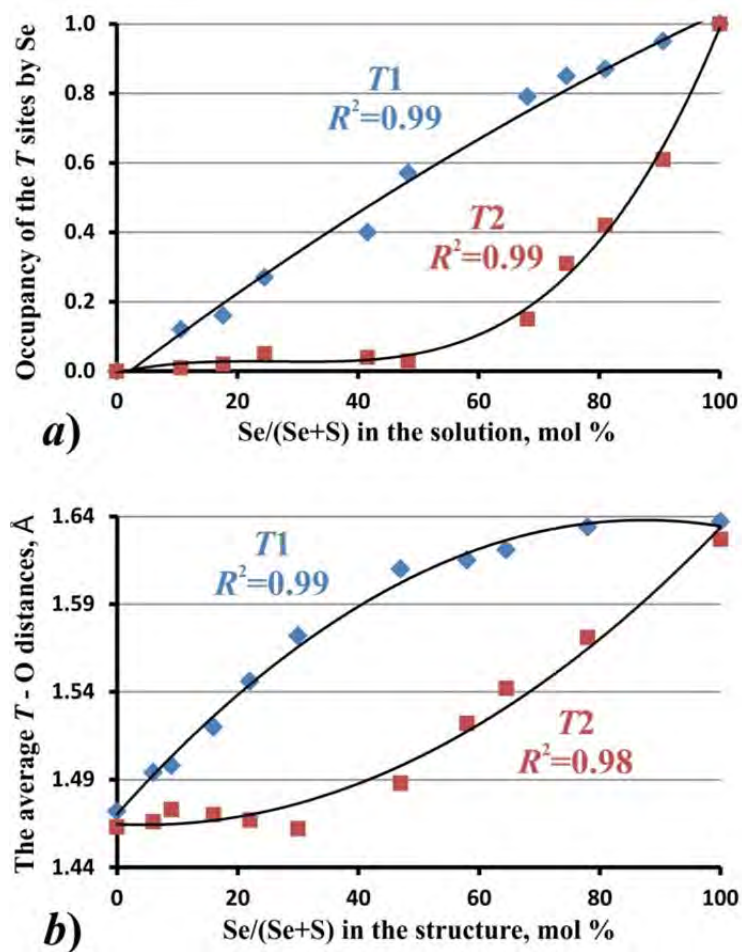


Рисунок S3.2. Заселённость позиций T^{6+} атомами Se (ф.ед.) (a), вариации средних значений связи T^{6+} -O с увеличением количества Se (b) в структурах 90–100. Полиномиальные или экспоненциальные тренды показаны с коэффициентами корреляции.

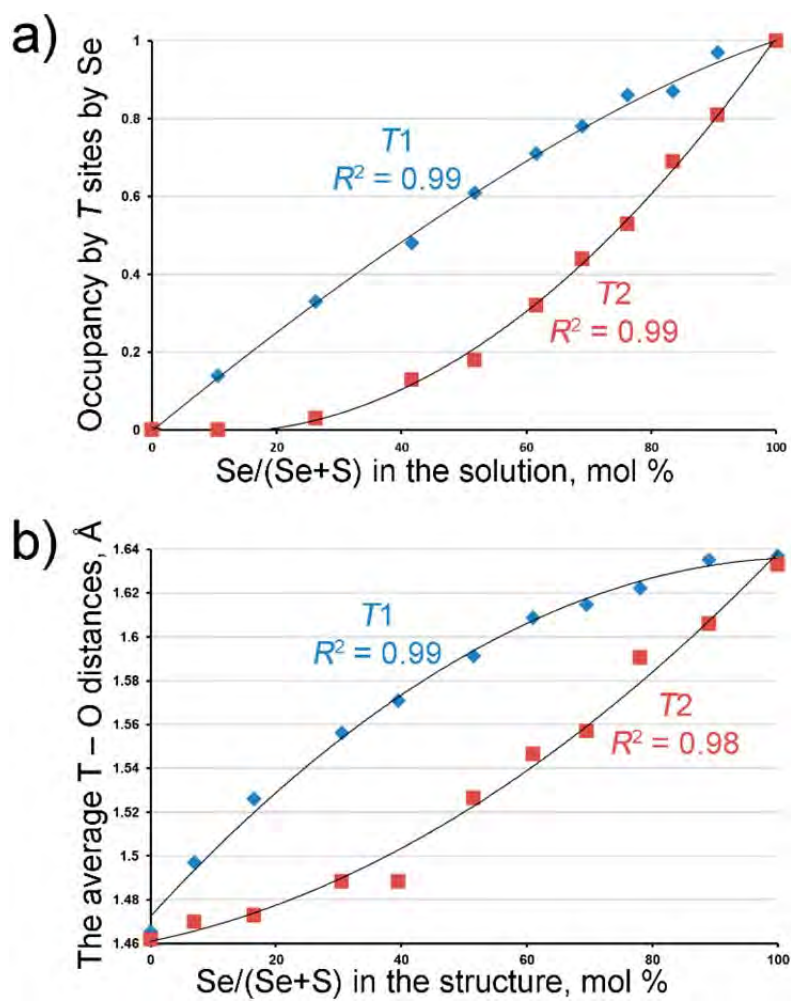


Рисунок S3.3. Заселённость позиций T^{6+} атомами Se (ф.ед.) (а), вариации средних значений связи $T^{6+}-O$ с увеличением количества Se (б) в структурах 101–111. Полиномиальные тренды показаны с коэффициентами корреляции.

Таблица S3.4. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 115–117.

Compound	115	116	117
Formula Mass	1103.16	1121.18	1078.55
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a (Å)	10.8620(5)	11.3575(5)	8.677(3)
b (Å)	11.1105(5)	11.0210(5)	10.294(3)
c (Å)	17.8815(8)	17.8038(8)	26.474(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90.6080(10)	97.521(7)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	2157.98(17)	2228.39(17)	2344.4(12)
Size (mm ³)	0.19×0.12×0.05	0.21×0.11×0.05	0.18×0.11×0.05
μ (mm ⁻¹)	20.130	19.500	14.258
Z	4	4	4
2θ range, °	4.32–54.00	3.59–55.00	3.10–55.00
D_{calc} (g/cm ³)	3.395	3.342	3.056
Total ref.	23149	24352	21281
Unique ref.	4714	5118	5381
Unique $ F_o \geq 4\sigma_F$	4536	4475	4953
R_{int}	0.0748	0.0758	0.0756
R_σ	0.0433	0.0455	0.0432
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0252	0.0246	0.0241
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0587	0.0545	0.0570
GOF	1.053	1.003	1.041
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$, e/Å ³	-1.764, 1.990	-2.142, 1.749	-1.476, 1.328
CCDC	1518914	1518912	1518913

Note: $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$; $\text{GOF} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p) \}^{1/2}$ where n is the number of reflections and p is the number of refined parameters.

Таблица S3.5. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры

118.

a (Å)	8.3908(11)
b (Å)	12.3602(11)
c (Å)	10.9150(13)
α (°)	90.00
β (°)	101.567(10)
γ (°)	90.00
V (Å ³)	1109.0(2)
Space group	$P2_1$
μ (mm ⁻¹)	19.588
Z	2
D_{calc} (г/см ³)	3.267
Size (mm ³)	0.16×0.10×0.08
Radiation	MoK α
Total ref.	9971
Unique ref.	5405
2θ range, °	3.80 – 58.44
Unique $ F_o \geq 4\sigma_F$	4861
R_{int}	0.0744
R_{σ}	0.0713
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0456
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.1095
R_1 (all data)	0.0531
wR_2 (all data)	0.1128
S	1.070
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}, e/\text{Å}^3$	-3.545, 1.277

Note: $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c||/\Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $\text{GOF} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)]/(n - p) \}^{1/2}$ where n is the number of reflections and p is the number of refined parameters.

Таблица S3.6. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 121–124.

Compound	121	122	123	124
Formula Mass	1520.75	2429.57	1501.85	1765.15
Space group	<i>Pna2</i> ₁	<i>P</i> -1	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	16.8623(10)	8.7587(14)	10.147(3)	10.210(2)
<i>b</i> (Å)	18.0113(11)	13.067(2)	18.726(6)	19.151(4)
<i>c</i> (Å)	10.1928(6)	23.009(4)	17.076(5)	17.819(3)
α (°)	90	73.807(3)	90	90
β (°)	90	88.980(4)	99.043(7)	98.959(3)
γ (°)	90	86.129(3)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3095.7(3)	2523.1(7)	3204.5(16)	3441.7(11)
Size (mm ³)	0.12×0.08×0.02	0.09×0.05×0.01	0.08×0.06×0.01	0.11×0.08×0.01
μ (mm ⁻¹)	16.112	17.968	15.564	19.483
<i>Z</i>	4	2	4	4
2 θ range, °	3.31–53.00	3.25–55.00	4.35–55.00	3.14–60.00
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	3.263	2.555	3.113	3.407
Total ref.	33416	27045	21416	40892
Unique ref.	7115	11564	7334	10021
Unique $ F_o \geq 4\sigma_F$	6371	8381	5456	9433
<i>R</i> _{int}	0.1079	0.0761	0.0423	0.0263
<i>R</i> _{σ}	0.0712	0.0941	0.0534	0.0250
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0392	0.0359	0.0340	0.0441
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0923	0.0622	0.0679	0.1116
GOF	1.031	0.845	0.990	1.058
ρ_{\min}, ρ_{\max} , e/Å ³	-1.335, 2.038	-2.366, 1.827	-1.486, 1.998	-2.466, 1.981
CCDC	1581587	1581588	1581589	1581590

Note: $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $s = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)]/(n - p)\}^{1/2}$ where *n* is the number of reflections and *p* is the number of the refined parameters.

Таблица S3.7. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 125–128.

Compound	125	126	127	128
Formula Mass	698.15	838.20	587.05	639.08
Space group	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	7.6176(9)	12.7463(11)	8.475(3)	7.5635(15)
<i>b</i> (Å)	12.1811(16)	12.4261(7)	12.264(2)	7.6188(15)
<i>c</i> (Å)	19.258(2)	14.9928(11)	10.404(3)	12.101(2)
α (°)	90	90	90	79.559(15)
β (°)	90	113.433(6)	95.23(3)	89.272(16)
γ (°)	90	90	90	82.356(16)
<i>V</i> (Å ³)	1787.0(4)	2178.8(3)	1076.9(5)	679.6(2)
Size (mm ³)	0.20×0.16×0.04	0.18×0.12×0.03	0.11×0.08×0.01	0.14×0.07×0.02
μ (mm ⁻¹)	13.215	12.526	21.864	17.351
<i>Z</i>	4	4	4	2
2 θ range, °	3.96–53.00	3.48–52.00	5.15–53.00	3.42–55.00
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	2.595	2.555	3.621	3.123
Total ref.	11773	14994	7934	5568
Unique ref.	1942	4344	2148	2874
Unique $ F_o \geq 4\sigma_F$	1656	3622	1583	2552
<i>R</i> _{int}	0.0810	0.0555	0.0942	0.0300
<i>R</i> _{σ}	0.0404	0.0391	0.0715	0.0346
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0420	0.0462	0.0534	0.0253
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0708	0.0675	0.0757	0.0500
GOF	1.169	1.289	1.114	1.066
$\rho_{\min}, \rho_{\max}, e/\text{Å}^3$	-1.460, 0.981	-1.188, 0.975	-1.526, 1.238	-1.114, 0.975
CCDC	1514590	1514589	1514592	1514591

Note: $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c||/\Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $GOF = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)]/(n - p) \}^{1/2}$ where *n* is the number of reflections and *p* is the number of refined parameters.

Таблица S3.8. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 129–132.

Compound	129	130	131	132
fw	639.99	623.99	1020.98	1042.96
crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	7.5496(7)	8.2366(10)	8.5827(13)	8.4842(10)
<i>b</i> (Å)	12.0135(9)	7.5888(6)	10.0730(15)	10.2368(8)
<i>c</i> (Å)	15.8362(13)	22.260(2)	10.0915(14)	24.228(2)
α (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (deg)	90.00	104.566(9)	95.980(12)	102.803(9)
γ (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1436.3(2)	1346.7(2)	867.7(2)	2051.9(3)
<i>Z</i>	4	4	2	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	2.960	3.078	3.908	3.376
μ (mm ⁻¹)	16.423	17.507	25.012	21.166
2θ range (deg)	4.26 – 53.66	3.78 – 58.64	4.06 – 50.00	3.44 – 50.00
reflections collected	10099	12119	5477	12326
independent reflections	1605 [<i>R</i> (int) = 0.0875]	3656 [<i>R</i> (int) = 0.0828]	2931 [<i>R</i> (int) = 0.1271]	3602 [<i>R</i> (int) = 0.1698]
gof ^a	1.334	0.996	1.083	1.049
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	0.0467, 0.0860	0.0466, 0.0637	0.1072, 0.2712	0.0674, 0.1551
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [all data]	0.0566, 0.0882	0.0785, 0.0688	0.1126, 0.2766	0.0957, 0.1693
CCDC	866553	866549	866547	866553

^a gof = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$. ^b *R*₁ = $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$. *wR*₂ = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]]^{1/2}$

Таблица S3.9. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур 133–136.

Compound	133	134	135	136
fw	1692.97	1678.91	2709.91	2946.25
crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>Pnna</i>	<i>Ibca</i>	<i>Pca2</i> ₁	<i>Pnma</i>
<i>a</i> (Å)	16.4221(14)	20.956(2)	31.505(2)	30.9728(19)
<i>b</i> (Å)	18.4773(9)	34.767(8)	10.3688(6)	37.022(2)
<i>c</i> (Å)	10.3602(5)	18.663(2)	16.2424(11)	10.4171(5)
α (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
γ (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	3143.7(3)	13597(4)	5305.9(6)	11945.0(11)
<i>Z</i>	4	16	4	8
<i>D</i> _c (g cm ⁻³)	3.577	3.280	3.392	3.277
μ (mm ⁻¹)	21.319	19.720	20.814	20.086
2 θ range (deg)	4.40 – 50.00	2.34 – 47.00	2.58 – 49.00	2.20 – 49.00
reflections collected	18468	32094	27846	61466
independent reflections	2774 [<i>R</i> (int) = 0.1191]	4913 [<i>R</i> (int) = 0.3280]	8463 [<i>R</i> (int) = 0.2070]	10116 [<i>R</i> (int) = 0.2139]
gof ^a	1.104	0.968	0.997	1.055
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^b	0.0541, 0.1119	0.1040, 0.1867	0.0852, 0.1901	0.0858, 0.1736
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [all data]	0.0790, 0.1216	0.2138, 0.2287	0.1305, 0.2150	0.1556, 0.2083
CCDC	866546	866551	866548	866550

^a gof = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$. ^b *R*₁ = $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$. *wR*₂ = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]]^{1/2}$

Таблица S3.10. Фазы оксосолей уранила с моновалентными катионами в системе $UO_2TO_4 - A_2TO_4 - H_2O$ *.

Point	Formula type	D^{**}	T	A
1	$(UO_2)(TO_4)(H_2O)_2$	1	Se, Cr	–
		3	Mo	–
2	$(UO_2)(TO_4)(H_2O)_{2,5}$	1	S	–
3	$(UO_2)(TO_4)(H_2O)_3$	1	Cr	–
4	$(UO_2)(TO_4)(H_2O)_{3,5}$	1	S	–
5	$(UO_2)(TO_4)(H_2O)_4$	1	Se	–
6	$(UO_2)(TO_4)(H_2O)_{4,3}$	1	Cr	–
7	$(UO_2)(TO_4)(H_2O)_{5,5}$	1	Cr	–
8	$A_2(UO_2)(TO_4)_2$	1	Mo	Li
		2	Mo	Na, K, Rb, Cs
		2	Cr, Mo	Tl
9	$A_2(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)$	1	Se	amine, H_3O
		2	S, Se	amine, H_3O
		2	Mo	K, Rb, Cs, NH_4
10	$A_2(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)_{1,5}$	1-2	Se	amine
11	$A_2(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)_2$	1	S, Se	amine
		2	S, Se	K, Rb, Cs, NH_4
		2	Se	amine, H_3O
12	$A_2(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)_{2,5}$	2	Se	amine
13	$A_2(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)_3$	1	Se	amine
		2	S, Se	amine, H_3O
14	$A_2(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)_{3,5}$	2	Se	K, H_3O
15	$A_2(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)_4$	2	Se, Mo	Na
16	$A_2(UO_2)_2(TO_4)_3$	2	S, Se	amine, H_3O
		2	S, Mo	Cs
		3	Mo	Rb, Cs
		3	Mo	Tl
		3	Mo	Tl
17	$A_2(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)$	2	Se	amine
		3	Se	H_3O
18	$A_2(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)_2$	2	Se	K, H_3O
		2	Se	amine, H_3O
19	$A_2(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)_{5,5}$	2	Se	H_3O
20	$A_2(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)_6$	2	Se, Cr	K, Rb, NH_4
		3	Se	Rb, H_3O
21	$A_2(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)_7$	2	Se	K, H_3O
22	$A_2(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)_{7,5}$	3	Se	Na
23	$A_2(UO_2)_3(TO_4)_4$	3	Mo	Na, K

24	$A_2(UO_2)_4(TO_4)_5(H_2O)_2$	3	Mo	amine
25	$A_2(UO_2)_6(TO_4)_7(H_2O)_2$	3	S	amine
		3	Mo	Rb, Cs, NH_4
26	$A_2(UO_2)_6(TO_4)_7(H_2O)_4$	3	Mo	amine
27	$A_4(UO_2)(TO_4)_3$	1	Cr	Na
28	$A_4(UO_2)(TO_4)_3(H_2O)_{1,5}$	1	Mo	Na, Tl
29	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5$	2	Se	amine, H_3O
30	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)$	2	Se	Rb
31	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)_5$	2	Se	amine, H_3O
32	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)_6$	2	Se	amine, H_3O
33	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)_8$	2	Cr	K
34	$A_4(UO_2)_5(TO_4)_7(H_2O)$	3	Mo	NH_4
35	$A_6(UO_2)(TO_4)_4$	0	Mo	Na, Rb, Cs, Tl
36	$A_6(UO_2)_4(TO_4)_7(H_2O)_6$	2	Cr	K
37	$A_6(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)_5$	2	Se	amine, H_3O
38	$A_6(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)_{5,5}$	2	Se	amine, H_3O
39	$A_6(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)_{10}$	2	Se	H_3O

* – ссылки см. в Kovrugin et al., 2012b;

** D – размерность U-содержащего структурного комплекса.

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Gurzhiiy Vladislav Vladimirovich

**THE CRYSTAL CHEMISTRY OF NATURAL AND SYNTHETIC URANYL
SULFATES, SELENITES AND SELENATES**

Scientific speciality 1.6.4. Mineralogy, crystallography.
Geochemistry, geochemical methods of mineral exploration.

Dissertation submitted for the doctoral degree in geology and mineralogy

Scientific Advisor:
Prof., Doctor Sci. in Geology and Mineralogy,
Corr. Member of RAS
S.V. Krivovichev

St. Petersburg
2021

Table of contents

Introduction	228
Chapter 1. General Information on Minerals and Synthetic Compounds of Uranium(VI) ...	236
1.1. Crystal Chemistry of U(VI)-bearing Compounds	236
1.2. Description Principles of U(VI)-bearing Crystal Structures	239
1.3. Experimental studies of U(VI)-bearing Compounds	242
Chapter 2. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural Uranyl Sulfates, Uranyl Selenites and Their Synthetic Analogs	244
2.1. Structural complexity of uranyl sulfate minerals	244
Topological and Structural Complexity of Uranyl Sulfate Minerals.....	248
Ladders of Information for Uranyl Sulfate Minerals.....	259
2.2. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural and Synthetic Uranyl Selenites	262
Uranyl Selenite Minerals	262
Synthetic Uranyl Compounds with Selenite Ions.....	264
Topological Analysis of Uranyl Selenite Structural Complexes.....	268
Structural and Topological Complexity of Uranyl Selenites.....	278
Thermal Behavior of Uranyl Selenite Minerals Derriksite and Demesmaeckerite.....	286
2.3. Structural Characterization of Natural Uranyl Compounds and Studies of Their Alteration	291
Novel Natural Phase, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Related to Uranopilite	291
Crystallization of Cesium Uranyl Sulfates as the Result of Schoepite Alteration	296
Dimensional Evolution in Hydrated K^+ -Bearing Uranyl Sulfates.....	303
2.4. Crystallographic Insights into Uranyl Minerals Formation	314
Chapter 3. Crystal Chemistry of Synthetic Uranyl Compounds with Mineral-Like Structures	317
3.1. Mixed Actinyl Sulfate-Selenates	317
K^+ -Bearing Uranyl Sulfate-Selenates	318
Cs^+ -Bearing Uranyl Sulfate-Selenates.....	330
A family of $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}; \text{T} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$) compounds: Chemically-Induced Variations of Physical Properties.....	339
Uranyl Sulfate-Selenate compounds with Divalent Cations	348
General principles of Se-for-S substitution in the Structures of Actinide-bearing compounds	359
3.2. Organically Templated Uranyl compounds	364

The Principle of Hydrophilic and Hydrophobic Zones	364
Symmetry Reduction of Uranyl Compounds Induced by the H-bond Interactions.....	370
Complex Organic Cations for Complex Topologies in Uranyl Compounds.....	372
Dehydration-Driven Evolution of Topological Complexity in Ethylammonium Uranyl Selenates	379
Dimensional Reduction in Uranyl Oxysalts	386
Conclusion	390
References	393
Supporting Information	418
Supporting Information	418

Introduction

Relevance of the Research. Uranium “promised” scientists to solve more and more new problems throughout the history of research (Yanchilin, 2016). The discovery of this element lasted for 50 years. In 1789, the famous German scientist Martin Klaproth received a metal-like substance from uranium ore (Klaproth, 1789), UO_2 oxide, which he mistook for elemental uranium, and only in 1840 the French chemist Eugene Péligot nevertheless receive the element in its pure form (Péligot, 1841a,b). Further studies of uranium compounds contributed to a number of important discoveries, such as, radioactivity and nuclear decay (Becquerel, 1896a,b). These properties formed the basis of the technology of using atomic energy, which determined the paramount importance and serious attention to uranium-containing compounds. One of the tasks was to optimize all processes associated with the production and use of nuclear fuel, as well as the storage and processing of radioactive wastes. Back in 1903, famous Russian scientist D.I. Mendeleev wrote in his Fundamentals of Chemistry: “Convinced that the study of uranium, starting from its natural sources, will lead to many new discoveries, I hardily recommend that those who are looking for new research objects take special care in uranium compounds” (Mendeleev, 1903). After almost a century and a half, this phrase has not lost its relevance.

It is very difficult to overestimate the importance of uranium for modern civilization, and if consider the entire nuclear fuel cycle, then its initial and final stages (i.e. exploration of uranium deposits, mining and processing of uranium ores, storage and processing of radioactive wastes) are inextricably linked with mineralogical research: which rocks and their constituent minerals are best used for uranium mining, what happens to uranium compounds in contact with the environment, how do secondary uranium minerals differ in their physical and chemical properties? In this regard, it is very important to conduct crystal chemical studies involving both natural and synthetic objects. Stable and sparingly soluble uranium compounds can prevent the migration of radionuclides from the zones of uranium ores oxidation or from the repository of radioactive wastes, so, the study of the features of water-soluble uranium compounds is necessary to understand the processes of transfer of radionuclides in geological conditions.

Nowadays, there are about 230 uranium minerals known that contain uranium in various forms. All of them are oxygen-bearing compounds. Such a variety of mineral species is mainly due to the crystal-chemical characteristics of uranium and actinides in general, as a group of elements that combine the properties of transition and rare-earth elements. The most stable degrees of uranium oxidation in geological conditions are +4 and +6. Trivalent and pentavalent forms are practically unstable. Despite the wide abundance of the tetravalent uranium minerals,

in near-surface conditions they tend to oxidize to U^{6+} (Burns, 1999; Krivovichev and Burns, 2007; Lussier et al, 2016). Minerals of hexavalent uranium are formed both in the process of uranium ore alteration (for example, uraninite, pitchblende, etc.) in the zones of hypergenesis, thus being secondary minerals of uranium, and during the alteration process of spent nuclear fuel (SNF) within the SNF storage and geological repository (Finch and Murakami, 1999). Janeczek (Janeczek, 1999) mentions uranyl sulfates among uraninite weathering products in ancient natural nuclear reactors in Gabon. Burakov et al. (Burakov et al., 1996) and Teterin et al. (Teterin et al., 1994) described an active uranyl-carbonate mineralization among the secondary formations at the 4th power unit of the Chernobyl nuclear power plant. Finch and Ewing (Finch and Ewing, 1992), and many other works by our native and foreign researchers demonstrate the particular importance of studying hexavalent uranium minerals and compounds for understanding the processes of oxidation of uranium ores and SNF.

Uranyl sulfates is one of the most common groups of secondary uranium minerals (Gurzhiy and Plášil, 2019). Nowadays, more than 40 mineral species of this group are known and about ten are under approval or will be submitted to The Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) of the International Mineralogical Association (IMA) in the nearest future (in total, about 250 minerals of hexavalent uranium are discovered). Uranyl selenates are not known as mineral species, but they form the most representative group of synthetic compounds U^{6+} . At the same time, seven natural uranyl selenites are known (Gurzhiy et al., 2019a). The amount of synthetic uranyl sulfates is slightly lower with respect to selenates. In the scientific literature, there was practically no information on isostructural compounds within these classes, and selenium impurities were not found in natural uranyl sulfates, despite the presence of selenium in mineral associations. In this regard, the discovery of the new mineral adolfpateraite, $K(UO_2)(SO_4)(OH)(H_2O)$ (Plášil et al., 2012a) became intriguing. A few years before the discovery, a group of American scientists from the University of Notre Dame, led by the Prof. P. Burns, received a synthetic sulfate analogue of the mineral (Forbes et al., 2007), and we studied the isotopic selenate compound (Gurzhiy et al., 2009).

The discovery of a large number of new U^{6+} minerals in recent years demonstrates the unique evolution of the natural material within the uranium deposits. At the same time, the processes of direct alteration of mineral species remain largely unexplored and not fully understood.

Aims of the Research. The main goal of the research can be considered as a detailed crystal-chemical study of new synthetic and poorly studied natural uranyl sulfates, selenites and

selenates to determine the factors affecting the structural and chemical diversity of natural and synthetic phases of hexavalent uranium, as well as their formation and alteration under natural and technogenic processes.

Objectives of the Research:

(1) the systematic analysis of the information available in the scientific literature on the chemical and structural features of minerals and synthetic compounds of uranyl sulfates, selenites and selenates: analysis of structural geometric parameters (interatomic distances, bond and torsion angles), classification of structural architectures (including the coordination geometry of uranyl ions and structural motifs), and the frequency of their occurrence among the natural and synthetic samples.

(2) conducting experiments on the synthesis of natural uranium compound's analogues from an aqueous solutions at different temperatures in order to model natural mineral-forming processes and a comparative study of natural and synthetic compounds of similar composition and structure.

(3) investigation of the stability of hexavalent uranium minerals and synthetic compounds using experimental (calorimetry, thermogravimetry and X-ray diffraction analysis at non-ambient conditions) and theoretical methods (topological description of structural complexes, the theory of structural complexity, etc.).

Objects and Methods of the Research. Objects of the research: poorly studied uranyl sulfate and uranyl selenite minerals selected from the collections of the Mineralogical Museums (A.E. Fersman Mineralogical Museum and Mineralogical collection of the radioactive minerals of the Department of Civil and Environmental Engineering and Earth Sciences at the University of Notre Dame (USA)) and private collections (A.V. Kasatkin and J. Plášil), as well as synthetic analogs of minerals obtained during experimental work at the laboratories of the St. Petersburg State University, A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry RAS, and the University of Notre Dame (USA).

Methods of the Research:

1. Method of structural studies of minerals and synthetic compounds: Powder (PXRD) and Single Crystal X-ray Diffraction (SCXRD) techniques. Equipment of the Research Center for X-ray diffraction studies at the St. Petersburg State University (RCXRD): single crystal diffractometers STOE IPDS II; Rigaku Oxford Diffraction Excalibur Eos, SuperNova Atlas and

XtaLab HyPix-3000; Bruker Smart APEX II and APEX II DUO; Rigaku R-Axis Rapid; powder diffractometers Rigaku Miniflex II and Rigaku Ultima IV.

2. Methods of composition and stability of minerals and synthetic compounds studies:

a) Infrared spectroscopy. Equipment of the RCXRD: IR Fourier spectrometer Bruker Vertex 70 with Hyperion 2000 microscope.

b) Electron probe microanalysis. Equipment of the Research Park at the SPbU: scanning electron microscope (SEM) Hitachi S-3400N, EDX-analyzer OXFORD, WDX-analyzer INCA; SEM Hitachi TM 3000, EDX-analyzer OXFORD.

c) High-temperature PXRD. Equipment of the RCXRD: research complex with a high-temperature chamber Rigaku SHT-1500 mounted on a Rigaku Ultima IV diffractometer.

d) DSC and TGA – for studying the thermal stability of minerals and synthetic compounds in a wide temperature range. Equipment of the RCXRD: differential scanning calorimeter NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

e) High-temperature oxide melt calorimetry. Equipment of the University of Notre Dame (USA): the enthalpies of formation of a number of synthetic uranyl and neptunyl sulfates and selenates were determined using a high-temperature Setaram AlexSYS 1000 calorimeter.

Scientific Novelty. Systematic studies of various factors affecting the structural and chemical diversity of natural and synthetic phases of hexavalent uranium, as well as their stability and behavior in the course of natural and technological processes, which are reported herein, are largely absent in the scientific literature. The originality of the project can be classified as a detailed analysis and careful processing of literature data accumulated in various scientific fields (mineralogy, materials science and radiochemistry) as well as the usage of experimental and theoretical methods and approaches developed with the direct participation of the author of the dissertation. Thus, original synthesis methods were developed, the crystal structures of 117 novel U(VI)-bearing compounds with sulfur and selenium in various oxidation states were obtained and structurally characterized, and also novel techniques for describing crystal structures were proposed.

Practical Relevance. Despite the rather high interest in actinide compounds in recent years, much in the field of uranium geochemistry remains unknown, so the results will help to expand the knowledge about geochemical processes involving toxic and radioactive elements occurring in natural conditions. Systematization and generalization of data accumulated in the world scientific literature allow coming closer to understand the processes taking place in natural and

technological environment that affect formation and stability of crystalline uranium compounds of natural and technogenic origin. Crystal-chemical analysis of structural complexes using theoretical complexity calculations of crystal structures will clarify the evolution branches within the individual mineral groups and secondary mineral phases of technogenic origin. The data on the methods of structural arrangement in crystalline compounds obtained during the research can be used both in the processes of industrial utilization of depleted uranium and for the creation of new matrices for the conservation and disposal of radioactive wastes. The research exists at the crossroads of crystallography, radiochemistry and materials science, therefore the results will be used in such lecture and practical courses as “Crystal Chemistry”, “Radiochemistry”, “Single Crystal X-ray Diffraction Analysis”, etc.

Main Provisions of the Dissertation:

6. The crystal chemical analysis of natural and synthetic uranyl selenites and sulfates indicates that formation of structures with dense topologies of edge-sharing between coordination polyhedra is associated with elevated temperatures ($> \sim 70^\circ \text{C}$), while at room temperature formation of topologies with the vertex-sharing type of polymerization of coordination polyhedra is observed.
7. Contribution of the topological complexity of uranyl-bearing complexes into the overall complexity of the crystal structure for the most of natural uranyl sulfates and selenites is no more than 30%, while the main contribution falls on the interlayer / interchain cationic complex (not less than 30%) and packing of H_2O molecules (not less than 35%). The role of the topological complexity for the structures of synthetic compounds significantly increases (with an average contribution of up to 52%).
8. On the basis of experimental data, it has been shown that in mixed uranyl sulfate-selenates, Se^{6+} ions exhibit preferential occupancy of tetrahedral sites with lower topological connectivity. In a number of cases, the occurrence of Se^{6+} leads to the formation of new structural topologies and changes in the general structural architecture (in particular, polytypic transitions).
9. The general architecture of the structures of templated organic-inorganic uranyl selenates and sulfates, as well as the topological and geometric (symmetrical) characteristics of the inorganic complex, are determined by the configuration of H-bonding system and the balance of hydrophilic-hydrophobic interactions.
10. Organic and inorganic cations and H_2O molecules play the decisive role in dimensional reduction of uranyl complexes in the crystal structures of natural and synthetic

compounds with the general formula $A_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q(\text{H}_2\text{O})_r$ (where A = monovalent cation; $T = \text{S, Se, Cr, Mo}$; $n = 2(q - p)$) as reducing agents.

Research Approbation. The main results of the dissertation, including those of studying the crystal chemistry of natural and synthetic uranyl sulfates, selenites and selenates, were reported and discussed at the following Russian and international conferences: The Fedorov Session 2006 (Russia, St. Petersburg, 2006); Russian Conference on the radiochemistry “Radiochemistry-2006” (Russia, Dubna, 2006); XVI International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Russia, Miass, 2007); International Workshop “Structural Chemistry of Actinide and Lanthanide Inorganic Compounds” (Russia, Pushkin, 2007); II International Conference “Crystal Genesis and Mineralogy” (Russia, St. Petersburg, 2007); International Conference “Mineralogical Museums 2008” (Russia, St. Petersburg, 2008); 3rd Russian youth school on the radiochemistry and radiochemical technologies (Russia, Ozersk, 2008); The Fedorov Session 2008 (Russia, St. Petersburg, 2008); International Chugaev Conference on the Coordination Chemistry (Russia, Repino, 2009); 7th International conference on f elements (Germany, Cologne, 2009); International conference “Clays, clay minerals, and layered materials” (Russia, Zvenigorod, 2009); Russian Conference on the radiochemistry “Radiochemistry-2009” (Russia, Dubna, 2009); 3rd Russian conference on the Organic Mineralogy (Russia, Syktyvkar, 2009); XX Meeting of the International Mineralogical Association (Hungary, Budapest, 2010); 4th Russian youth school on the radiochemistry and radiochemical technologies (Russia, Ozersk, 2010); The Fedorov Session 2010 (Russia, St. Petersburg, 2010); 6th National Conference on the Crystal Chemistry (Russia, Suzdal, 2010); XVII International conference Crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals (Russia, St. Petersburg, 2011); First European Mineralogical Conference (Germany, Frankfurt, 2012); Annual meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session 2012 (Russia, St. Petersburg, 2012); Joint annual meeting of Geological and Mineralogical Associations of Canada “GACMAC-2013” (Canada, Winnipeg, 2013); The 28th Meeting of The European Crystallographic Association (Great Britain, Warwick, 2013); 2nd International Conference Clays, Clay Minerals and Layered Materials “CMLM2013” (Russia, St. Petersburg, 2013); 23^d Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Canada, Montreal, 2014); 6th Russian youth school on the radiochemistry and radiochemical technologies (Russia, Ozersk, 2014); Annual meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session 2014 (Russia, St. Petersburg, 2014); XVIII International conference Crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals (Russia, Ekaterinburg, 2014); 8th

European Conference on Mineralogy and Spectroscopy (Italy, Rome, 2015); XII Congress of the Russian Mineralogical Society (Russia, St. Petersburg, 2015); 8th National Conference on the Crystal Chemistry (Russia, Suzdal, 2016); International conference “New minerals and mineralogy in the 21st century” (Czech Republic, Jachymov, 2016); 2nd European Mineralogical conference (Italy, Rimini, 2016); The Fedorov Session 2016 (Russia, St. Petersburg, 2016); 200th Anniversary of the Russian Mineralogical Society (Russia, St. Petersburg, 2017); 9th National Conference on the Crystal Chemistry (Russia, Suzdal, 2018); XXII Meeting of the International Mineralogical Association (Australia, Melbourne, 2018); 31st European Crystallographic Meeting (Spain, Oviedo, 2018); International Workshop on Chemical Crystallography and Structural Biology “The Second Struchkov Meeting” (Russia, Moscow, 2018); XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Russia, Apatity, 2019); 9th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy (Czech Republic, Prague, 2019); International Conference “Mineralogical Museums 2019” (Russia, St. Petersburg, 2019); 5th Russian conference on the Organic Mineralogy (Russia, Puschino, 2019); IV Conference and School for Young Scientists High-temperature X-ray Diffraction and X-ray Diffraction of Nanomaterials “HTXRD-4” (Russia, St. Petersburg, 2020); 10th National Conference on the Crystal Chemistry (Russia, Elbrus, 2021); The Fedorov Session 2021 (Russia, St. Petersburg, 2021).

Publications. 112 papers were published on the topic of the dissertation, including 40 papers in scientific journals (of which 39 papers in journals referred in the Scopus and Web of Science bases) and 72 abstracts based on the participation at Russian and international conferences.

Scope and Structure of the Dissertation. The dissertation consists of introduction, 3 chapters, conclusion, list of references, and supporting information. The work with a total volume of 212 pages includes 80 figures, 40 tables, and a list of references citing 295 works of Russian and international authors.

Acknowledgments. The research was carried out at the Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences of the St. Petersburg State University in consultation with the Corr. Member of RAS Prof., Doctor Sci. in Geology and Mineralogy, Sergey Vladimirovich Krivovichev, to whom the author expresses sincere gratitude for the help, valuable advice and support at all stages of research. The research was financially supported by the St. Petersburg State University, Russian Science Foundation (18-17-00018), President of Russian Federation grant for young scientists (MK-4810.2018.5, MK-6209.2016.5, MK-1737.2014.5) and leading scientific schools (NSh-2526.2020.5, NSh-3079.2018.5, NSh-10005.2016.5, NSh-1583.2014.5), Russian

Foundation for Basic Research (12-05-31344, 12-05-33097), and by The Committee on Science and Higher Education of St. Petersburg Government. The author is grateful for the advices and help to all members of the Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences of St. Petersburg State University and colleagues from the Research Center for X-ray diffraction studies of the Research Park at the St. Petersburg State University. The author is immensely grateful to his cabinet isolation neighbors Andrei A. Zolotarev and Sergey N. Britvin for interesting and very useful discussions. The research has become possible in collaboration with colleagues from the University of Notre Dame (USA) and especially Prof. Peter C. Burns, Ginger Sigmon, Jennifer Szymanowski, as well as with Jakub Plášil from the Institute of Physics, ASCR, to whom the author expresses his sincere gratitude. The author is grateful for the support and advices to the Corr. Member of RAS Ivan G. Tananaev. The author expresses the very special gratitude to Anatoly V. Kasatkin for placing in the mineral row with such great scientists as M. Klaproth, E. Fermi, R. Oppenheimer, L. Meitner, and others, and simply for the very pleasant friendship. The author expresses undoubted gratitude to Olga S. Tyumentseva, Ilya V. Korniyakov, Vadim M. Kovrugin, without help of whom publication of a large portion of the results would become very difficult if not impossible. At various stages of the research the author was helped by Oleg S. Grunsky, Maria G. Krzhizhanovskaya, Natalia V. Platonova, Dar'ya V. Spiridonova, Mikhail N. Murashko, Igor V. Pekov, Nikita V. Chukanov, to whom the author expresses sincere appreciation. The author expresses special gratitude for the comprehensive support and understanding to his family members: mother Elena V. Gorshenina, wife Alina R. Izatulina and our wonderful daughters Maria, Katerina and Vasilisa.

Chapter 1. General Information on Minerals and Synthetic Compounds of Uranium(VI)

1.1. Crystal Chemistry of U(VI)-bearing Compounds

A characteristic feature of the hexavalent uranium atoms, is the formation of symmetric linear complexes $[O\equiv U\equiv O]^{2+}$ with U – O bondlengths $\approx 1.8 \text{ \AA}$, which are known as uranyl ions (*Ur*). The stability of *Ur* is explained by the presence of a strong triple bond between the U and O_{Ur} atoms. Since U(VI) atoms have an electronic configuration preceding noble gases, the electrons involved in the formation of bonds in the *Ur* are provided by the O atoms to fill vacant $6d^1 7s^2 5f^3$ orbitals. Two of these bonds are formed due to two unpaired electrons of U and two unpaired electrons of O atoms, while the third bond is formed as a result of the merge of the lone electron pair of O and the free orbital of U atoms (King, 2002).

In the crystal structures of the considered minerals and synthetic compounds, *Ur* is coordinated by four, five, or six additional anions, which are located in approximately the same plane perpendicular to *Ur*, which leads to the formation of tetragonal bipyramids $Ur\phi_4$, pentagonal bipyramids $Ur\phi_5$ or hexagonal bipyramids $Ur\phi_6$ (ϕ : O^{2-} , OH^- , H_2O) (Fig. 1.1).

P.C. Burns and co-authors (Burns et al., 1997; Burns, 2005) calculated mean geometric parameters for uranyl coordination polyhedra based on data from more than 200 well-refined structures ($R_1 \leq 0.07$). Bond valence of $U^{6+}-O_{Ur}$ contact approximately ~ 1.7 valence units (v.u.), whereas bond valence of $U^{6+}-O_{eq}$ (O_{eq} – oxygen atom arranged in the equatorial plane of *Ur*) contact is equal to ~ 0.5 v.u. Thus, O_{Ur} atoms are almost completely valence saturated and the sum of the valence forces fully complies with the requirements, while the formation of additional chemical bonds is necessary for the valence saturation of equatorial anions. As a result, uranyl polyhedra usually polymerize with each other and other solid polyhedra only through equatorial vertices and edges, which leads to the predominance of layered structures among minerals and synthetic uranyl compounds. Average values of bondlengths are $U-O_{Ur} \sim 1.79 \text{ \AA}$ and $U-O_{eq} \sim 2.37 \text{ \AA}$ for $Ur\phi_5$ complexes, and $U-O_{Ur} \sim 1.78 \text{ \AA}$ and $U-O_{eq} \sim 2.46 \text{ \AA}$ for $Ur\phi_6$ complexes. Whereas there are several options for $Ur\phi_4$ complexes. The most common is the tetragonal bipyramidal configuration with $U-O_{Ur} \sim 1.82 \text{ \AA}$ and $U-O_{eq} \sim 2.26 \text{ \AA}$, but regular (or slightly distorted) octahedral coordination with approximately equal $U-O \sim 2.1 \text{ \AA}$, as well as inverted bipyramids, which consist of a tetraoxide core with short bonds of $\sim 1.8 \text{ \AA}$ and, contrariwise, elongated polar contacts of $\sim 2.3 \text{ \AA}$ (Wu et al., 2009; Unruh et al., 2010) are also possible.

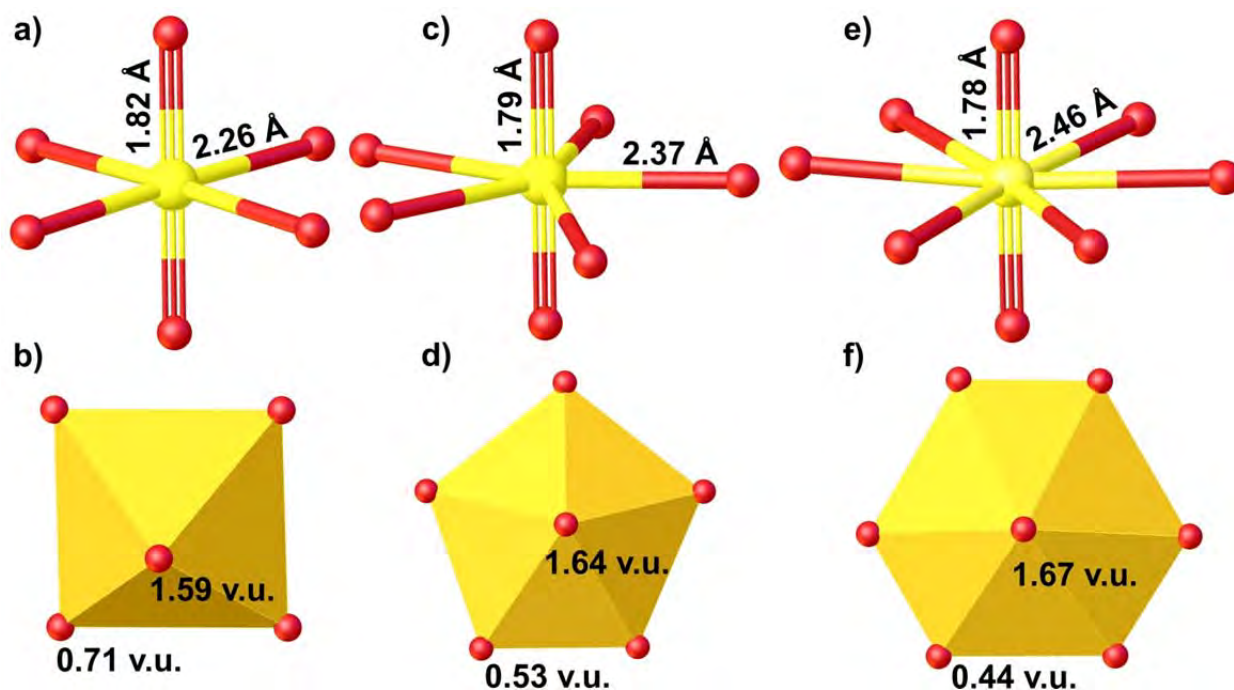


Figure 1.1. Coordination polyhedra of uranium atoms in uranyl compounds in ball-and-stick and polyhedral representations: tetragonal bipyramid (a,b), pentagonal bipyramid (c,d), and hexagonal bipyramid (e,f).

In the crystal structures of uranyl sulfates and selenates S^{6+} and Se^{6+} atoms are arranged in the center of tetrahedral oxoanions $[T^{VI}O_4]^{2-}$. Whereas in the structures of uranyl selenites Se^{4+} atoms form trigonal pyramids $[Se^{IV}O_3]^{2-}$ with an Se atom located at the apical vertex and having lone electron pair directed to the side opposite to the triangular base of O atoms. Average values of bondlengths are $S^{VI}-O \sim 1.46$, $Se^{VI}-O \sim 1.64$ and $S^{IV}-O \sim 1.69$ Å.

Linkage of of uranyl-bearing complexes into a three-dimensional structure in the structures of uranyl compounds with inorganic cations, is provided by monovalent cations (K^+ , Na^+ , Cs^+ , etc.), for which coordination is mainly carried out due through terminal O atoms of $[TO_4]^{2-}$ tetrahedra and O atoms of uranyl ions, and by octahedrally coordinated divalent cations ($[M(H_2O)_6]^{2+}$, $[MO_2(H_2O)_4]^{2-}$, etc.) (Gurzhiy and Krivovichev, 2008; Gurzhiy et al., 2009, 2011, 2012a, 2014a, 2016a, 2017b, 2019b, 2020a; Korniyakov et al., 2020, 2021; Tyumentseva et al., 2019).

Linkage of organic and inorganic substructural complexes in the structures of synthetic uranyl compounds templated by organic molecules, is mainly provided due to H-bonding interactions (Gurzhiy et al., 2010, 2012b, 2015a, 2017a, 2018a, 2018b; Kovrugin et al., 2012a; Krivovichev et al., 2010, 2011; Nazarchuk et al., 2018a), besides such a rather weak electrostatic interaction can lead to a significant symmetry reduction of the whole structure, due to shifts of bridging O atoms from their “Ideal” (from the symmetrical point of view) positions (Gurzhiy et

al., 2014c, 2019c). It is also worth noting the discovery of a new class of organo-inorganic uranyl-bearing compounds with neutrally charged crown ether molecules, in the structures of which the negative charge of uranyl-bearing complexes is compensated by hydronium ions (Gurzhiy et al., 2014b, 2015b, 2016a).

1.2. Description Principles of U(VI)-bearing Crystal Structures

Compilation of hierarchical classifications of minerals' crystal structures was first proposed by W.L. Bragg (Bragg, 1930) based on the polymerization of Si-O tetrahedra in silicates. Later, this approach was supplemented to classify crystal structures based on the polymerization of any tetrahedral complexes (Zoltai, 1960; Liebau, 1985). Further, F. Hawthorne proposed classification of minerals based on the polymerization of polyhedra of highly charged cations (Hawthorne, 1983, 1985), – approach known since the work of W.L. Bragg. This idea was used by F. Hawthorne to built classification of minerals, which crystal structures are based on tetrahedrally and octahedrally coordinated cations (Hawthorne, 1990). It should be noted that similar principles were proposed even earlier by P.N. Sandomirskiy and N.V. Belov during the development of crystal chemistry of minerals with mixed anionic radicals (Sandomirskiy and Belov, 1984).

Based on the aforementioned ideas, P. Burns and co-authors (Burns et.al., 1996) proposed a hierarchical systematics of crystal structures of U-bearing minerals and inorganic compounds based on the assignment of complexes with high bond valencies within coordination polyhedra (including uranium polyhedra) in their structures. The authors of the classification analyzed the crystal structures of 180 minerals and synthetic compounds (known at that moment), but later (Burns, 2005; Lussier et al, 2016) these data were supplemented to 727 compounds. Most of the compounds were considered having layered structures. Finite clusters, chain-based, framework, and structures containing nano-structured isolated clusters have been reported as well.

The crystal structures of minerals and synthetic compounds of hexavalent uranium can be conveniently divided into dense and rarefied. The principle of interpolyhedral linkage could be chosen as a criterion for this distribution. Dense structures will be considered with the predominance of edge-sharing polymerisation, while rarefied structures are those, in which coordination polyhedra polymerize *via* sharing vertices.

The theory of anion topologies is the most convenient description method for dense structures, while the theory of graphical representation based on the use of graphs is optimal for rarefied structures.

Dense layered structures are predominant among the uranyl minerals. Polyhedral layers can contain only *Ur* polyhedra or can be formed by combination of U-centered polyhedra with other polyhedra of high valent cations (for example, uranyl silicate layers in the structure of uranofane or uranyl phosphate layers in the structure of autunite). For the convenience of classification, low-valence cations (such as K, Ca, and H), as well as bonds they form, are

excluded from consideration. This procedure is carried out in order to reduce the complexity of the topology and due to possibility of much easy comparing them with each other. But this does not mean that the bonds formed by such cations are not important. Anion topology is constructed as follows (Burns et. al., 1996):

- 5) All anions that do not form bonds with at least two cations within the layer and are not equatorial anions of the dipyramid or pyramid in the layer are excluded from consideration.
- 6) Cations and all the bonds that they form are excluded from consideration; thus, an unconnected set of anions remains.
- 7) Anions, which can be considered as components of one coordination polyhedron, are connected by edges.
- 8) Anions are excluded from consideration; thus, a series of lines (edges) is formed, which is called as anion topology.

Anion topology is a periodic partition of a plane into convex polygons, to which the mathematical approach of the theory of partitions of a plane is applicable. The concept of the layer's anion topology has the advantage, since it allows to compare layers of different structures, at first glance not similar, which actually have layers with the same or close anion topologies.

Rarefied structures are more convenient to consider from the point of view of graph theory (Krivovichev, 2004). A graphical representation of the structural complex, which is based on several types of coordination polyhedra, derives in matching cations with vertices of a certain color. When constructing the graph for uranyl compounds, the UO_n polyhedra ($n = 5, 6, 7$) are denoted by black vertices, and the TO_4 and TO_3 coordination polyhedra are denoted by white vertices. Two vertices are connected by an edge (line) if the corresponding polyhedra have a common O atom. Thus, each complex can be associated with a black-and-white graph, which is very effective for identifying such stereochemical features of complex anions as structural (topological) and geometric isomerism (Krivovichev, 2008).

In order to evaluate an influence of various crystal-chemical factors on the symmetry and structural architecture of natural and synthetic uranyl compounds, calculation of crystal structures complexity was implemented as well as analysis of structural and topological complexity in terms of the information-based approach recently developed by S.V. Krivovichev and described in (Krivovichev, 2012, 2013a, 2014, 2015, 2016). The structural complexity is quantitatively estimated as a Shannon information content per atom (I_G) and per unit cell ($I_{G,total}$). The amount of information reflects diversity and relative proportion of different objects, *e.g.*, the

number and relative proportion of different sites in an elementary unit cell of a crystal structure. The calculation involves the use of the following equations:

$$I_G = -\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (\text{bits/atom}) \quad (1),$$

$$I_{G,\text{total}} = -v I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (\text{bits/cell}) \quad (2),$$

where k is the number of different crystallographic orbits (independent crystallographic Wyckoff sites) in the structure and p_i is the random choice probability for an atom from the i -th crystallographic orbit, that is:

$$p_i = m_i / v \quad (3),$$

where m_i is a multiplicity of a crystallographic orbit (i.e. the number of atoms of a specific Wyckoff site in the reduced unit cell), and v is the total number of atoms in the reduced unit cell.

The reliable comparison of structural complexity parameters is possible only for compounds with the same or very close chemical composition (e.g., polymorphs), whereas changes in hydration state, nature of interstitial complexes, size and shape of organic molecules could significantly affect the overall complexity behaviour. In this light, structural complexity parameters of various building blocks (U-bearing units, interstitial structure, H-bonding system) have been also calculated to analyze their contributions into the complexity of the whole structure. This approach, called as “information ladders” (Krivovichev, 2018) allows to reveal the factors, which influence on a symmetry preservation or reduction of U-bearing units and crystal structure on the whole, and it shows, which of the multiple blocks plays the most important role in particular structure formation. Complexity parameters for the whole structures have been calculated using *ToposPro* package (Blatov et al., 2014). It should be noted that all calculations for already studied crystal structures were based on the original cif-files from the structural databases and respective publications. In addition, positions of all H atoms have been assigned manually (if these data were not reported in the original entries) considering the distribution of H-bonding system, which include traditional ranges of bond lengths and angles within the $D-H \cdots A$ atoms (here, D and A are the O atoms).

1.3. Experimental studies of U(VI)-bearing Compounds

X-ray diffraction on single- and polycrystalline samples could be considered as the main method for investigation of poorly studied uranyl-bearing minerals and synthetic compounds, which were obtained during this research for the first time.

Single crystals suitable for the further structural studies were selected under an optical microscope, mounted on glass fibers or cryoloops and were placed on one of the single crystal diffractometers listed in the “Introduction” chapter. Diffraction data were collected both at room temperature and at cooling to 100 K.

Diffraction data that were collected using Rigaku Oxford Diffraction machines were integrated and corrected for background, Lorentz, and polarization effects in the *CrysAlisPro* (*CrysAlisPro*, 2013-2020) program. An empirical absorption correction based on shape of a crystal or spherical harmonics implemented in the SCALE3 ABSPACK algorithm was applied in the *CrysAlisPro* program.

Diffraction data that were collected using Bruker machines were integrated and corrected for background, Lorentz, and polarization effects by means of the Bruker programs *APEX2* and *XPREP* (Bruker, 2009a). A multi-scan semi-empirical absorption correction was applied using equivalent reflections in *SADABS* program (Sheldrick, 2013).

The structures were solved by direct methods using *SHELXS* (Sheldrick, 2008) or *SIR92* (Altomare et al., 1993) programs or by dual-space algorithm using *SHELXT* (Sheldrick, 2015a) or *Superflip* (Palatinus and Chapuis, 2007) programs. The structural models were refined using *SHELXL* (Sheldrick, 2015b) program incorporated in the *WinGX* (Farrugia, 1999, 2012) or *OLEX2* (Dolomanov et al., 2009) program packages.

The H atoms of H₂O molecules were located in difference Fourier maps and were included in the refinement with $U_{iso}(\text{H})$ set to $1.5U_{eq}(\text{O})$ and O–H bond-length restraints (0.9 Å). The H atoms of the organic molecules were placed in calculated positions and were included in the refinement in the “riding” model approximation with $U_{iso}(\text{H})$ set to $1.5U_{eq}(\text{C})$ and C–H 0.96 Å for the CH₃ groups, $U_{iso}(\text{H})$ set to $1.2U_{eq}(\text{C})$ and C–H 0.97 Å for the CH₂ groups, $U_{iso}(\text{H})$ set to $1.2U_{eq}(\text{C})$ and C–H 0.93 Å for the CH groups of the cyclic fragments, $U_{iso}(\text{H})$ set to $1.2U_{eq}(\text{C})$ and C–H 0.98 Å for the tertiary CH groups, $U_{iso}(\text{H})$ set to $1.2U_{eq}(\text{N})$ and N–H 0.86 Å for the NH and NH₂ groups, $U_{iso}(\text{H})$ set to $1.2U_{eq}(\text{N})$ and N–H 0.89 Å for the NH₃ groups.

High-Temperature powder X-ray diffraction studies of the polycrystalline samples were done in air using a Rigaku Ultima IV machine (CuK α or CoK α radiation; 40 kV/30 mA; Bragg-Brentano geometry; PSD D-Tex Ultra detector) equipped with a Rigaku SHT-1500 chamber.

was employed for experiments with UA in air within 25–440 °C; a Pt strip ($20 \times 12 \times 2 \text{ mm}^3$) was used as the heating element and sample holder. Samples were prepared on a Pt strip from a spirit suspension and examined in the temperature range of 30–900 °C with a step of 5–20 °C at an average heating rate of 2 °C/min; diffraction angles ranges from 5 to 70 ° 2θ and the measurement range was ° 2θ /min. Phases were identified using the ICDD PDF-2 Database (release 2016). The unit cell parameters were refined by the Pawley method using *TOPAS* 4.2 software (Bruker, 2009b). The main coefficients of the thermal-expansion tensor were determined by means of the *TEV* program (Langreiter and Kahlenberg, 2015).

Chapter 2. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural Uranyl Sulfates, Uranyl Selenites and Their Synthetic Analogs

2.1. Structural complexity of uranyl sulfate minerals

Naturally occurring uranyl sulfates are important phases both from the mineralogical and environmental point of view (Gurzhiy and Plášil, 2019). Assemblages of uranyl sulfate minerals are common in oxidized parts of uranium deposits worldwide. They form *via* the oxidation-hydration weathering of primary uranium minerals, mainly uraninite, which interact with acid solutions derived from the decomposition of sulphides, such as pyrite or chalcopyrite (Finch and Murakami, 1999; Krivovichev and Plášil, 2013; Plášil, 2014). The alteration of primary U-ores under the low pH generates highly mobile acid solutions, containing dissolved UO_2^{2+} as $\text{UO}_2\text{-SO}_4$ aqueous complexes, which bring a considerable environmental impacts namely around the old mining sites (Fernandes et al., 1995; Brugger et al., 2003; Johnson, 2003; Johnson & Hallberg, 2005). Uranyl sulfates show a great structural diversity (Krivovichev and Plášil, 2013; Gurzhiy and Plášil, 2019) rising namely from combinatorial and topological possibilities of linkage of basic structural elements, uranyl coordination polyhedra and sulfate tetrahedra, which leads to a large variety of topological and geometrical isomers.

In case of natural uranyl sulfates U^{6+} atoms have exclusively pentagonal bipyramid coordination, $\text{Ur}\phi_5$ (where $\phi = \text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$). Sulfur is coordinated regularly as SO_4 tetrahedron and the linkage between U^{6+} - and S^{6+} -centered polyhedra is usually monodentate (with several exceptions discussed below). Polymerization of basic units leads to the chain (10) or sheets structures (22), which are far prevailing over structures based upon isolated clusters of polyhedra (5). At the beginning of 2019, 38 well-characterized uranyl sulfates were known from Nature. Their overview and basic structural and chemical properties are summarized in Table 2.1 as well as displayed in Fig. 2.1.

The information-based complexity parameters for the U-bearing units in the structures of uranyl sulfate minerals are given in Table 2.2. Calculations have been performed in several steps. At first, the structural complexity of the structural units has been analyzed, taking into account their real layer or rod symmetry groups (LG and RG, respectively). Secondly, the topological complexity (according to the maximal symmetry group) has been calculated. Complexity parameters for the whole structures are given in Table 2.2 for comparison.

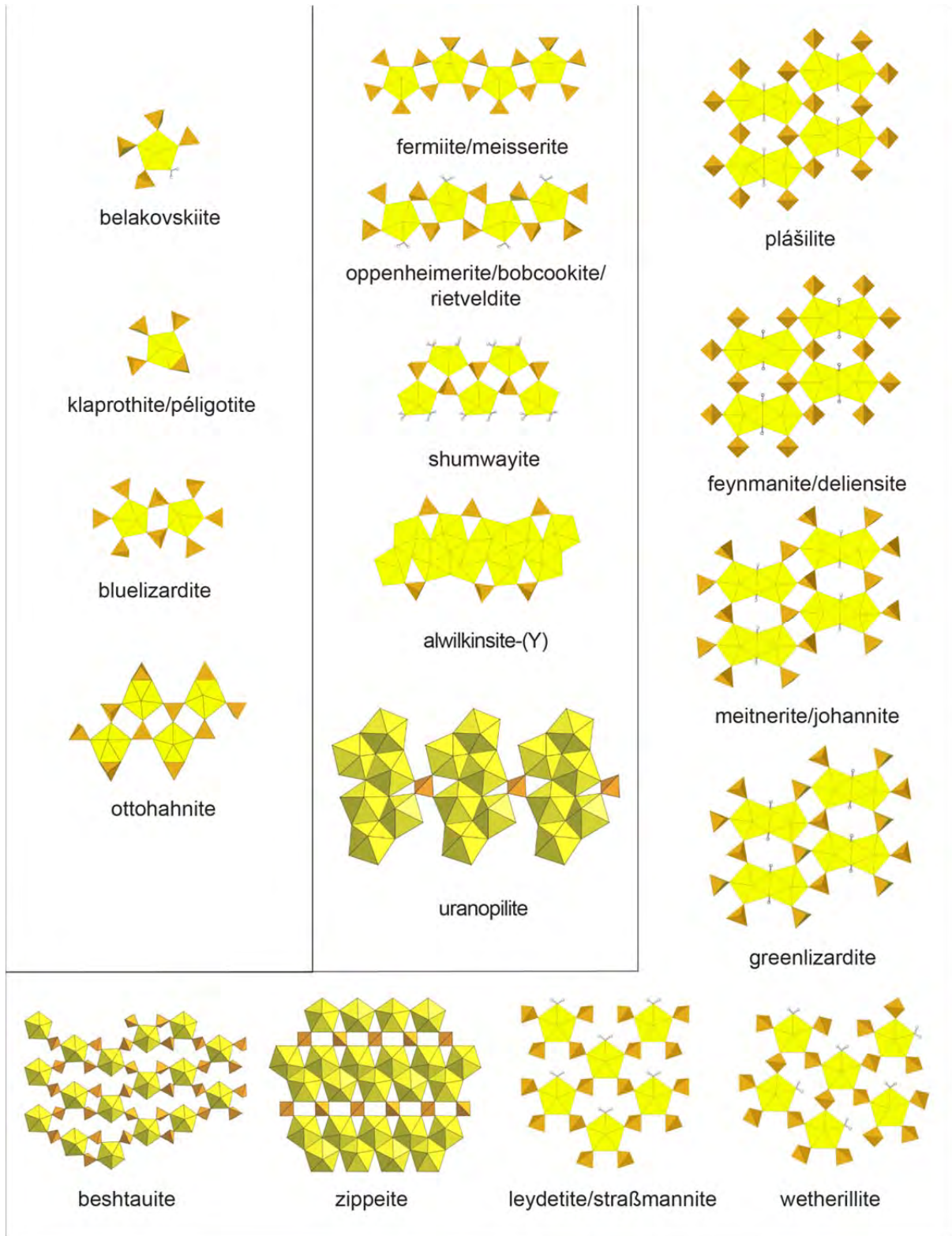


Figure 2.1. Structural units of natural uranyl sulfates. Color scheme: UO_7 = yellow, SO_4 = orange, the H atoms = black-and-white ball and stick.

Table 2.1. Overview of natural uranyl sulfates and their basic characteristics.

Str. units	Mineral	Chemical formula	Sp. gr.	Reference
Clusters	belakovskiite	$\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2014)
	bluelizardite	$\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>C2/c</i>	Plášil et al. (2014a)
	klaprothite	$\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P2₁/c</i>	Kampf et al. (2017b)
	ottohahnite	$\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{8.5}$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2017b)
	péligotite	$\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2017b)
Chains	adolfpateraite	$\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$	<i>P2₁/c</i>	Plášil et al. (2012a)
	alwilkinsite-(Y)	$\text{Y}[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_2\text{O}(\text{OH})_3](\text{H}_2\text{O})_{14}$	<i>P2₁2₁2₁</i>	Kampf et al. (2017c)
	bobcookite	$\text{NaAl}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2015a)
	fermiite	$\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3$	<i>Pmn2₁</i>	Kampf et al. (2015b)
	meisserite	$\text{Na}_5(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$	<i>P</i> -1	Plášil et al. (2013b)
	oppenheimerite	$\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2015b)
	shumwayite	$[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{H}_2\text{O})$	<i>P2₁/c</i>	Kampf et al. (2017a)
	svornostite	$\text{K}_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_8$	<i>Pmn2₁</i>	Plášil et al. (2015a)
	uranopilite	$(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{14}$	<i>P</i> -1	Burns (2001)
	wetherillite	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$	<i>P2₁/c</i>	Kampf et al. (2015a)
Sheets	ammoniomathesiusite	$(\text{NH}_4)_5(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_4(\text{VO}_5)(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P4/n</i>	Kampf et al. (2019a)
	ammoniozippeite	$(\text{NH}_4)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})$	<i>Ccmb</i>	Kampf et al. (2018a)
	beshtauite	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>P2₁/c</i>	Pekov et al. (2014)
	deliensite	$\text{Fe}[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_7$	<i>Pnn2</i>	Plášil et al. (2012b)
	feynmanite	$\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{3.5}$	<i>P2/n</i>	Kampf et al. (2019b)
	geschieberite	$\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>Pna2₁</i>	Plášil et al. (2015b)
	greenlizardite	$(\text{NH}_4)\text{Na}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2018c)
	johannite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$	<i>P</i> -1	Mereiter (1982)
	leydetite	$\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$	<i>C2/c</i>	Plášil et al. (2013a)
	magnesioleydetite	$\text{Mg}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$	<i>C2/c</i>	Kampf et al. (2018b)
	marécottite	$\text{Mg}_3[(\text{UO}_2)_4\text{O}_3(\text{OH})(\text{SO}_4)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_{28}$	<i>P</i> -1	Plášil & Škoda (2015)
	mathesiusite	$\text{K}_5(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_4(\text{VO}_5)(\text{H}_2\text{O})_4$	<i>P4/n</i>	Plášil et al. (2014b)
	meitnerite	$(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>P</i> -1	Kampf et al. (2018b)

magnesiozippeite	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$	<i>C2/m</i>	Plášil et al. (2013c)
natrozippeite	$\text{Na}_5[(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)_4\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{H}_2\text{O})_{12}$	<i>P2₁/n</i>	Burns et al. (2003)
plášilite	$\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$	<i>P2₁/c</i>	Kampf et al. (2015c)
plavnoite	$\text{K}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$	<i>C2/c</i>	Plášil et al. (2017)
pseudojohannite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{12}$	<i>P-1</i>	Plášil et al. (2012c)
rabejacite	$\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_8$	<i>P-1</i>	Plášil et al. (2014c)
rietveldite	$\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$	<i>Pmn2₁</i>	Kampf et al. (2017d)
sejkoraite-(Y)	$\text{Y}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_8\text{O}_7(\text{OH})(\text{SO}_4)_4](\text{H}_2\text{O})_{24}$	<i>P-1</i>	Plášil et al. (2011a)
straßmanite	$\text{Al}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{16}$	<i>C2/c</i>	Kampf et al. (2018b)
zippeite	$\text{K}_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_4$	<i>C2/m</i>	Plášil et al. (2011b)

The complexity calculations have been undertaken for 38 uranyl sulfate minerals with well-defined crystal structures. The most frequent value of structural complexity of the entire structure (including H-atoms) is between 500–600 bits/cell (with an average of 629.49 bits/cell, and median of 485.84 bits/cell). The distribution of the complexity values is asymmetric, showing a positive skewness (= 2.431) (Fig. 2.2). The majority of uranyl sulfate structures should be considered as intermediate (100–500 bits/cell) to complex (<1000 bits/cell). Nevertheless, there are three exceptions, alwilkinsite-(Y) (Kampf et al., 2017c), sejkoraite-(Y) (Plášil et al., 2011a), and natrozippeite (Burns et al., 2003) that have very complex structures (>1000 bits/cell) (Table 2.2). These structures are highly hydrated, either containing highly-charged metal cations (Y^{3+} and REE^{3+}) or higher amounts of interstitial metal cations (*c.f.*, natrozippeite contains 5 Na and 8 U, while magnesiozippeite contains 1 Mg and 2 U). Topological and structural complexities are described and discussed in more details in the following text.

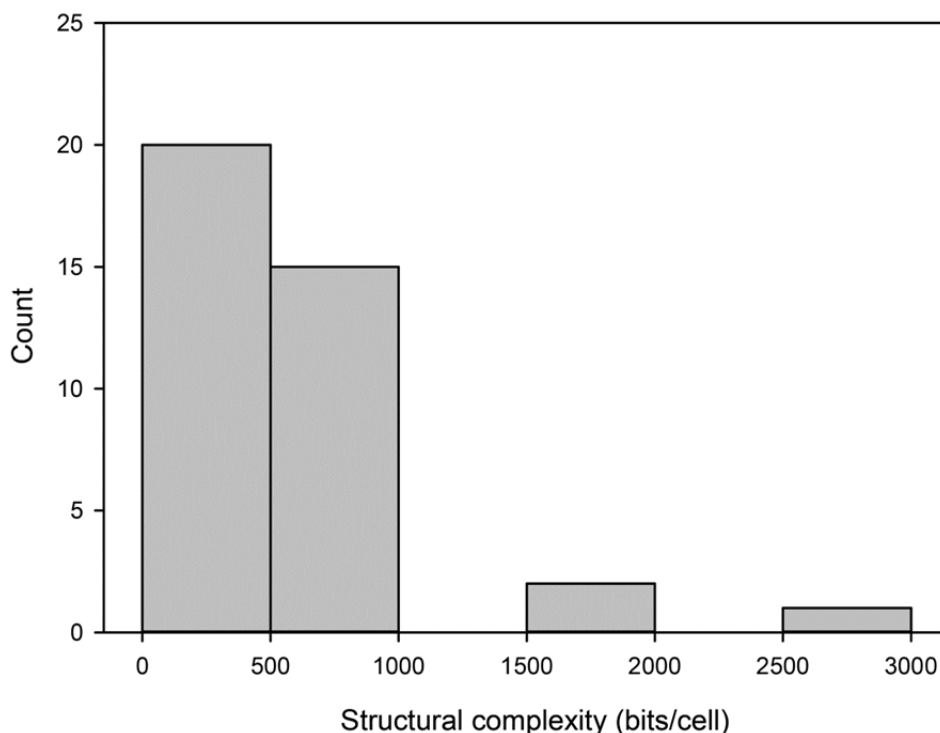


Figure 2.2. Histogram showing distribution of structural complexity values for 38 natural uranyl sulfates.

Topological and Structural Complexity of Uranyl Sulfate Minerals

Crystal structures of belakovskiite, bluelizardite, klaprothite, péligotite and ottohahnite are based on the isolated uranyl sulfate structural units (Fig. 2.3a-d). The structural unit of belakovskiite contains: one U, four S, two uranyl O, sixteen sulfate O, one water O, and two H atoms, all with the multiplicities of 1 (taking into account its $p1$ structural symmetry). In total,

Table 2.2. Natural uranyl sulfates and their complexity measures.

Mineral	Sp. Gr.	Structural complexity of the US unit				Topological complexity of the US unit				Complexity parameters of the crystal structure		
		Layer or Rod Sym. Group	ν	I_G	$I_{G,total}$	Layer or Rod Sym. Group	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$
<i>zippeite topology</i>												
ammoniozippeite	<i>Ccmb</i>	<i>pbab</i>	52	2.777	144.423	<i>pbab</i>	52	2.777	144.423	104	4.085	424.846
magnesiozippeite	<i>C2/m</i>	<i>p2/a</i>	52	3.700	192.423	<i>p2/a</i>	26	2.777	72.211	98	4.839	474.242
plavnoite	<i>C2/c</i>	<i>p2/n</i>	52	3.700	192.423					104	4.777	496.846
pseudojohannite	<i>P-1</i>	<i>p-1</i>	26	3.700	96.211					69	5.123	353.488
rabejacite	<i>P-1</i>	<i>p-1</i>	26	3.700	96.211					55	4.800	263.975
marécottite	<i>P-1</i>	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764	141	6.161	868.677
natrozippeite	<i>P2₁/n</i>	<i>pn</i>	110	5.781	635.950	<i>pn</i>	110	5.781	635.950	384	6.585	2528.626
sejkoraite-(Y)	<i>P-1</i>	<i>p-1</i>	106	5.728	607.160	<i>p-1</i>	106	5.728	607.160	264	7.044	1859.720
zippeite	<i>C2/m</i>	<i>p2/a</i>	30	2.974	89.207	<i>p2/a</i>	30	2.974	89.207	44	3.732	164.215
<i>leydetite topology</i>												
geschieberite	<i>Pna2₁</i>	<i>pn</i>	32	4.000	128.000	<i>c2mm</i>	16	2.875	46.000	84	4.392	368.955
leydetite	<i>C2/c</i>	<i>c2</i>	32	3.125	100.000					94	4.618	434.131
magnesioleydetite	<i>C2/c</i>	<i>c2</i>	32	3.125	100.000					94	4.618	434.131

strassmanite	$C2/c$	$c2$	32	3.125	100.000					130	5.069	658.908
wetherillite	$P2_1/c$	pc	32	4.000	128.000	$p2_1am$	32	3.500	112.000	166	5.387	894.257
<i>phosphuranylite topology</i>												
deliensite	$Pnn2$	pn	40	4.322	172.877	$pmmn$	40	3.122	124.877	168	5.392	905.909
feynmannite	$P2/n$	$p2/n$	40	3.322	132.877					88	4.505	396.430
greenlizardite	$P1$	$p1$	20	4.322	86.439	$cmm2$	20	3.122	62.439	76	6.248	474.842
johannite	$P-1$	$p-1$	20	3.322	66.439	$c2/m$	20	3.122	62.439	45	4.514	203.133
meitnerite	$P-1$	$p-1$	20	3.322	66.439					42	4.392	184.477
plášilite	$P2_1/c$	$p-1$	20	3.322	66.439					68	4.087	277.947
<i>mathesiusite topology</i>												
ammoniomathesiusite	$P4/n$	$p4/n$	76	3.353	254.842	$p4/n$	76	3.353	254.842	150	4.309	646.323
mathesiusite	$P4/n$	$p4/n$	76	3.353	254.842	$p4/n$	76	3.353	254.842	110	3.890	427.950
<i>isolated clusters</i>												
belakovskiite	$P-1$	$p1$	26	4.700	122.211	$pmm2$	26	3.470	90.211	91	5.519	502.209
bluelizardite	$C2/c$	$p2$	46	4.524	208.084	$pmm2$	46	3.915	180.084	148	5.236	774.999
klaprothite	$P2_1/c$	$p1$	23	4.524	104.042	pm	23	3.915	90.042	164	5.382	882.639
péligotite	$P-1$	$p1$	23	4.524	104.042					82	5.382	441.319
ottohahnite	$P-1$	$p-1$	62	4.954	307.160	$p-1$	62	4.954	307.160	126	6.000	768.000
<i>chains of polyhedra</i>												

adolfpateraite	$P2_1/c$	$\sqrt{2}_1$	26	3.700	96.211	$\sqrt{mc}2_1$	26	3.085	80.211	56	3.807	213.212
fermiite	$Pmn2_1$	\sqrt{m}	36	4.503	162.117	$\sqrt{a}2_1/m$ or	36	3.503	126.117	124	5.212	646.320
meisserite	$P-1$	$\sqrt{-1}$	36	4.170	150.117	$\sqrt{a}ma2$				64	5.031	322.000
bobcookite	$P-1$	$\sqrt{-1}$	32	4.000	128.000	$\sqrt{a}mam$	32	2.875	92.000	82	5.382	441.319
oppenheimerite	$P-1$	$\sqrt{-1}$	32	4.000	128.000					48	4.585	220.078
rietveldite	$Pmn2_1$	$\sqrt{2}_1$	32	4.000	128.000					116	5.065	587.526
svornostite	$Pmn2_1$	$\sqrt{2}_1$	32	4.000	128.000					106	4.898	519.160
shumwayite	$P2_1/c$	\sqrt{a}	28	3.807	106.606	$\sqrt{a}ma2$	28	3.236	90.606	124	4.954	614.320
<i>dense chains of polyhedra</i>												
alwilkinsite-(Y)	$P2_12_12_1$	$\sqrt{2}_1$	52	4.700	244.423	$\sqrt{a}mam$	52	3.547	184.423	276	6.109	1685.953
uranopilite	$P-1$	$\sqrt{1}$	55	5.781	317.975	$\sqrt{a}112$	55	4.800	263.975	158	6.304	995.997
<i>rare layers</i>												
beshtauite	$P2_1/c$	$p2_1/a$	64	4.000	256.000	$pbam$	64	3.500	224.000	116	4.858	563.526

there are 26 orbits with the onefold multiplicity (26 atoms). Structural complexity parameters for the uranyl sulfate unit in the structure of belakovskiite is calculated as $I_G = 4.700$ bits/atom, $I_{G,total} = 122.211$ bits/cell. In order to calculate the topological complexity parameters for the same unit, its maximal symmetry should be taken into account. The maximal symmetry of this topology is $pmm2$ (Fig. 2.3a), *i.e.* it is higher than the real symmetry. It is possible if sulfate tetrahedra will have a mirror arrangement relative to the plane passing through the water molecule and Ur , and if two non-shared O atoms of sulfate tetrahedra would be arranged one above another along the c direction, so the mirror plane would pass through the equatorial planes of uranyl bipyramids. In this case, the ν (number of atoms) is 26, but the distribution of orbits will change into another scheme: one U orbit with multiplicity of 1; one S orbit with multiplicity of 4; one O_{Ur} orbit with multiplicity of 2; six O_S orbits with multiplicities of 2, 2, 2, 2, 4, 4; one O_{H_2O} orbit with multiplicity of 1; one H orbit with the multiplicity of 2. In total, there are 2 orbits with the multiplicities of 1, 6 orbits with the multiplicities of 2 and 3 orbits with the multiplicities of 4. The topological complexity parameters for the uranyl sulfate units in the structure of belakovskiite are: $I_G = 3.470$ bits/atom, $I_{G,total} = 90.211$ bits/cell. Therefore, the structural information for the units in the structure of belakovskiite is higher than the topological information by the factor of *ca.* 1.35. The topological symmetry of uranyl sulfate isolated units in bluelizardite is also $pmm2$ (Fig. 2.3b), and the structural information is higher than the topological information by the factor of *ca.* 1.15. Isolated uranyl sulfate complexes in the structures of klaprothite and péligotite have rather low topological symmetry pm (Fig. 2.3c) due to the presence of three non-shared vertices at the sulfate tetrahedra *trans*-arranged relative to the edge-shared tetrahedra, and thus it is impossible for two mirror planes to be passed through them. The largest isolated complex among the uranyl sulfate minerals has been observed in the structure of ottohahnite (Fig. 2.3d). Due to the presence of 2 three-connected sulfate tetrahedra two geometrical isomers could be possible. When the fourth non-shared vertices would arrange *up* and *down* relative to the equatorial planes of the uranyl polyhedra as it is in the structure of ottohahnite, the topological symmetry would be $p-1$. If both vertices would be arranged in one direction, topological symmetry would be $p2$, which in fact wouldn't affect the complexity parameters, since the number of orbits and their multiplicity of 2 will be the same in both cases.

The symmetry of the infinite chains is considered in terms of the rod group theory. The structural RG symmetry of all 10 minerals, which structures are based on the rarefied (adolfpateraite, fermiite, bobcookite and shumwayite structural types) and dense (alwilkinsite-(Y), uranopilite) 1D uranyl sulfate complexes, is rather low and varies from $\cancel{1}$ to \cancel{m} (Fig. 2.3e–j). At the same time, the presence of one- and two-connected sulfate tetrahedra allows to obtain

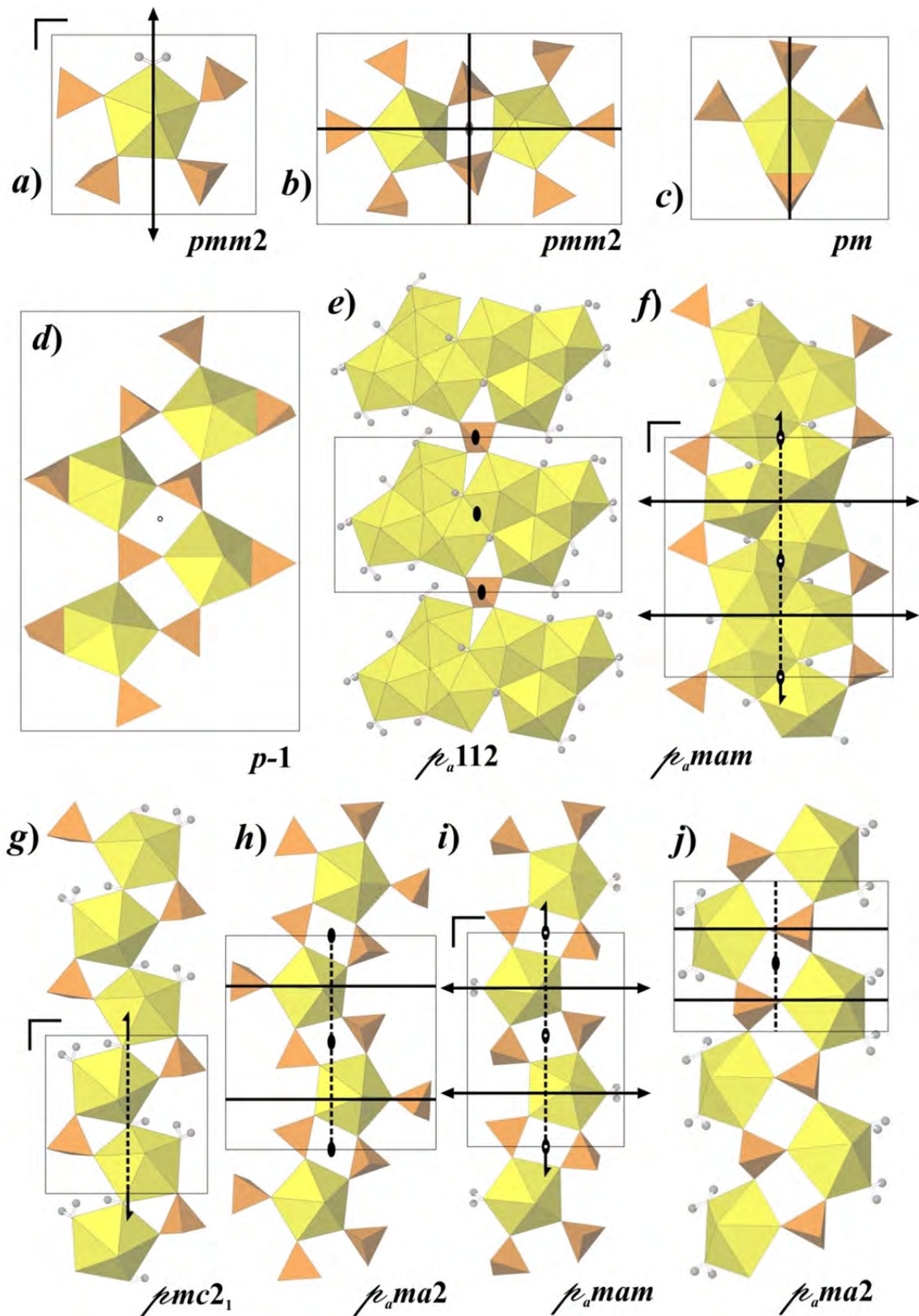


Figure 2.3. Lower dimensional structural units (0D and 1D) and their respective highest symmetry groups for a) belakovskite, b) blue lizardite, c) klaprothite/péligotite, d) ottohahnite, e) uranopilite, f) alwilkinsite-(Y), g) adolfpateraite, h) fermiite/meisserite, i) bobcookite/opperheimerite/rietveldite, j) shumwayite. Color scheme as in Fig. 2.1.

much higher orthorhombic topological symmetry. It is of interest that the maximal symmetry for topologically quite similar chains in the structures of fermiite ($C_{2h}ma2$, Fig. 2.3h) and bobcookite ($C_{2h}mam$, Fig. 2.3i), in which water molecule is replaced by the one-connected sulfate tetrahedron, differs, since it is impossible to have more than two planes passing through the additional three non-shared tetrahedral vertices. It should be also noted that the lowest topological symmetry ($C_{2h}112$, Fig. 2.3f) among these 1D complexes has the chain in the structure of uranopilite.

The crystal structures of geschieberite, leydetite, magnesioleydetite, strassmanite and wetherillite are based upon the $[(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ uranyl sulfate layers of the same topological type (Figs. 2.4a,b). Being two-connected, all sulfate tetrahedra could rotate around this edge that result in various possible arrangements, and thus different LGs of symmetry. But all varieties are finally reduced to the maximal $C_{2h}mm$ LG. Figure 2.4a illustrates the real pn symmetry of the uranyl sulfate layer in the structure of geschieberite. In total, there are 16 orbits with the twofold multiplicity (32 atoms in the reduced cell). Structural complexity parameters for the uranyl sulfate layer in the structure of geschieberite is calculated as $I_G = 4.000$ bits/atom, $I_{G,total} = 128.000$ bits/cell. The highest symmetry could be obtained if both unshared vertices of the sulfate tetrahedra would be arranged one above another along the c direction, so the mirror plane would pass through the equatorial planes of uranyl bipyramids, resulting in twice reduced base-centered cell. In this case, the v (number of atoms) is 16, and the distribution of orbits is as follows: one U orbit with multiplicity of 1; one S orbit with multiplicity of 2; one O_{U_r} orbit with multiplicity of 2; three O_S orbits with multiplicities of 2, 2 and 4; one O_{H_2O} orbit with multiplicity of 1; one H orbit with the multiplicity of 2. In total, there are 2 orbits with the multiplicities of 1, 5 orbits with the multiplicities of 2, and 1 orbit with the multiplicity of 4. The topological complexity parameters for the uranyl sulfate layer in the structures of geschieberite, magnesioleydetite and strassmanite are: $I_G = 2.875$ bits/atom, $I_{G,total} = 46.000$ bits/cell. Another interesting point is the symmetry of uranyl sulfate layer in the structure of wetherillite, which is topologically identical to the structures described above. However, these layered complexes are distinct because of the different arrangement of H_2O molecules (Fig. 2.4c) (see also Krivovichev et al., 2005a; Krivovichev, 2008). Although the overall topology is the same, current geometrical isomer will have another topological symmetry $C_{2h}p2_1am$ with twice larger amount of atoms in the reduced cell.

More complex topology of the uranyl sulfate layer in the structure of beshtauite, with elongated 12-membered voids, results in increase dimensionality of the reduced cell. But two-

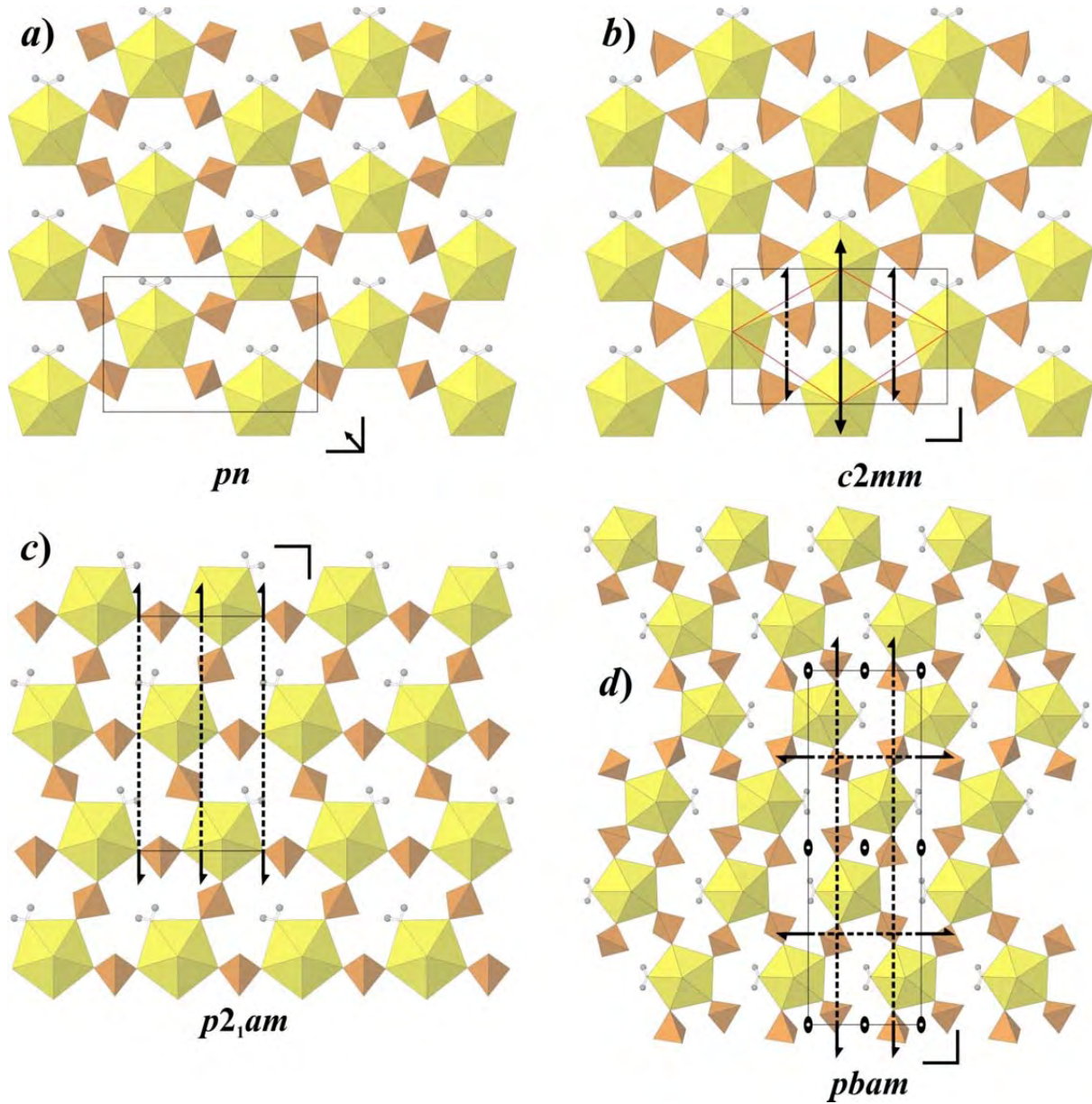


Figure 2.4. Structural sheets, symmetry elements and the respective layer group symmetries for a) geschieberite (real LG), b) the highest LG for the same isomer, c) the highest LG for wetherillite, and d) the highest LG for beshtauite. Color scheme as in Fig. 2.1.

connected way of tetrahedra arrangement still keeps the high maximal *pbam* symmetry (Fig. 2.4d).

Crystal structures of deliensite, feynmannite, greenlizardite, johannite and meitnerite are based on the layered uranyl sulfate complexes of the same topological type. This type of topology has three-connected sulfate tetrahedra with the fourth non-shared vertex arranged *up* or *down* relative to the plane of the layer. This variability gives rise to geometric isomers with various orientations of the sulfate polyhedra (Krivovichev and Burns, 2003a; Krivovichev et al., 2005a; Gurzhiy et al., 2015a). To identify and classify the isomers of this topological type, their orientation matrices should be determined. According to this approach, the symbols **u** (*up*) or **d** (*down*) are assigned to each sulfate tetrahedron. As the result, three different geometric isomers have been determined, which has their individual maximal symmetry group. Johannite and meitnerite have the (**dudu**) sequence of vertices orientation and *c2/m* LG symmetry (Fig. 2.5a). Layers in greenlizardite have the (**uuuu**) sequence of vertices orientation and *cmm2* LG symmetry (Fig. 2.5b). Deliensite and feynmannite have the (**uddu**) orientation matrix and *pmmn* LG symmetry (Fig. 2.5c).

Presence of (VO₅) pyramids within the uranyl sulfate layers in the structures of mathesiusite and ammoniomathesiusite stabilizes the LG with the highest *p4/n* structural and topological symmetries (Fig. 2.5d) among the natural uranyl sulfates. Although the symmetry is high, there are 1 U orbit with the multiplicity of 8, 1 S orbit with the multiplicity of 8, 1 V orbit with the multiplicity of 2, 1 O orbit with the multiplicity of 2, and 7 O orbits with the multiplicities of 8, which results in $\nu = 76$ and rather high complexity parameters for the uranyl sulfate layers in the structures of mathesiusite and ammoniomathesiusite: $I_G = 3.353$ bits/atom, $I_{G,total} = 254.842$ bits/cell.

Zippeite-group minerals can be considered as the most representative among naturally occurring uranyl sulfates. Additionally, they represent also the trickiest ones due to variable OH⁻ content of the layers that has to be considered in topological complexity calculations. Among the hydroxyl-free layers, two groups of minerals could be separated due to geometrical isomerism that is caused by the shift of U-polyhedra chains along the chain direction. First one is magnesiozippeite, plavnoite and pseudojohannite, for which structures the smallest reduced cell of *p2/a* LG symmetry is defined with the topological complexity parameters are: $\nu = 26$, $I_G = 2.777$ bits/atom, $I_{G,total} = 72.211$ bits/cell. Figures 2.6a and 2.6b show the real LG symmetry in the structures of magnesiozippeite and pseudojohannite, and the highest topological symmetry for hydroxyl-free layers of current isomer is shown in a Figure 2.6c. The second geometrical isomer is represented by the structure of ammoniozippeite and its structural symmetry *pbab* is

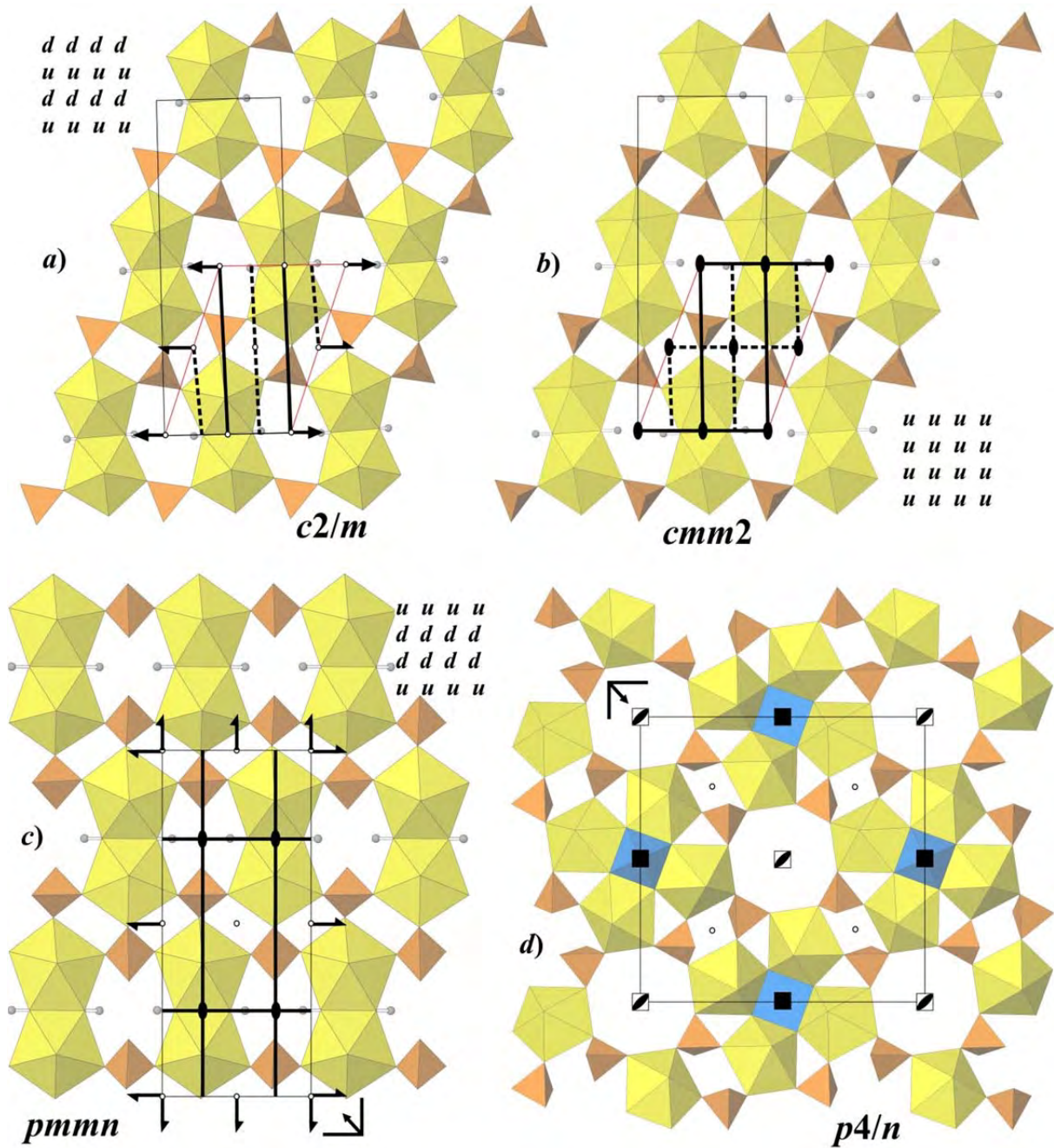


Figure 2.5. Structural sheets, symmetry elements, and the respective highest layer group symmetries for a) johannite, b) greenlizardite, c) deliensite, and d) mathesiusite. Color scheme as in Fig. 2.1; blue polyhedra = VO_5 pyramids.

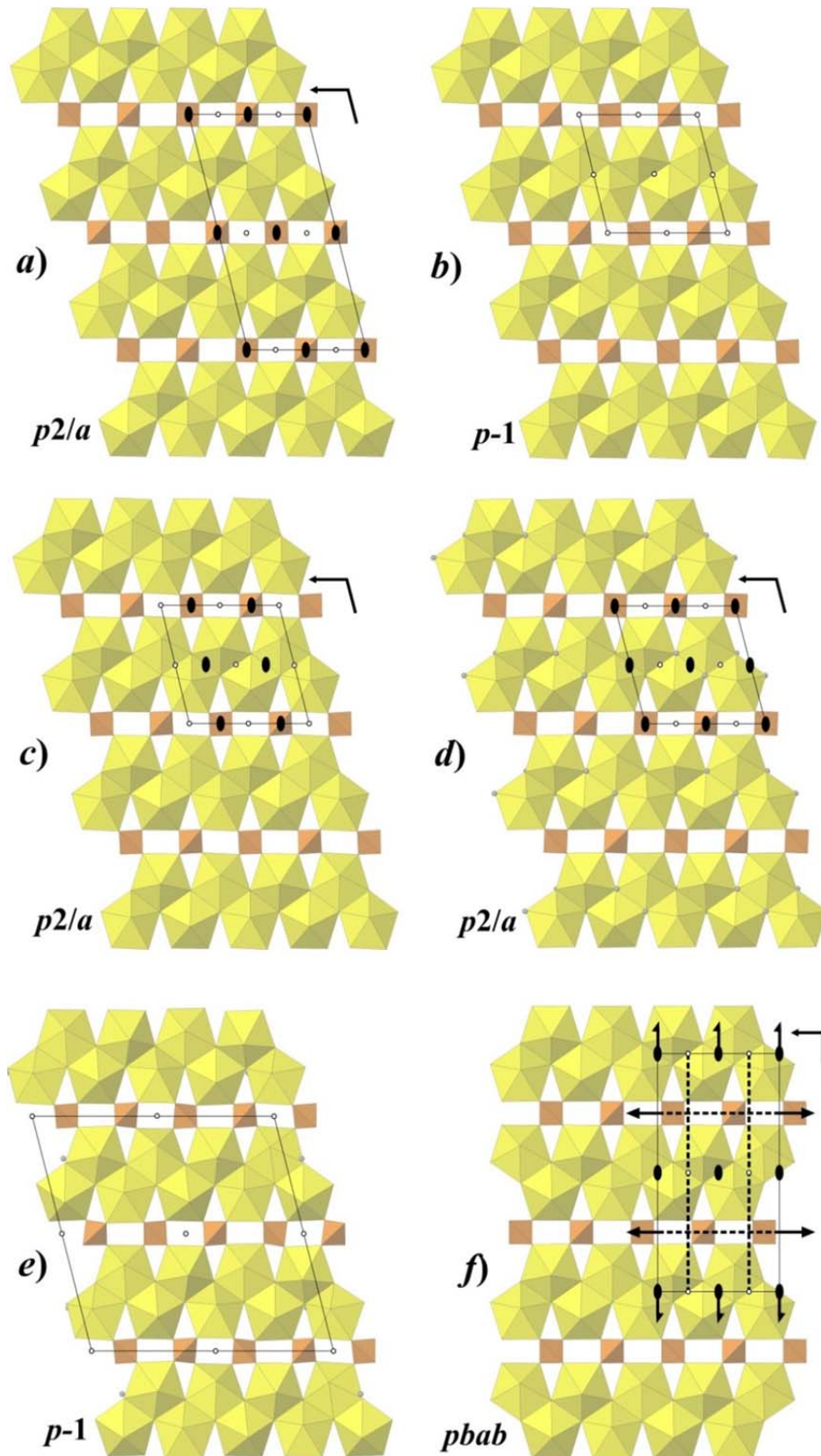


Figure 2.6. Structural sheets, symmetry elements, and the respective layer group symmetries for zippeite-group minerals: a) magnesiozippeite (real LG), b) pseudojohannite (real LG), c) holosymmetrical OH-free structure, d) zippeite (the highest LG), e) sejkoraite-(Y) (real LG), and f) ammoniozippeite (the highest LG). Color scheme as in Fig. 2.1.

equal to the topological (Fig. 2.6f): $\nu = 52$, $I_G = 2.777$ bits/atom, $I_{G,total} = 144.423$ bits/cell. While the values of information content per atom are equal for both isomers, information content per unit cell is twice higher for the second type due to the twice larger amount of atoms in the reduced cell. An appearance of hydroxyl groups strongly affects and reduces the symmetry of the layered complexes. Statistical distribution of H atoms in the structure of zippeite allows to represent the “hydroxyl-full”, electroneutral $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2]^0$ layer in contrast to the hydroxyl-free ones $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)]^{2-}$. It appears that occupation of all O atoms shared between three uranyl polyhedra by H atoms will result in the same highest $p2/a$ LG symmetry (Fig. 2.6d), but slightly higher complexity parameters: $\nu = 30$, $I_G = 2.974$ bits/atom, $I_{G,total} = 89.207$ bits/cell. All intermediate options of hydration could result in structurally and topologically different layers. For instance, Figure 2.6e shows the uranyl sulfate layer of $p-1$ symmetry in the structure of sejkoraite-(Y). Four times larger reduced cell is a good illustration of the U:OH ratio equal to 8:1.

Ladders of Information for Uranyl Sulfate Minerals

A concept of informational ladders has been recently introduced by S.V. Krivovichev (Krivovichev, 2018). This method allows the quantitative estimation of various contributions to the complexity of the whole structure. We have applied this concept in order to evaluate and distinguish informational sources contributing to the complexity of natural uranyl sulfates. Let us consider few low dimensional, 0D and 1D structures, including minerals belakovskiite (0D), klaprothite (0D), péligotite (0D), ottohahnite (0D), alwilkinsite-(Y) (1D) and uranopilite (1D). We considered three distinct categories contributing to the information content of the entire structure: topological complexity (TOPO), complexity of the desymmetrized structural units (STRU) and the complexity of an interlayer complex, including hydrogen bonding network (INT). Results of the analysis are given in Fig. 2.7. Among the above-chosen representatives, the highest topological complexity has the structural unit in ottohahnite (Figs. 2.1 and 2.3d), which is so far the most complex isolated uranyl-anion cluster unit (>300 bits/cell). Interestingly, péligotite and uranopilite show a similar portion of information increase while desymmetrization takes place (STR/TOPO in Fig. 2.7). Nevertheless, the highest jump in information content is related to the contribution of interlayer complex of these minerals. We can distinguish here several factors that contribute to the complexity of the interlayer. Among them the hydration state, *i.e.* the amount of molecular H_2O , is the most crucial factor. The H_2O content is closely connected with the presence of highly charged elements (such as Y^{3+} in case of alwilkinsite-(Y)), or due to presence of large number of interlayer metal cation sites (such as Na^+ in case of

ottohahnite and klaprothite). Remarkable is the increase of the informational content in alwilkinsite-(Y), which is the highest one among the selected group (see INT/SU in Fig. 2.7), which is a result of incorporation of highly charged, trivalent yttrium cations.

The extensive role of interstitial H₂O network and its contribution to the overall complexity of the mineral structures containing highly charged cations is well-documented on Fig. 2.8. Among the studied uranyl sulfates it goes about alwilkinsite-(Y), Y[(UO₂)₃(SO₄)₂O(OH)₃](H₂O)₁₄ (Kampf et al., 2017c), bobcookite, NaAl(UO₂)₂(SO₄)₄(H₂O)₁₈ (Kampf et al., 2015a), leydetite, Fe(UO₂)(SO₄)₂(H₂O)₁₁ (Plášil et al., 2013a), and magnesioleydetite, Mg(UO₂)(SO₄)₂(H₂O)₁₁ (Kampf et al., 2019c), and straßmannite, Al(UO₂)(SO₄)₂F(H₂O)₁₆ (Kampf et al., 2019c).

As it was mentioned above mathesiusite, ammoniomathesiusite and zippeite possess structures with the highest content of information with regard to their topological complexity (Fig. 2.8). In case of mathesiusite and ammoniomathesiusite it is due to incorporation of VO₅ polyhedra of the high point-group symmetry (*4mm*). In case of zippeite it is due to distribution of the OH⁻ groups within the uranyl-sulfate sheet.

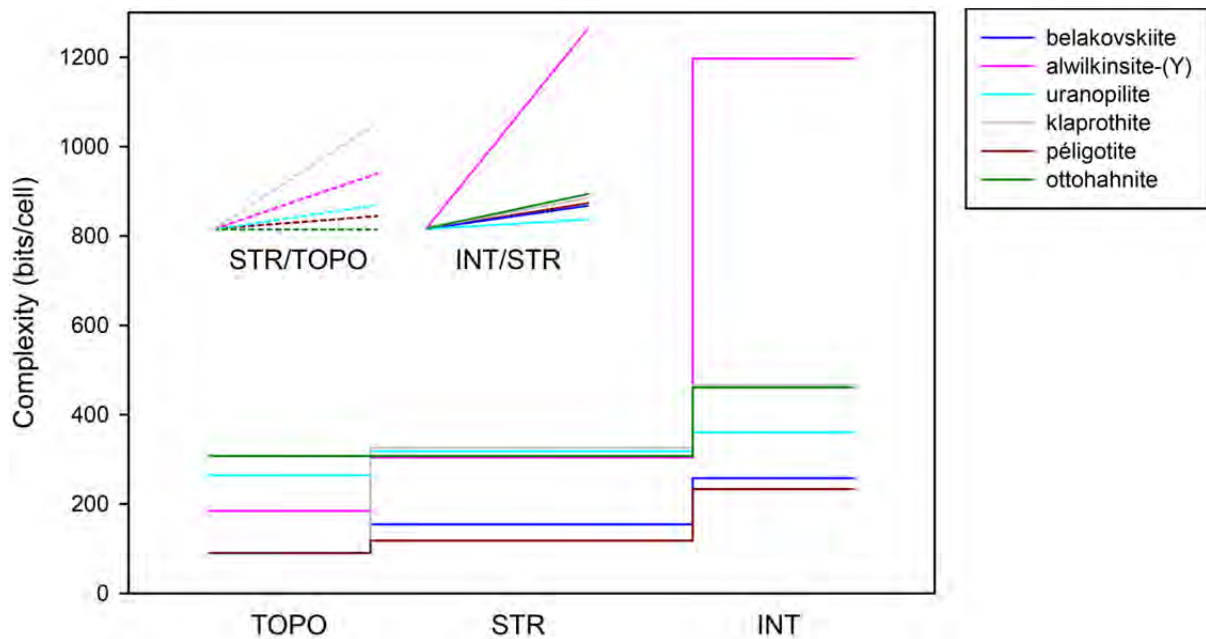


Figure 2.7. Ladder diagrams showing information growth for the crystal structures of the selected uranyl sulfate minerals (0D and 1D structures) due to contributions from different sources. TOPO = topological information of the structural unit; STR = structural information resulting from desymmetrization of the basic structural unit; INT = information increase due to complexity of interlayer complex including hydrogen bonding network. Insets STR/TOPO and INT/STR represent an alternative graphical expression of the information increase.

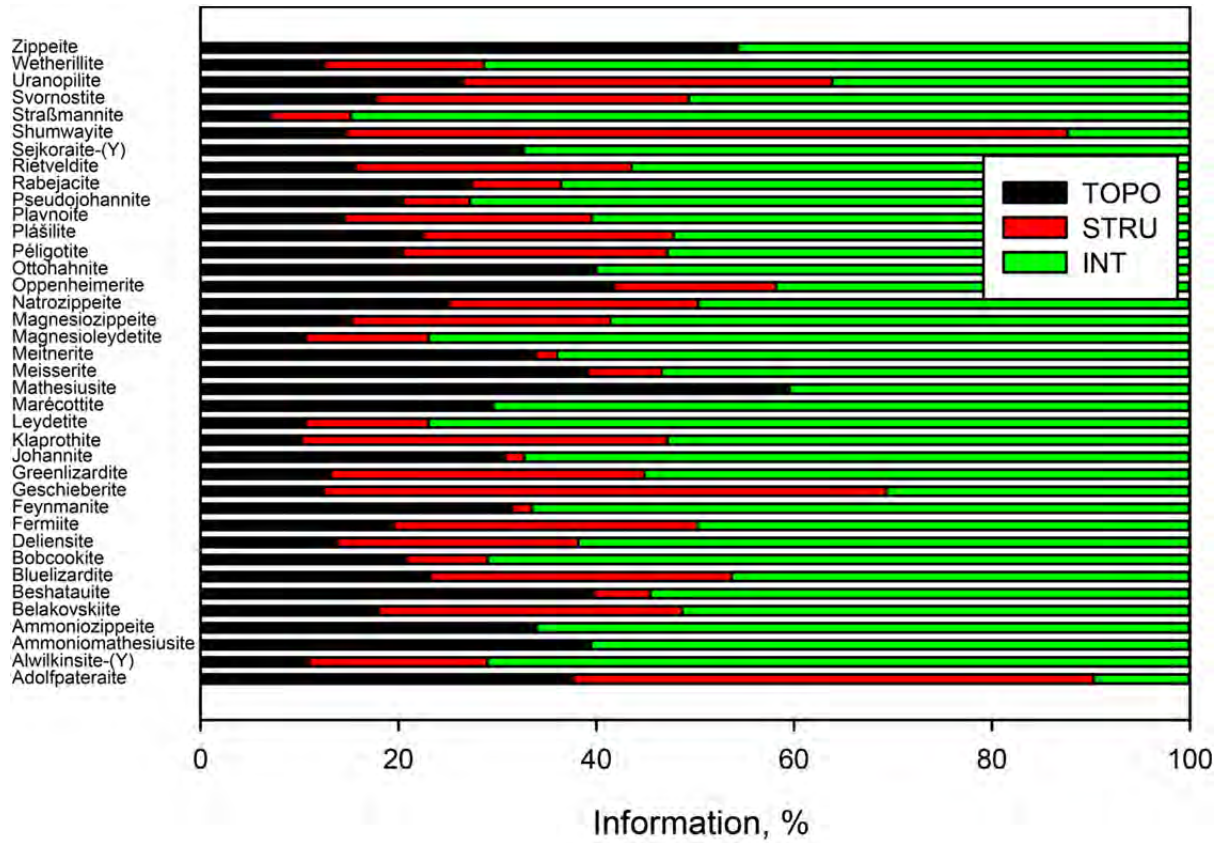


Figure 2.8. Information diagram for the crystal structures of natural uranyl sulfates listed in Table 2 showing informational contribution from distinct sources. Legend: see Fig. 2.7.

2.2. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural and Synthetic Uranyl Selenites

All natural compounds of U(VI) and selenium are selenites. Uranyl selenites can be justifiably attributed to rare mineral species. Nowadays, there are only seven uranyl selenite mineral species approved by the International Mineralogical Association as of 20 October 2019 (for comparison, there are >40 uranyl sulfates and ~50 uranyl phosphates) (Gurzhiy et al., 2019a; Krivovichev et al., 2019): Guilleminite, $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_3$ (Pierrot et al. 1965), demesmaekerite, $\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ (Cesbron et al. 1965), marthozite, $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (Cesbron et al. 1969), derriksite, $\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{OH})_6$ (Cesbron et al., 1971), haynesite, $[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ (Deliens and Piret, 1991), piretite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vochten et al., 1996), and larisaitite, $\text{Na}(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (Chukanov et al., 2004). Their occurrence is limited to just a few localities. First, these are Musonoi and Shinkolobwe mines in DR Congo (Vochten et al., 1996), two of the minerals were only found in the Repete mine (San Juan County, Utah, USA) (Deliens and Piret, 1991), and a few more occurrences in Europe could be mentioned (small uranium deposit Zálesí in the Czech Republic, Liauzun in France, and La Creusaz U prospect in Switzerland) (Sejkora et al., 2006). Nevertheless, apart from mineralogy, uranyl selenites are of great interest from the geochemical and radiochemical points of view. It is known that fission products contain 53 g per ton (Gelfort, 1985) of long-lived ^{79}Se isotope with a half-life of 1.1×10^6 years (Chen et al., 1999) after three years of nuclear fuel irradiation in the reactor.

Uranyl Selenite Minerals

Guilleminite, $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_3$ (Pierrot et al., 1965; Cooper and Hawthorne, 1995), and demesmaekerite, $\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ (Cesbron et al., 1965; Ginderow and Cesbron, 1983a), were the first uranyl selenites found in nature (Table 2.3). These minerals occur in the lower part of the oxidized zone of the copper-cobalt deposit of Musonoi (Katanga, DR Congo). The first mineral was named after the general director of the Union Minière du Haut-Katanga (UMHK), co-founder of the International Mineralogical Association, French chemist and mineralogist, Jean-Claude Guillemin. Guilleminite crystallizes in the orthorhombic $Pmn2_1$ space group and forms small tabular crystals and canary yellow crusts. It occurs in association with malachite, uranophane- α , wulfenite, etc. The second mineral was named in honor of the director of the geological department of the UMHK, Belgian geologist

Table 2.3. Crystallographic characteristics of natural uranyl selenites.

No.	Formula / Mineral Name	Topology	Sp. Gr.	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	Ref.
Chains							
1	$\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{OH})_6$ derriksite	$cc1-1:2-1$	$Pn2_1m$	5.570(2) / 90	19.088(8) / 90	5.965(2) / 90	1
2	$\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ demesmaekerite	$cc1-1:3-2$	$P-1$	11.9663(9) / 89.891(8)	10.0615(14) / 100.341(11)	5.6318(8) / 91.339(9)	2, 3
Layers with edge-linkage							
3	$\text{Cu}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_8$ marthozite		$Pbn2_1$	6.9879(4) / 90	16.454(1) / 90	17.223(1) / 90	4
4	$\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ guilleminite		$Pmn2_1$	16.762(1) / 90	7.2522(5) / 90	7.0629(4) / 90	2, 5
5	$\text{Na}(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ larisaite	$6^15^24^23^2$	$P11m$	6.9806(9) / 90	7.646(1) / 90	17.249(2) / 90.039(4)	6
6	$[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ haynesite		$Pnc2$ or $Pn cm$	6.935 / 90	8.025 / 90	17.430 / 90	7
7	$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_4$ piretite		$Pmn2_1$ or $Pmnm$	7.010(3) / 90	17.135(7) / 90	17.606(4) / 90	8

1 – Cesbron et al., 1971; 2 – Gurzhiy et al., 2019a; 3 – Cesbron et al., 1965; 4 – Cooper and Hawthorne, 2001; 5 – Cooper and Hawthorne, 1995; 6 – Chukanov et al., 2004; 7 – Deliens and Piret, 1991; 8 – Vochten et al., 1996.

Gaston Demesmaeker. Demesmaekerite crystallizes in the triclinic $P-1$ space group in the form of lamellar and elongated crystals of bottle-green to dark olive-green color in association with malachite, uranophane- α , chalcomenite, and other uranyl-selenites: namely marthozite and derriksite as well as guilleminite.

Marthozite, $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_8$ (Cesbron et al., 1969; Cooper and Hawthorne, 2001), was also found in the Musonoi mine within a few years after, and named to honor Aimé Marthoz, former director of the UMHK. Marthozite crystallizes in the orthorhombic $Pbn2_1$ space group, in the form of well-faceted green crystals, in association with the other selenites, including guilleminite and demesmaekerite, as well as kasolite, cuprosklodowskite, malachite, chalcomenite, and sengierite. Mineral is isotypic with guilleminite.

A few years later, derriksite, $\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{OH})_6$ (Cesbron et al., 1971; Ginderow and Cesbron, 1983b), was found at the same deposit in Congo, and named after Jean-Marie François Joseph Derriks, a Belgian geologist and administrator of the UMHK. Derriksite crystallizes in the orthorhombic $Pn2_1m$ space group, as sub-green up to bottle-green-colored crystals, elongated at $[001]$ or incrustations and fine-crystalline crusts on digenite, and the mineral is associated with marthozite, demesmaekerite, kasolite, malachite, etc.

Next, natural uranyl selenite was discovered in 20 years across the Atlantic, in the Repete mine (Utah, USA). Haynesite, $[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ (Deliens and Piret, 1991; Čejka et al., 1999; Frost et al., 2006) is named after the American geologist Patrick Eugene Haynes. Haynesite is orthorhombic, occurs as amber-yellow tablets, transparent to translucent, elongated at [001], and as acicular prismatic rosettes up to 3 mm in diameter, and is associated with andersonite, boltwoodite, gypsum, and calcite as crusts on mudstones and sandstones.

Piretite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vochten et al., 1996), calcium uranyl selenite from Shinkolobwe mine (Katanga, DR Congo) is named after the Belgian crystallographer Paul Piret. Piretite is orthorhombic, it crystallizes as lemon-yellow elongated tablets, irregular in outline and up to 3 mm, flattened on (001), or as needle-prismatic crystals up to 5 mm. It occurs in association with a masuyite-like uranyl-lead oxide as crusts on uraninite. It should be noted that crystal structures of haynesite and piretite have still not been determined.

The last to date, uranyl selenite mineral, larisaite, $\text{Na}(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (Chukanov et al., 2004), was found in the Repete mine (Utah, USA) and named in honor of Larisa Nikolaevna Belova, a Russian mineralogist and crystallographer who made a significant contribution to the knowledge on uranium minerals. Larisaite crystallizes in monoclinic $P11m$ space group, and occurs as canary-yellow lamellar crystals up to 1 mm long, and as radial aggregates up to 2 mm across; most crystals are fissured and ribbed. The mineral is a supergene product associated with calcite, quartz, gypsum, montmorillonite, wölsendorfite, andersonite, haynesite, and uranophane- α in sedimentary rocks.

Synthetic Uranyl Compounds with Selenite Ions

The first synthetic and the simplest uranyl selenite, $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)]$, was obtained in 1978 (Loopstra and Brandenburg, 1978) (and its neptunyl analog has been recently reported (Diefenbach et al., 2014) as well). Further, the research undertaken by V. E. Mistryukov and Yu. N. Mikhailov from the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS (Russian Federation), and by V.N. Serezhkin and L.B. Serezhkina from the Samara State University (Russian Federation) should be mentioned, who studied uranyl selenites with electroneutral ligands and the first Na-bearing synthetic uranyl selenite compounds. Nearly half of the synthetic compounds described within this review were synthesized and characterized by T.E. Albrecht-Schmitt and co-workers (Table 2.4). The significant impact of their works on the development of uranyl selenites' structural chemistry should be especially noted.

Table 2.4. Crystallographic characteristics of synthetic uranyl selenites and selenite-selenates.

No.	Formula	Topolog y	Sp. Gr.	<i>a</i> , Å / α , °	<i>b</i> , Å / β , °	<i>c</i> , Å / γ , °	Ref.
Chains							
8	[(UO ₂)(HSeO ₃) ₂ (H ₂ O)]	cc1-1:2-	<i>A2/a</i>	6.354(1) / 90	12.578(2) / 82.35(1)	9.972(2) / 90	1
9	[(UO ₂)(HSeO ₃) ₂](H ₂ O)	1	<i>C2/c</i>	9.924(5) / 90	12.546(5) / 98.090(5)	6.324(5) / 90	2
10	Ca[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	cc1-1:2-	<i>P-1</i>	5.5502(6) / 104.055(2)	6.6415(7) / 93.342(2)	11.013(1) / 110.589(2)	3
11	Sr[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	14	<i>P-1</i>	5.6722(4) / 104.698(1)	6.7627(5) / 93.708(1)	11.2622(8) / 109.489(1)	4
12	Sr[(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O) ₂	cc1-1:2-	<i>P-1</i>	7.0545(5) / 106.995(1)	7.4656(5) / 108.028(1)	10.0484(6) / 98.875(1)	3
13	Na ₃ [H ₃ O][(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O)	15	<i>P-1</i>	9.543(6) / 66.69(2)	9.602(7) / 84.10(2)	11.742(8) / 63.69(1)	5
Layers with corner-linkage							
14	[NH ₄] ₂ [(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O) _{0.5}		<i>P2₁/c</i>	7.193(5) / 90	10.368(5) / 91.470(5)	13.823(5) / 90	2
15	[NH ₄][(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	8.348(2) / 90	10.326(2) / 97.06(2)	9.929(2) / 90	6
16	K[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	8.4164(4) / 90	10.1435(5) / 97.556(1)	9.6913(5) / 90	7
17	Rb[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	8.4167(5) / 90	10.2581(6) / 96.825(1)	9.8542(5) / 90	7
18	Cs[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]	cc2-1:2-	<i>P2₁/c</i>	13.8529(7) / 90	10.6153(6) / 101.094(1)	12.5921(7) / 90	7, 8
19	Cs[((U,Np)O ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]	4	<i>P2₁/n</i>	8.4966(2) / 90	10.3910(3) / 93.693(1)	10.2087(3) / 90	8
20	Tl[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	8.364(3) / 90	10.346(4) / 97.269(8)	9.834(4) / 90	7
21	Cs[(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)](H ₂ O) ₃		<i>P2₁/n</i>	8.673(2) / 90	10.452(3) / 105.147(4)	13.235(4) / 90	9
22	Na[(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)](H ₂ O) ₄		<i>P2₁/n</i>	8.8032(5) / 90	10.4610(7) / 105.054(2)	13.1312(7) / 90	10
23	[H ₃ O][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	8.668(2) / 90	10.655(2) / 97.88(2)	9.846(2) / 90	11
24	Ag ₂ [(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	cc2-1:2-	<i>P2₁/n</i>	5.8555(6) / 90	6.5051(7) / 96.796(2)	21.164(2) / 90	7
Layers with edge-linkage							
25	Pb[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	cc2-1:2-	<i>Pmc2₁</i>	11.9911(7) / 90	5.7814(3) / 90	11.2525(6) / 90	7
26	Ba[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	cc2-1:2-	<i>P2₁/c</i>	7.3067(6) / 90	8.1239(7) / 100.375(2)	13.651(1) / 90	3
27	[(UO ₂)(SeO ₃)]	6 ¹ 3 ²	<i>P2₁/m</i>	5.408(2) / 90	9.278(1) / 93.45(10)	4.254(1) / 90	12
28	Sr[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₄	6 ¹ 5 ² 4 ² 3 ²	<i>C2/m</i>	17.014(2) /	7.0637(7) /	7.1084(7) /	4

29	$\text{Li}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_6$		$P2_1/c$	90 7.5213(9) / 90	100.544(2) / 7.0071(8) / 98.834(2)	90 17.328(2) / 90	13
30	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_3)_5](\text{H}_2\text{O})_2$	$6^15^34^63^5$	$P2_1/n$	10.913(3) / 90	12.427(3) / 90.393(3)	18.448(4) / 90	13
31	$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_7(\text{SeO}_4)_2(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_5$	$6^15^64^63^6$	$P2_1/m$	9.1381(3) / 90	15.0098(5) / 91.171(1)	15.1732(5) / 90	13
32	$\text{UO}_2\text{Se}_2\text{O}_5$	$8^15^23^8$	$P-1$	9.405(2) / 93.01(3)	11.574(2) / 93.66(3)	6.698(2) / 109.69(1)	14

Organically templated

33	$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)(\text{NO}_3)]$	$cc1-1:2-12$	$C2/m$	21.888(3) / 90	6.950(1) / 97.618(3)	8.350(1) / 90	15
34	$[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2]_{0.5}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)](\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{0.5}$		$Pnma$	13.086(1) / 90	17.555(1) / 90	10.5984(7) / 90	16
35	$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2]_{0.5}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$		$P2_1/c$	10.9378(5) / 90	8.6903(4) / 90.3040(8)	9.9913(5) / 90	16
36	$[(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$		$Pbca$	13.170(3) / 90	11.055(2) / 90	18.009(4) / 90	17
37	$[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)]$	$cc2-1:2-4$	$P2_1/n$	11.553(2) / 90	10.645(2) / 108.05(2)	12.138(2) / 90	18
38	$[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)]$		$P2_1/n$	8.475(3) / 90	12.264(2) / 95.23(3)	10.404(3) / 90	19
39	$[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)]$		$P2_1/n$	8.993(3) / 90	13.399(5) / 108.230(4)	10.640(4) / 90	20
40	$[\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)(\text{NO}_3)]$		$P-1$	10.748(1) / 109.960(1)	13.885(1) / 103.212(2)	14.636(1) / 90.409(1)	21
41	$[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{SeO}_3)](\text{H}_2\text{O})$	$cc2-1:2-14$	$P2_1/n$	14.798(1) / 90	10.024(1) / 111.628(1)	16.418(1) / 90	22
42	$[\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_3][\text{H}_3\text{O}]_{0.5}[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_2(\text{SeO}_3)_{0.07}(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_{0.5}$	$cc2-2:3-4$	$P2_1/c$	11.1679(4) / 90	10.9040(4) / 98.019(1)	17.991(1) / 90	23
43	$[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}]_4[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_4(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_4)$		$P-1$	11.707(1) / 73.90(1)	14.817(1) / 76.22(1)	16.977(2) / 89.36(1)	24
44	$[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}]_3(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_4(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$	$cc2-3:5-3$	$Pnma$	11.659(1) / 90	14.956(2) / 90	22.194(2) / 90	23
45	$[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}]_2[\text{H}_3\text{O}][(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_4(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{SeO}_3)_{0.2}$		$P2_1/m$	8.3116(4) / 90	18.636(1) / 97.582(1)	11.5623(5) / 90	23
46	$[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]_2[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_3)_5]$	$6^15^34^63^5$	$Pnma$	18.860(2) / 90	18.010(2) / 90	11.140(1) / 90	25

1 – Mistryukov and Mikhailov, 1983; 2 – Koskenlinna et al., 1997; 3 – Almond et al., 2002; 4 – Almond and Albrecht-Schmitt, 2004; 5 – Serezhkina et al. 2009; 6 – Koskenlinna and Valkonen, 1996; 7 – Almond and Albrecht-Schmitt, 2002a; 8 – Meredith et al., 2012; 9 – Burns and Ibers, 2009; 10 – Marukhnov et al., 2008; 11 – Krivovichev, 2009; 12 – Loopstra and Brandenburg, 1978; 13 – Wylie and Burns, 2012; 14 – Trombe et al., 1985; 15 – Liu et al., 2006; 16 – Almond and Albrecht-Schmitt, 2003; 17 – Liu et al., 2015; 18 – Krivovichev et al., 2005a; 19 – Gurzhiy et al., 2017a; 20 – Jouffret et al., 2012; 21 – Gurzhiy et al., 2010; 22 – Kovrugin et al., 2012a; 23 – Gurzhiy et al., 2015a; 24 – Krivovichev et al., 2006a; 25 – Wylie et al., 2014.

Synthetic compounds, whose structures are based on inorganic units with the linkage of *Ur* to selenite oxyanions (Table 2.4), could be divided into two groups: pure inorganic and organically templated phases.

Most of the inorganic uranyl selenites were obtained during low or medium temperature hydrothermal experiments in the temperature range of 100 to 220 °C using Teflon-lined steel autoclaves. Various reagents were used as the source of uranium (U(VI) oxide, uranyl hydroxide, uranyl nitrate hexahydrate, uranyl acetate dihydrate), whereas selenous acid (H_2SeO_3) was the only source of Se(IV). To be precise, either acid itself or SeO_2 were used in the reactions, but Se(IV) dioxide reacts with water to form selenous acid. H_2SeO_3 is a very weak acid and it hardly dissociates at room temperature, which explains the required heating for the reaction. Several compounds obtained in different ways should be mentioned separately. Compounds **22** (Marukhnov et al., 2008) and **23** (Krivovichev, 2009) were obtained during evaporation at room temperature. The first compound was obtained from the reaction of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with selenic acid (H_2SeO_4) in aqueous medium for 1 year, which could be explained by the reduction of Se(VI) to Se(IV) in the solution during the experiment. Moreover, as it was recently shown, the hydronium ions usually enter the structure at the very latest crystallization stages, when there are no more other cations in the solution (Gurzhiy et al., 2016a, 2017a, 2018a). The Na-bearing compound was obtained in the presence of sodium oxalate, which probably could be regarded as a catalyst of the uranyl selenite crystallization process. Another five compounds, **11** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2004), **21** (Burns and Ibers, 2009), **27** (Loopstra and Brandenburg, 1978), **28** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2004), and **32** (Trombe et al., 1985), were obtained in the gas–solid or hydrothermal reactions using sealed tubes. In the case of the last three compounds, the temperature reached over 425 °C.

The majority of the organically templated compounds are actually uranyl selenites-selenates. The selenite anions that are arranged in the structures of such compounds are in minor amounts with respect to the selenate groups. Such a tendency comes from the experimental conditions, in which the source of Se was the selenic acid. Selenic acid is less stable in environmental conditions than selenous acid, and it reduces to the latter during storage. Initially, pure H_2SeO_4 reagent after a few months of storage contains significant amount of $[\text{SeO}_3]^{2-}$ and $[\text{HSeO}_3]^-$ ions, which participate in the structure formation along with $[\text{SeO}_4]^{2-}$ groups. There are only five structures of organically templated uranyl selenites known without $[\text{SeO}_4]^{2-}$ oxyanions (Table 2.4), three of which (**34** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2003), **35** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2003), and **46** (Wylie et al., 2014)) were obtained during mild hydrothermal experiments (130–150 °C) when the source of Se was again selenic acid. Here, the temperature

and amine molecules or ionic liquids (Wylie et al., 2014) acted as a reduction agent for H_2SeO_4 , since it is known that the selenic acid is easily reduced to $\text{H}_2\text{Se}^{4+}\text{O}_3$ and oxygen upon heating above 160 °C (Kovrugin et al., 2017). The other two organically templated uranyl selenites (**33** (Liu et al., 2006) and **36** (Liu et al., 2015)) were obtained during evaporation at room temperature from the aqueous solution of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 , and respective amine. Since SeO_2 transforms to weak selenous acid in water, the low dissociation ability of the latter (Kovrugin et al., 2015) and the presence of $[\text{NO}_3]^-$ groups in the structures of both compounds explains the long crystallization process of 1 to 2 months. It is likely that dissociation of uranyl nitrate and the presence of amine finally helped to create an environment sufficient for the selenous acid dissociation, and thus to start the crystallization of uranyl selenites. Nitrate groups, in these cases, act as additional oxyanions involved in structure formation with a shortage of $[\text{SeO}_3]^{2-}$ groups.

Topological Analysis of Uranyl Selenite Structural Complexes

The vast majority of the uranyl selenite crystal structures are based on the layered complexes of various topologies (Tables 2.3 and 2.4), and only nine compounds have chain-based crystal structures. However, among those nine compounds, two are uranyl selenite minerals.

Crystal structures of derriksite and another two synthetic compounds (Tables 2.3 and 2.4, Figure 2.9a–c), which are actually the same but were refined in different space groups, are based on the 1D units of the $cc1-1:2-1$ topological type (graph is an infinite chain of four-membered vertex-sharing rings). The graph corresponds to the type of chains, which were observed in the kröhnkite (Hawthorne and Ferguson, 1975). This topology is one of the most common and simplest chain topologies among U(VI)-bearing compounds with the $[\text{TO}_m]^{n-}$ groups ($m = 3, 4$; $T = \text{S, Se, P, As}$). It was observed in the structures of uranyl-sulfate minerals as svornostite, $\text{K}_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2(\text{H}_2\text{O})_8$ (Plášil et al., 2015a), rietveldite, $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$ (Kampf et al., 2017d), and their synthetic analogues $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$; $T = \text{S, Se}$) (Gurzhiy et al., 2019b; Korniyakov et al., 2021). Although the topology of chains is the same, their structures are remarkably different, representing two different isomers. In the case of derriksite (Figure 2.9c), U^{6+} atoms present in the tetragonal bipyramidal coordination, where all four equatorial O atoms are shared with the $[\text{SeO}_3]^{2-}$ groups, and each selenite group in turn has only two O atoms shared with two neighbors' *Ur*. Uranyl selenite chains in the structure of derriksite are directed along $[001]$ and the equatorial planes of uranyl bipyramids are arranged parallel to the (101) . In between the chains, Cu-centered tri-octahedral

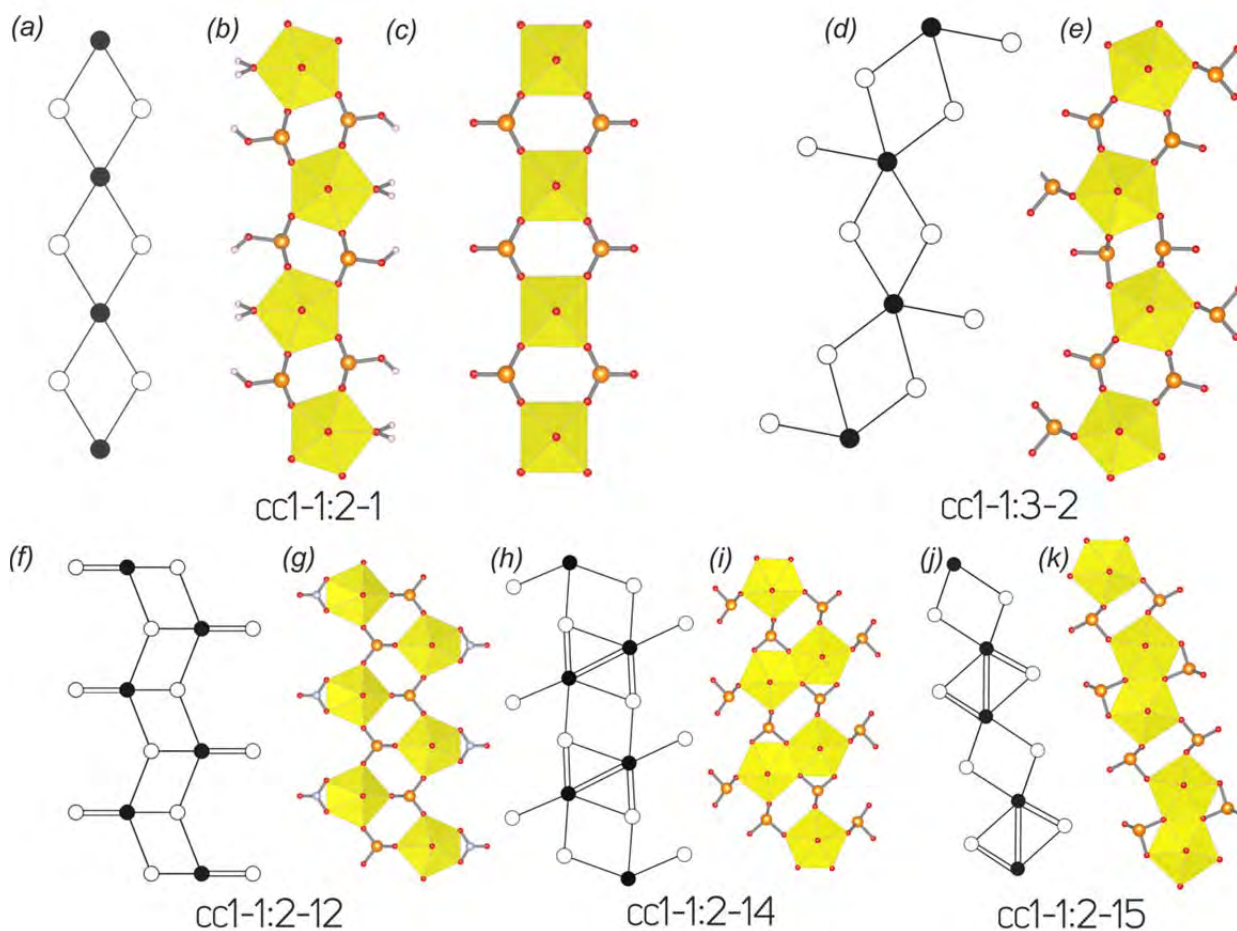


Figure 2.9. 1D complexes in the crystal structures of natural and synthetic uranyl selenites (a-k: see text for details). Legend: U-bearing coordination polyhedra = yellow; Se atoms = orange; O atoms = red; H atoms = white; N atoms = light blue; black nodes = U atoms, white nodes = Se atoms. $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3$ trigonal pyramids and NO_3 groups are shown in a ball-and-stick mode.

layers are observed as being arranged parallel to (010), in which each Cu atom has four OH⁻ groups shared with the neighbor Cu atoms and two more vertices in the *trans*-orientation are the third vertices of selenite pyramids, non-shared with U-centered bipyramids. Selenite groups are arranged in such a way that lone electron pairs from one side of the U-Se chain are directed in one way, and from the other side, in the opposite direction (*up* or *down*), relative to the equatorial planes of uranyl bipyramids. Thus, the sequence of orientation symbols could be written as **(u)(d)**. The latter has been termed an *orientation matrix*. In the structures of synthetic [(UO₂)(HSeO₃)₂(H₂O)] (Mistryukov and Mikhailov, 1983; Koskenlinna et al., 1997) compounds, U⁶⁺ atoms are arranged in the center of pentagonal bipyramids, in which four equatorial O atoms are shared with the [HSeO₃]⁻ groups and the fifth vertex is occupied by the H₂O molecule. Hydrogen selenite groups also have two O atoms shared with two neighboring *Ur* and the third vertex is attributed to the OH⁻ group. The linkage of chains into the 3D structure is carried out by the means of H-bonding between the neighbor chains only. The arrangement of lone electron pairs relative to the equatorial planes of uranyl bipyramids is staggered on both sides of the chain, so the orientation matrix for the current geometrical isomer is **(ud)(du)**.

The crystal structure of demesmaeckerite is based on the chains of the *cc1-1:3-2* topology (Figure 2.9d,e), which is very similar to the previous type. The graph is a vertex-sharing infinite chain of four-membered rings with additional one-connected selenite group to each *Ur*. This topology is quite rare and has been observed in the structures of two synthetic uranyl chromates Na₄[(UO₂)(CrO₄)₃] (Krivovichev and Burns, 2003b) and K₅[(UO₂)(CrO₄)₃](NO₃)(H₂O)₃ (Krivovichev and Burns, 2003c), two uranyl molybdates Na₃Tl₅[(UO₂)(MoO₄)₃]₂(H₂O)₃ and Na₁₃Tl₃[(UO₂)(MoO₄)₃]₄(H₂O)₅ (Krivovichev and Burns, 2003d), and one uranyl selenate (C₂H₈N)₃[(UO₂)(SeO₄)₂(HSeO₄)] (Gurzhiy et al., 2017a). U⁶⁺ atoms are arranged in the centers of pentagonal bipyramids, so that four equatorial vertices of which are shared with two-connected selenite groups (as in previous type), and the fifth vertex that was occupied by H₂O molecule, now is replaced by another one-connected [SeO₃]²⁻ pyramid. Uranyl selenite chains are passing along the [101], and stacked one above the other, forming blocks parallel to (010). These blocks are separated by the sheets of edge-shared Cu- and Pb-centered coordination polyhedra. There are three types of Cu²⁺-centered octahedra in the structure of demesmaeckerite, [CuO₄(OH)₂]⁸⁻, [CuO₃(OH)₃]⁷⁻, and [CuO₂(OH)₃(H₂O)]⁶⁻, and the single type of ninefold [Pb²⁺O₆(OH)₃]¹³⁻ complexes. Lone electron pairs of one- and two-connected selenite groups from one side of the U-Se chain are oriented in the same direction, while on the other side the direction is the opposite, thus the orientation matrix could be written as **(u)(d)**.

The crystal structure of the organically templated compound **33** (Liu et al., 2006) is based on the uranyl selenite nitrate 1D complexes that belong to the $cc1-1:2-12$ topological type (Figure 2.9f,g). This topology has been observed in the structures of several uranyl and neptunyl sulfates and selenates, for example, see (Grigor'ev et al., 1999; Norquist et al., 2003b; Forbes and Burns, 2005; Gurzhiy et al., 2014b), and represents an infinite chain of edge-shared four-membered cycles, in which each uranyl polyhedron has three equatorial vertices shared with three selenite groups while the left pair of O atoms is edge-shared with the $[\text{NO}_3]^-$ group. Being three-connected to the neighbor *Ur*, $[\text{SeO}_3]^{2-}$ pyramids have a lone electron pair oriented either *up* or *down* relative to the equatorial planes of uranyl bipyramids in the $(\mathbf{ud})_\infty$ sequence.

The crystal structures of Ca- (Almond et al., 2002) and Sr-bearing (Almond and Albrecht-Schmitt, 2004) isotypic uranyl selenites are based on 1D complexes of the $cc1-1:2-14$ topological type (Figure 2.9h,i), which are built by the dimers of edge-sharing uranyl pentagonal bipyramids that are interlinked by the pair of edge- and vertex-sharing selenite groups with another one-connected selenite group decorating the fifth non-shared equatorial vertices of U polyhedra from both sides of such a double-wide chain. It should be noted that $[\text{SeO}_3]^{2-}$ pyramids, which are involved in the linkage of U dimers, have lone electron pairs oriented *up* from one side of the chain, and *down* from the other side, thus illustrating the $(\mathbf{ud})_\infty$ sequence. This type of chains occurs in the structures of two uranyl minerals: parsonite, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2]$, (Burns, 2000) and hallmondite, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_n$, (Locock et al., 2005).

The crystal structures of two more Sr- (Almond et al., 2002) and Na-hydronium-bearing (Serezhkina et al. 2009) compounds are based on the uranyl selenite chains with an edge-sharing motif, similar to the previous one. Chains belong to the $cc1-1:2-15$ topological type (Figure 2.9j,k), and are built by the dimers of edge-sharing uranyl pentagonal bipyramids, which, in contrary to the aforementioned topology, are interlinked by a pair of only vertex-sharing selenite groups, while edge-sharing selenite pyramids in this case decorate both sides of the chain. Both compounds represent two different geometrical isomers, assuming the orientation of lone electron pairs. Thus, Sr uranyl selenite possesses the same $(\mathbf{ud})_\infty$ sequence, as in a previous case, while the Na-bearing compound has a $(\mathbf{u})_\infty$ sequence. This type of topology has been observed in several synthetic uranyl chromates, phosphates, and arsenates, as well as in lakebogaite, $\text{CaNa}(\text{Fe}^{3+})_2[(\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})_8]$ (Mills et al., 2008).

The crystal structures of 17 synthetic uranyl selenites are based on the layers, which belong to the $cc2-1:2-4$ topological type (Figure 2.10a,b), the most common among the uranyl selenite compounds and among the layered uranyl compounds, generally. The topology consists of dense four-membered cycles and large hollow eight-membered rings. It is worth noting, that

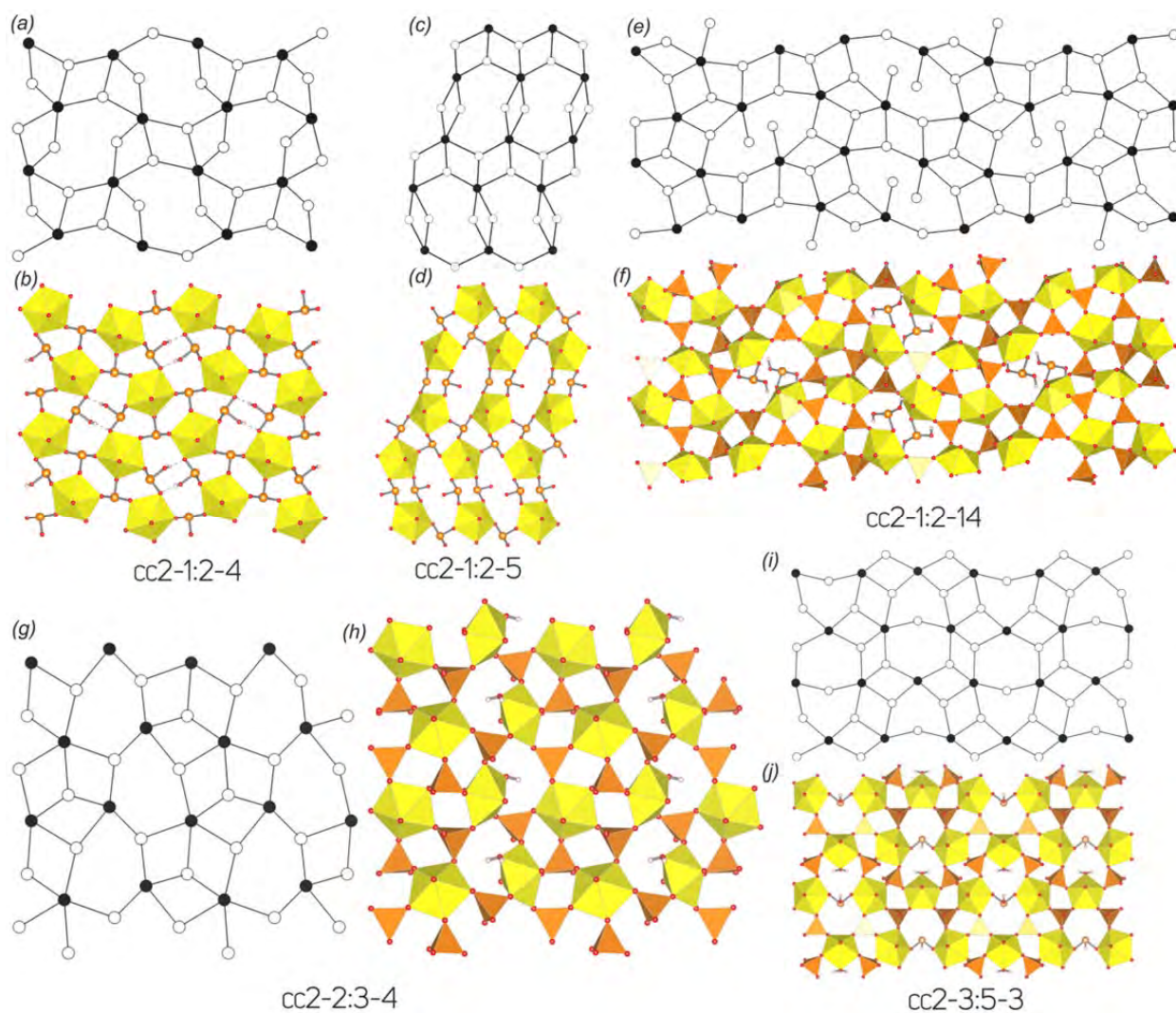


Figure 2.10. 2D complexes based on corner-sharing linkage in the crystal structures of synthetic uranyl selenites and selenite-selenates (a-j: see text for details). Legend: see Figure 2.9; $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4$ groups = orange tetrahedra.

almost all sheets of this topology contain protonated $[\text{HSeO}_3]^-$ groups with the H-bonds arranged inside the eight-membered cycles. Although the topology of the sheets remains the same, their real architecture is quite diverse, which occurs due to various blocks involved in the structure formation. Thus, the structures of these compounds are formed via combination of the $[\text{UO}_7]^{8-}$, $[\text{HSeO}_3]^-$, $[\text{SeO}_3]^{2-}$, and $[\text{SeO}_4]^{2-}$ coordination polyhedra through common oxygen atoms. Uranyl pentagonal bipyramids share all of five equatorial O atoms with the selenite or selenate groups, while Se-bearing oxyanions act as two- or three-connected units. Such a diversity of building blocks opens up the possibility of a large number of geometric isomers' existence. Within the uranyl selenite and selenite-selenate compounds of $cc2-1:2-4$ topology, three isomers are distinguished: layers, containing only selenite groups; those, having selenite and hydrogen selenite groups; and those with hydrogen selenite groups and selenate tetrahedra. However, what is the most interesting, is that all three isomers have a similar orientation of lone electron pairs and fourth non-shared vertices (for tetrahedra), which is described by the very simple **(ud)** matrix. Only except for the compound **36** (Liu et al. 2015), which has the **(ud)(du)** matrix.

The crystal structure of Ag-bearing uranyl selenite (Almond and Albrecht-Schmitt, 2002a) is based on the layered complex of $cc2-1:2-5$ topological type (Figure 2.10c,d). This type of topology has been observed in the structures of several synthetic uranyl and neptunyl molybdates as $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2$ (Krivovichev et al., 2002a) and $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2$ (Grigor'ev et al., 1992). Topological types $cc2-1:2-4$ and $cc2-1:2-5$ have nearly identical chemical composition and looks quite similar. Those graphs are built from the similar four- and eight-membered rings, and even have the same connectivity of black and white vertices (U and Se polyhedra, respectively), but the topologies are different due to differences in coordination sequence (Krivovichev, 2008). Such chemically identical, but topologically different structural units are called topological or structural isomers. It should be noted that the $cc2-1:2-4$ topology is much more representative among the inorganic oxysalt compounds than $cc2-1:2-5$. If the lone electron pair of the selenite pyramid would be equated to the fourth non-shared vertex of the selenate tetrahedron, the current isomer can be described by the **(uddu)(dduu)** matrix.

The crystal structure of **41** (Kovrugin et al., 2012a) is based on the 2D complexes, possessing unprecedented topology for both the structural chemistry of uranium and the chemistry of inorganic oxysalts in general, of the $cc2-1:2-14$ type (Figure 2.10e,f). U atoms are arranged in the centers of pentagonal bipyramids. Each $[\text{SeO}_4]^{2-}$ group is three-connected, coordinating three uranyl ions, whereas protonated selenite groups coordinate one uranyl ion each. The topology is remarkable due to the presence of one-connected branches inside eight-membered cycles, which are actually selenous acid groups.

The crystal structure of **25** (Almond and Albrecht-Schmitt, 2002a) is based on the layered complexes of $cc2-1:2-19$ topological type (Figure 2.11a,b), which is a derivative of the autunite topology (Krivovichev, 2008), where each uranyl pentagonal bipyramid has only one edge shared with the selenite group. The graph of the layer consists of eight-membered rings only. The current isomer can be described by the $(uudd)(uddu)(dduu)(duud)$ matrix.

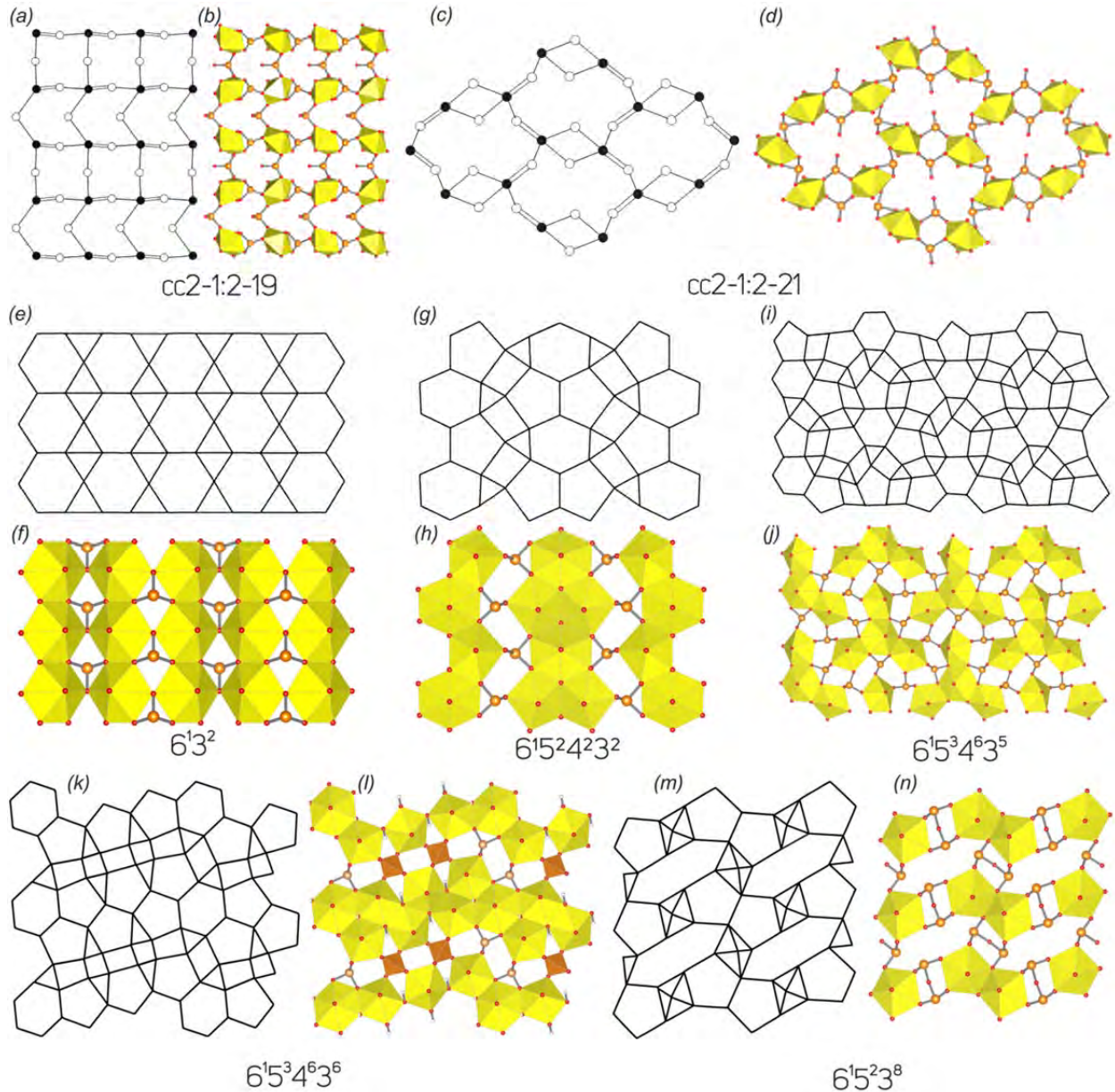


Figure 2.11. 2D complexes based on edge-sharing linkage in the crystal structures of natural and synthetic uranyl selenites and selenite-selenates (a-n: see text for details). Legend: see Figures 2.9 and 2.10.

Compound **26** (Almond et al., 2002) is the only known uranyl selenite, which crystal structure is based on the layered complexes of $cc2-1:2-21$ topological type (Figure 2.11c,d). The graph of the U-bearing sheet consists of dense 4-membered and large 12-membered rings. Double links between the black and white vertices in a graph indicate sharing of an edge between uranyl coordination polyhedra and the selenite pyramid. Despite the fact that $[\text{SeO}_3]^{2-}$ groups are two-connected, edge-sharing coordination generates a possibility for an orientational isomerism of the lone electron pair arrangement. Current isomer can be described by the (**ud**) matrix. It is of interest that interlayer Ba^{2+} cations are actually arranged within the layer, inside the 12-membered rings.

Next compound, **42** (Gurzhiy et al., 2015a), got into the review with a large tolerance. There are three nonequivalent positions of Se in the structure, only one of which was occupied by both Se(VI) and Se(IV), and the amount of the latter is very small (~ 0.07 per formula unit). The current topology of the $cc2-2:3-4$ type (Figure 2.10g,h) is one of the most common among synthetic uranyl sulfates, chromates, and selenates (> 30 structures are known), but it has not been observed for any compound with a higher content of selenite ions than here.

The crystal structures of three organically templated compounds, **43** (Krivovichev et al., 2006a), **44**, and **45** (Gurzhiy et al., 2015a), are based upon the layers with $\text{U}:\text{Se} = 3:5$ formed as a result of condensation of the $[\text{UO}_2]^{2+}$, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$, and $[\text{HSe}^{\text{IV}}\text{O}_3]^-$ coordination polyhedra by sharing common oxygen atoms. The corresponding graph of $cc2-3:5-3$ topology is built by four- and six-membered rings (Figure 2.10i,j). This topology of inorganic complexes is typical for uranyl selenite-selenates but has also been observed in some pure uranyl selenates, for instance, $\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})]$ (Krivovichev and Kahlenberg, 2005a). The presence of two-connected selenite trigonal pyramids and three-connected selenate tetrahedra gives rise to geometric isomerism. Thus, the orientation matrices can be written as (**ududud**)(**ud**□**du**□) for the first and second, and (**duuudd**)(**ud**□**du**□) for the third compound, respectively.

The simplest uranyl selenite, at least from the chemical point of view, $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)]$ (Loopstra and Brandenburg, 1978), has a layered structure (Figure 2.11e,f). According to Lussier et al. (2016), the anionic topology of the layer of this compound belongs to the topology consisting of triangles and hexagons. The topology of the layer in this compound is the same as in mineral rutherfordine, $[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)]$ (Christ et al., 2005; Finch et al., 1999), which is why it is called a rutherfordine anion topology. This topology consists of parallel chains of edge-sharing hexagons divided by dimers of edge-sharing triangles. Each of the hexagons is occupied by Ur , and one triangle per dimer is occupied by the $[\text{SeO}_3]^{2-}$ group. The other half of the triangles is

vacant. Electroneutral sheets are linked together by van der Waals interactions only. It should be noted that recently, an isotypic neptunyl compound has been reported (Diefenbach et al., 2014).

One of the most remarkable topological types within the uranyl selenite family of compounds is the phosphuranilite topology (Figure 2.11g,h): the crystal structures of marthozite, guilleminite, and larisaite are based on such layers, while haynesite and piretite (although their structures are still unknown) are supposed to have topologically the same architecture due to the similarity of their unit-cell parameters. Except for minerals, two more Li- and Sr-bearing synthetic uranyl selenites have structures based on the 2D units belonging to the phosphuranilite anion topology. The phosphuranilite topology contains two types of alternating infinite chains: Edge-sharing dimers of pentagons that are further linked by edge-sharing hexagons, and zig-zag chains of edge-sharing triangles and squares (Lussier et al., 2016; Demartin et al., 1991). The topology can be described by the $6^15^24^23^2$ ring symbol with pentagons and hexagons occupied by Ur , triangles are occupied by selenite anions, while squares stay vacant. In the crystal structures of natural and synthetic compounds, additional mono-, divalent cations, and H_2O molecules are arranged in between the layers forming covalent and H-bonding systems to build the 3D structure. In the structure of marthozite, there are Cu^{2+} cations arranged in between the layers and octahedrally coordinated by two O atoms of uranyl ions from the above and underlying layers and four O atoms of H_2O molecules from the interlayer space. There are also four ‘zeolite’-like H_2O molecules arranged in the interlayer space, which are not covalently bonded to cations and held in the structure by H-bonds only. Na^+ and K^+ sites in the structure of larisaite are characterized by partial occupancies, as well as H_2O molecules and hydronium cations, which are statistically distributed over six sites within the interlayer space. Thus, there are also two types of H_2O molecules, those which coordinate alkali cations and ‘zeolite’-like, as in the structure of marthozite. Na^+ and K^+ cations in the crystal structure of larisaite alternately occupy neighbor cavities in the interlayer space, while in the structure of guilleminite, those cavities are equivalent and occupied only by Ba^{2+} cations. It is of interest that according to previous works (Pierrot et al. 1965; Cooper and Hawthorne, 1995), only two sites of H_2O molecules coordinating Ba^{2+} cations have been determined in the structure of guilleminite, leaving rather large cavity to be vacant. Our single crystal XRD studies at low temperatures allowed us to determine the third site arranged within the void and occupied by the H_2O molecule, which suggests a change to the formula of guilleminite to $Ba[(UO_2)_3(SeO_3)_2O_2](H_2O)_4$. Such ambiguity allows reference to the variable character of H_2O molecules’ amount within these structures, which could depend on the chemical composition and conditions, and the temperature and humidity storage of samples. Another interesting feature is

that the structures of natural and synthetic compounds belong to different geometrical isomers. The **(ud)(du)** isomer was determined in the structures of Li- and Sr-bearing synthetic uranyl selenites, while **(ud)(ud)** isomer was observed in the crystal structures of all three minerals. It should be noted that implementation of the **(ud)(du)** isomer results in formation of stepped layers, in which each subsequent chain of edge-sharing uranyl polyhedra is located above the level of the previous chain, whereas the **(ud)(ud)** isomer results in the formation of zig-zag uranyl selenite layers, in which the chains of edge-sharing uranyl polyhedra are alternately located above or below the mean plane of the layer (Figure 2.12).

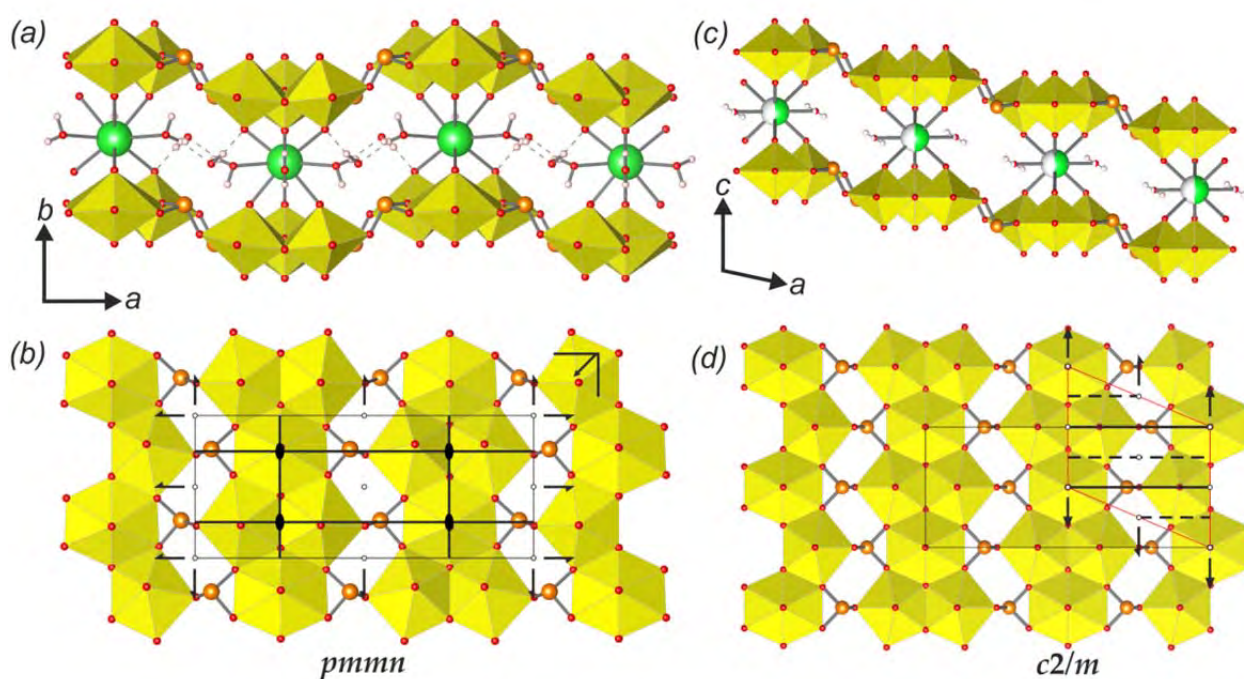


Figure 2.12. The crystal structure projections along the layers, uranyl selenite layers, symmetry elements, and the respective layer symmetry groups for guileminite (a and b) and $\text{Sr}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (c and d). Legend: see Figure 2.9.

Another topology that consists of hexagons, pentagons, squares, and triangles can be described by the $6^15^34^63^5$ ring symbol (Figure 2.11i,j), and is quite rare. There are only three compounds known, whose structures are based on the layers of this type. Two of them are Cs-bearing (Wylie and Burns, 2012) and organically templated (Wylie et al., 2014) uranyl selenites, and the third one is a very exotic $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_4(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)]$ uranyl phosphate compound (Shvareva and Albrecht-Schmitt, 2006). Layers are formed by the specific heptamers, and the uranyl hexagonal bipyramid is in the center, sharing each even equatorial edge with three uranyl pentagonal bipyramids, while the odd edges are shared with $[\text{SeO}_3]^{2-}$ groups. The linkage of these heptamers occurs via the third non-shared vertex of the selenite group and by the two

additional selenite groups of each pentagonal bipyramid, which share all three O atoms with three neighbor heptamers. Thus, all pentagons and hexagons in the anion topology are occupied by the uranyl ions, triangles, and by the selenite groups while squares are vacant. It should be noted, that the arrangement of the lone electron pair in the structures of both uranyl selenites is different. In the structure of Cs-bearing uranyl selenite, the orientation of the lone electron pairs around the core of uranyl bipyramids is uneven and can be described by the (**uuudduuuudd**) matrix, while that in the structure of organically templated uranyl selenite is uniform (**uududuuddudd**), but it does not result in any visible differences in the distortion or undulations between the layers.

The crystal structure of the Cs-bearing uranyl selenite-selenate **31** (Wylie and Burns, 2012) phase is based on the layers of a highly remarkable anion topology with the $6^15^64^63^6$ ring symbol (Figure 2.11k,l), which could be assumed as the modular structure, composed of blocks from both the phosphuranylite and zippeite anion topologies. The latter, for instance, is one of the most common topologies among the natural uranyl sulfates (Gurzhiy and Plášil, 2019). The zippeite fragment of the topology includes selenate tetrahedra, and the phosphuranylite fragment contains selenite groups.

The crystal structure of the only uranyl diselenite compound (Trombe et al., 1985) is based on the sheets of miscellaneous anion topology of the $8^15^23^8$ type (Figure 2.11m,n), consisting of octagons, pentagons, and triangles. The layered complex is built by the dimers of edge-sharing uranyl pentagonal bipyramids, which are arranged similarly as in the structures of such minerals as deliensite, $\text{Fe}[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_7$ (Plášil et al., 2012b) or plášilite, $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ (Kampf et al., 2015c), but the linkage character is remarkably different. Instead of isolated groups, uranyl dimers are interlinked length- and side-ways through the vertex-sharing diselenite groups; besides, lone electron pairs within the $[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$ oxyanions are co-directed. In those diselenite groups, which are arranged along the extension of the uranyl dimers, lone electron pairs are oriented towards one side relative to the plane of the sheet, and in those groups, arranged side-ways, the direction of the lone electron pair is the opposite. The crystal structure of **32** is anhydrous and free of additional ions, thus electroneutral layered complexes are linked into the 3D structure by the means of electrostatic interactions involving lone electron pairs only.

Structural and Topological Complexity of Uranyl Selenites

The crystal structure of derriksite is built on the 1D uranyl selenite complexes, whose symmetry is described by the $\not{c}m11$ rod symmetry group. However, its highest (topological)

symmetry is described by the centrosymmetric $\bar{2}/m11$ rod group (Figure 2.13a). Stacking of chains doubles the complexity contribution of the uranyl selenite block (68.107 bits/cell) into the whole structure, but is still less than the contribution of the Cu-O interstitial block (96.370 bits/cell) and nearly equal to the contribution of the interstitial H-bonding system (64.287 bits/cell; Figure 2.14 and 2.15). Alteration of uranyl tetragonal bipyramids by pentagonal ones with the additional H₂O molecule in the equatorial plane of *Ur* preserves the topology, but it doubles the size of the reduced segment of a chain and changes its maximal symmetry to the $\bar{1}2/a1$ rod group (Figure 2.13b). The absence of the interstitial substructure makes the topological complexity parameters be equal to those for the whole structure of **8** and **9**.

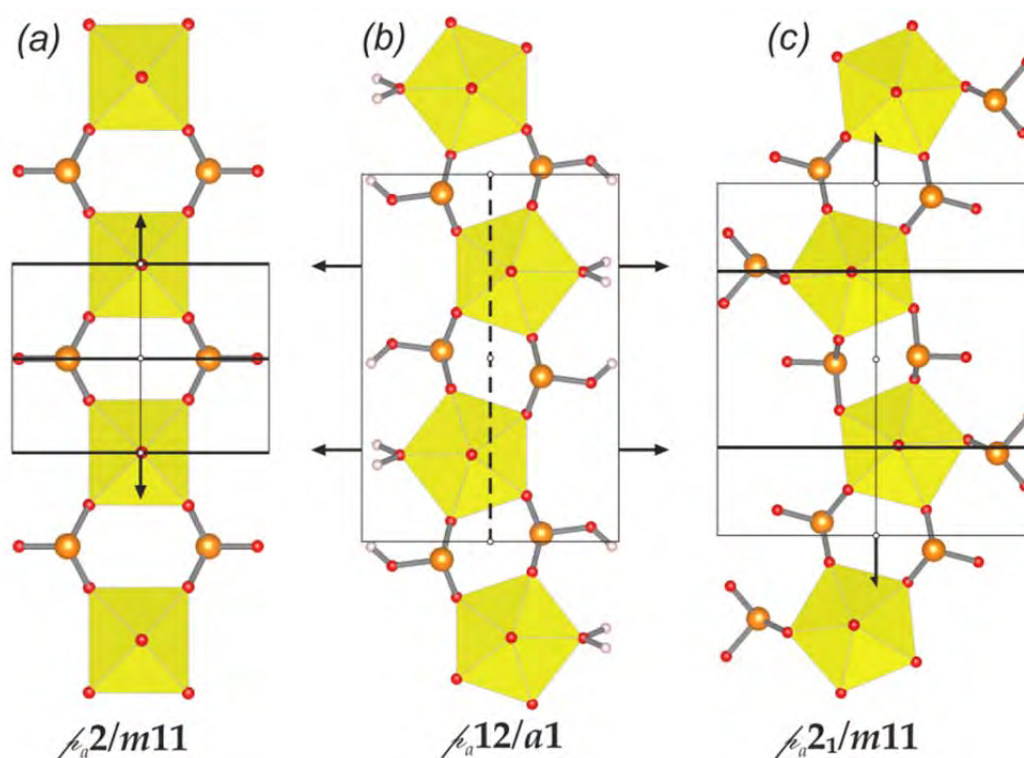


Figure 2.13. 1D uranyl selenite units and their highest rod symmetry groups for derriksite (a), $[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (b) and demesmaekerite (c). Legend: see Figure 2.9.

The topological symmetry of the uranyl selenite chain in the structure of demesmaekerite is monoclinic $\bar{2}1/m11$ and is higher than its real triclinic $\bar{1}$ symmetry (Figure 2.13c). In this case, the uranyl selenite substructure (117.207 bits/cell) makes the largest contribution to the complexity of the whole structure. The interstitial complex contributes a slightly lower amount of information (85.926 bits/cell), and even less is accounted for in the H-bonding system (60.842 bits/cell; Figure 2.14 and 2.15).

Table 2.5. Structural and topological complexity parameters for the uranyl selenite and selenite-selenate compounds.

No.	Formula	Topology	Complexity Parameters of the Crystal Structure				Structural Complexity of the U-Se Unit			Topological Complexity of the U-Se Unit				
			Sp. Gr.	ν	I_G	$I_{G,total}$	Layer or Rod Sym. Gr.	ν	I_G	$I_{G,total}$	Layer or Rod Sym. Gr.	ν	I_G	$I_{G,total}$
Chains														
1	Cu ₄ [(UO ₂)(SeO ₃) ₂](OH) ₆ / derriksite		<i>Pn2₁m</i>	54	4.236	228.764	<i>∕c</i> m11	11	3.096	34.054	<i>∕c</i> a2/m11	11	2.187	24.054
8	[(UO ₂)(HSeO ₃) ₂ (H ₂ O)]	<i>cc</i> 1-1:2-1	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	32	3.125	100.000	<i>∕c</i> a12/ <i>a</i> 1	32	3.125	100.000	<i>∕c</i> a12/ <i>a</i> 1	32	3.125	100.000
9	[(UO ₂)(HSeO ₃) ₂](H ₂ O)		<i>C</i> 2/ <i>c</i>											
2	Pb ₂ Cu ₅ [(UO ₂) ₂ (SeO ₃) ₆ (OH) ₆](H ₂ O) ₂ / demesmaeckerite	<i>cc</i> 1-1:3-2	<i>P</i> -1	55	4.800	263.975	<i>∕c</i> -1	30	3.907	117.207	<i>∕c</i> a2/ <i>m</i> 11	30	3.374	101.207
33	[C ₄ H ₁₂ N][[(UO ₂)(SeO ₃)(NO ₃)]	<i>cc</i> 1-1:2-12	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	56	4.236	237.212	<i>∕c</i> a2/ <i>m</i> 11	22	3.096	68.108	<i>∕c</i> a2/ <i>m</i> 11	22	3.096	68.108
10	Ca[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	<i>cc</i> 1-1:2-14	<i>P</i> -1	24	3.585	86.039	<i>∕c</i> -1	22	3.459	76.108	<i>∕c</i> -1	22	3.459	76.108
11	Sr[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]		<i>P</i> -1											
12	Sr[(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O) ₂	<i>cc</i> 1-1:2-15	<i>P</i> -1	36	4.170	150.117	<i>∕c</i> -1	22	3.459	76.108	<i>∕c</i> -1	22	3.459	76.108
13	Na ₃ [H ₃ O][(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O)		<i>P</i> -1											
Layers with corner-linkage														
14	[NH ₄] ₂ [(UO ₂)(SeO ₃) ₂](H ₂ O) _{0.5}		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	94	4.576	430.131	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	44	3.459	152.196		44	3.459	152.196
15	[NH ₄][(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	68	4.087	277.947	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080				
16	K[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	52	3.700	192.423	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080				
17	Rb[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	52	3.700	192.423	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080				
18	Cs[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	104	4.700	488.846	<i>p</i> 2 ₁	48	4.585	172.080				
19	Cs[((U,Np)O ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	52	3.700	192.423	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080				
20	Tl[(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	52	3.700	192.423	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080				
21	Cs[(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)](H ₂ O) ₃		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	88	4.459	392.430	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080		48	3.585	172.080
22	Na[(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)](H ₂ O) ₄	<i>cc</i> 2-1:2-4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	100	4.644	464.386	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>			
34	[C ₆ H ₁₄ N ₂] _{0.5} [(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)](H ₂ O) _{0.5} (CH ₃ CO ₂ H) _{0.5}		<i>Pnma</i>		228	4.991	1137.899	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080			
35	[C ₄ H ₁₂ N ₂] _{0.5} [(UO ₂)(HSeO ₃)(SeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	84	4.392	368.955	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080				
36	[(C ₂ H ₈ N ₂)H ₂][(UO ₂)(SeO ₃)(HSeO ₃)](NO ₃)(H ₂ O) _{0.5}		<i>Pbca</i>	264	5.044	1331.720	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	48	3.585	172.080				
23	[H ₃ O][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	68	4.087	277.947								
37	[C ₅ H ₁₄ N][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	132	5.044	665.860	<i>p</i> 2 ₁ / <i>b</i>	52	3.700	192.423		52	3.700	192.423
38	[C ₂ H ₈ N][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	96	4.585	440.156								

39	[C ₅ H ₆ N][UO ₂ (SeO ₄)(HSeO ₃)]		<i>P2₁/n</i>	100	4.644	464.386								
40	[C ₉ H ₂₄ N ₂][(UO ₂)(SeO ₄)(HSeO ₃)](NO ₃)		<i>P-1</i>	208	6.700	1393.691	<i>p-1</i>	52	4.700	244.423				
24	Ag ₂ [(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	<i>cc2-1:2-5</i>	<i>P2₁/n</i>	52	3.700	192.423	<i>p2₁/b</i>	44	3.459	152.215	<i>p2₁/b</i>	44	3.459	152.215
41	[C ₂ H ₈ N][(H ₅ O ₂ (H ₂ O))[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃ (H ₂ SeO ₃)](H ₂ O)	<i>cc2-1:2-14</i>	<i>P2₁/n</i>	204	5.672	1157.175	<i>p2₁/b</i>	$\frac{10}{4}$	4.755	513.528	<i>p2₁/b</i>	$\frac{10}{4}$	4.755	513.528
42	[C ₄ H ₁₅ N ₃][H ₃ O] _{0.5} [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.93} (SeO ₃) _{0.07} (H ₂ O)](NO ₃) _{0.5}	<i>cc2-2:3-4</i>	<i>P2₁/c</i>	212	5.728	1214.319	<i>p2₁</i>	48	4.585	220.078	<i>p2₁</i>	48	4.585	220.078
43	[C ₅ H ₁₄ N] ₄ [(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)(H ₂ SeO ₃)(HSeO ₄)		<i>P-1</i>	258	7.011	1808.897	<i>p-1</i>	74	5.209	385.500				
44	[C ₂ H ₈ N] ₃ (C ₂ H ₇ N)[(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)]	<i>cc2-3:5-3</i>	<i>Pnma</i>	364	5.629	2048.837					<i>p2₁/m</i>	74	4.399	325.500
45	[C ₂ H ₈ N] ₂ [H ₃ O][(UO ₂) ₃ (SeO ₄) ₄ (HSeO ₃)(H ₂ O)](H ₂ SeO ₃) _{0.2}		<i>P2₁/m</i>	134	5.200	696.856					<i>p2₁/m</i>	74	4.399	325.500
Layers with Edge-Linkage														
25	Pb[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	<i>cc2-1:2-19</i>	<i>Pmc2₁</i>	48	3.835	184.078	<i>p2₁/ma</i>	44	3.641	160.215	<i>p2₁/ma</i>	44	3.641	160.215
26	Ba[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	<i>cc2-1:2-21</i>	<i>P2₁/c</i>	48	3.585	172.078	<i>p2₁/a</i>	44	3.459	152.215	<i>p2₁/a</i>	44	3.459	152.215
27	[(UO ₂)(SeO ₃) ₂]	<i>6¹3²</i>	<i>P2₁/m</i>	14	2.236	31.303	<i>p2₁/m</i>	14	2.236	31.303	<i>p2₁/m</i>	14	2.236	31.303
3	Cu[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₈ / marthozite		<i>Pbn2₁</i>	176	5.459	960.860	<i>pn</i>	38	4.248	161.421				
4	Ba[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₄ / guilleminite		<i>Pmn2₁</i>	70	4.386	307.050	<i>p2₁/mn</i>	38	3.511	133.421	<i>pmmn</i>	38	3.195	121.421
5	Na(H ₃ O)[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₄ / larisaite	<i>6¹5²4²3²</i>	<i>P11m</i>	73	5.395	393.857	<i>pm</i>	38	4.511	171.421				
28	Sr[(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₄		<i>C2/m</i>	28	3.450	96.606	<i>c2/m</i>	19	3.090	58.711	<i>c2/m</i>	19	3.090	58.711
29	Li ₂ [(UO ₂) ₃ (SeO ₃) ₂ O ₂](H ₂ O) ₆		<i>P2₁/c</i>	78	4.311	336.261	<i>p2₁/a</i>	38	3.301	125.421				
30	Cs ₂ [(UO ₂) ₄ (SeO ₃) ₅](H ₂ O) ₂	<i>6¹5³4⁶3⁵</i>	<i>P2₁/n</i>	160	5.322	851.508	<i>pn</i>	64	5.000	320.000	<i>p2₁/mn</i>	64	4.250	272.000
46	[C ₈ H ₁₅ N ₂] ₂ [(UO ₂) ₄ (SeO ₃) ₅]		<i>Pnma</i>	328	5.455	1789.277	<i>p2₁/mn</i>	64	4.250	272.000				
31	Cs ₂ [(UO ₂) ₇ (SeO ₄) ₂ (SeO ₃) ₂ (OH) ₄ O ₂](H ₂ O) ₅	<i>6¹5⁶4⁶3⁶</i>	<i>P2₁/m</i>	132	5.226	689.860	<i>p-1</i>	49	4.635	227.121	<i>p-1</i>	49	4.635	227.121
32	UO ₂ Se ₂ O ₅	<i>8¹5²3⁸</i>	<i>P-1</i>	40	4.322	172.877	<i>p1</i>	20	4.322	86.439	<i>p2</i>	20	3.422	68.439

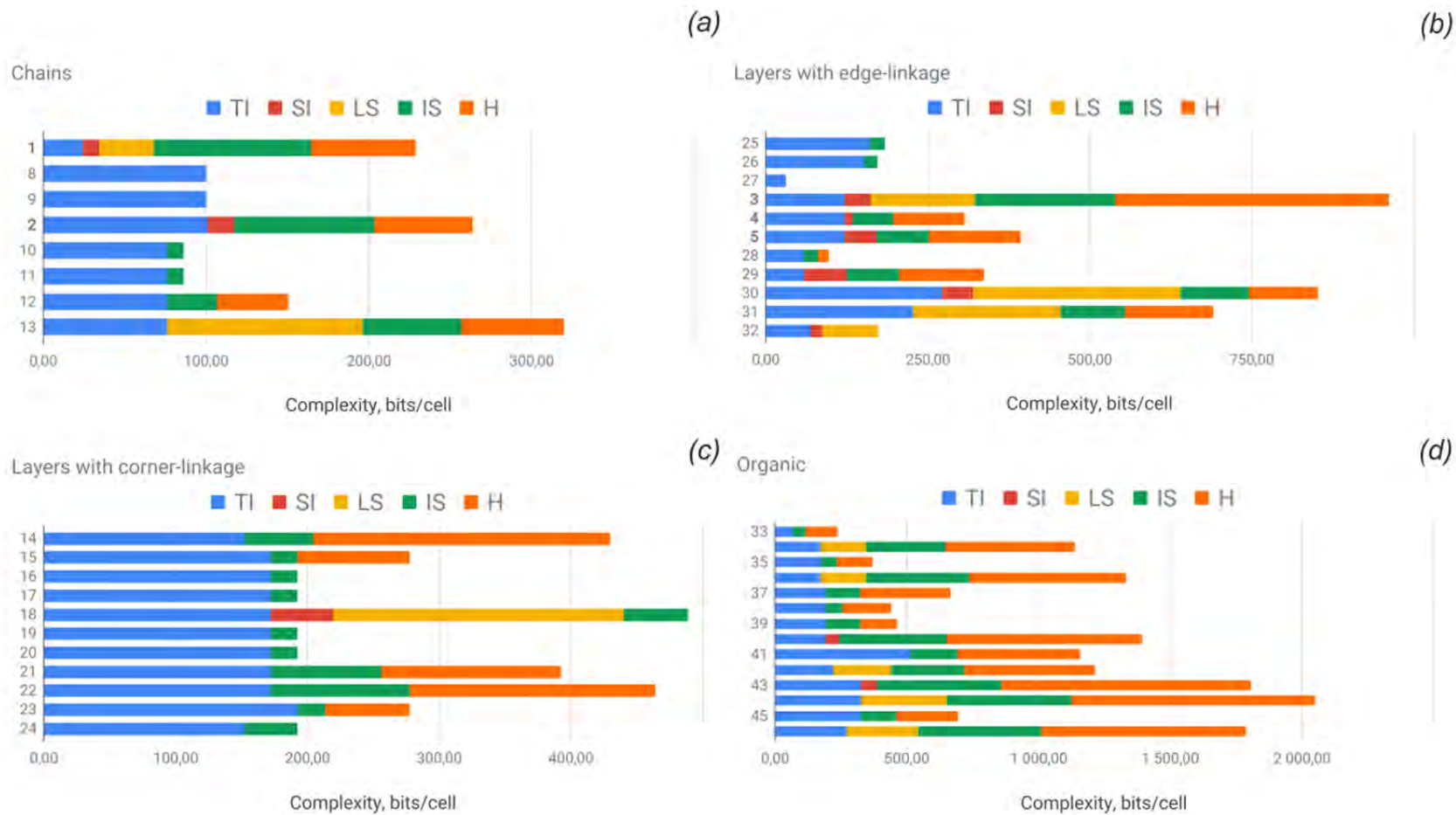


Figure 2.14. Ladder diagrams showing contributions of various factors to structural complexity in terms of bits per unit cell for the structures based on chains (a), layers with edge-linkage of polyhedra (b), layers with corner-linkage of polyhedra (c) and organically templated compounds (d). Legend: TI = topological information; SI = structural information; LS = layer stacking; IS = interstitial structure; HB = hydrogen bonding. See Table 2.5 and text for details.

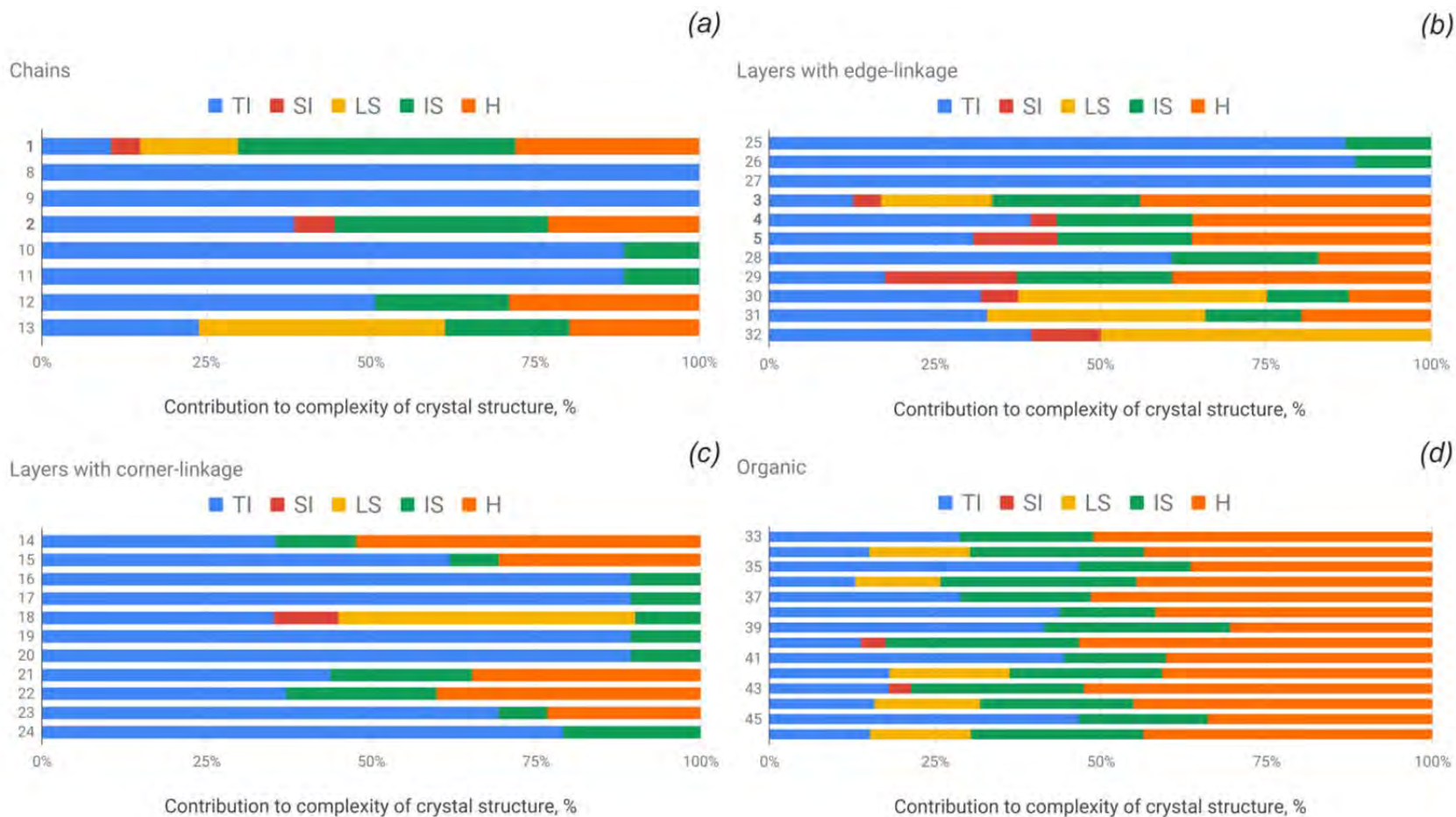


Figure 2.15. Ladder diagrams showing normalized contributions (in %) of various factors to structural complexity for the structures based on chains (a), layers with edge-linkage of polyhedra (b), layers with corner-linkage of polyhedra (c) and organically templated compounds (d). Legend: see Figure 2.14. See Table 2.5 and text for details.

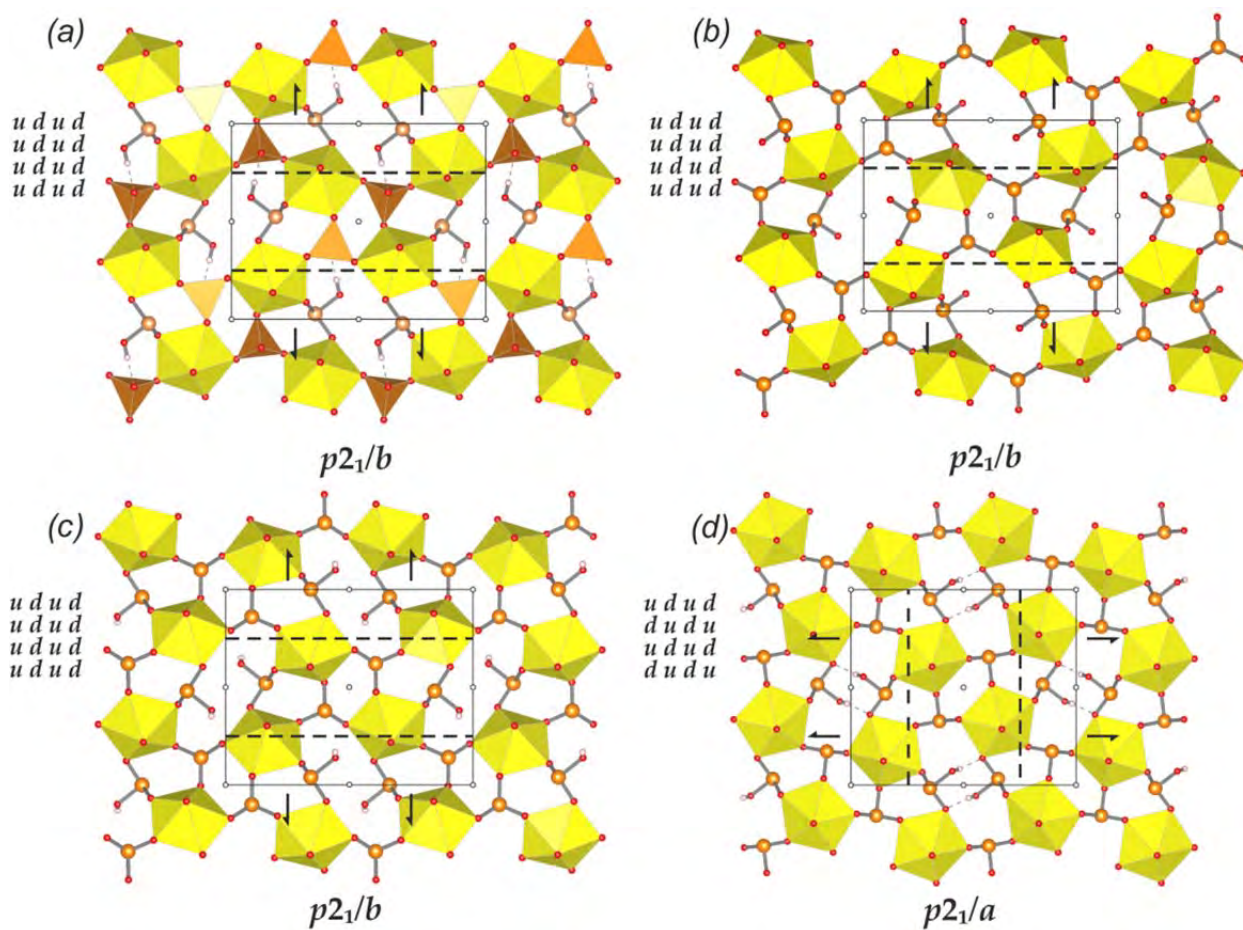


Figure 2.16. Uranyl selenite layers, symmetry elements, and the respective layer symmetry groups for various isomers of the $cc1-1:2-4$ topological type (a-d: see text for details). Legend: see Fig. 2.9 and 2.10.

The crystal structures of 17 uranyl selenites and selenite-selenates are built upon the layers of $cc1-1:2-4$ topological type and those are distributed almost equally between pure inorganic and organically templated compounds having various monovalent inorganic ions and protonated amine molecules of different shapes and sizes as an interstitial block. Moreover, this topology preserves with changes in the chemical composition of uranyl-bearing layers, which involves the occurrence of uranyl selenites, selenite-hydrogen selenites, and hydrogen selenite-selenates. It is of interest that all isomers within this family of compounds, including chemical substitutions and two geometrical isomers (see Chapter 2.2 *Topological Analysis ...*), have the highest symmetry of the layer described by the $p2_1/b$ layer group (Figure 2.16). Furthermore, the topological symmetry is preserved in the structures of almost all compounds, except for two of them (Table 2.5). All three aforementioned cases point to the fact that the current topological type is unusually resistant and one of the most preferable in the systems with the $U:T$ ratio = 1:2. As for the complexity calculations, certainly, those will primarily depend on the number of orbits (atoms). Thus, the H-free uranyl selenite layer has the lowest amount of information (152.196 bits/cell), next in a row would be the uranyl selenite-hydrogen selenite complex (172.080 bits/cell), and finally those containing selenate oxyanions (192.423 bits/cell). Analogously, complexity parameters for the whole structure majorly depend on the size of the aliphatic part of organic molecules.

The crystal structures of three uranyl selenite minerals and two synthetic compounds are based on dense layers with a phosphuranylite anion topology. It is of interest that natural and synthetic compounds are described by the different orientation matrices (Figure 2.12). The **(ud)(du)** orientation of the lone electron pairs in the structures of synthetic uranyl selenites **28** and **29** resulted in the formation of layers with the $c2/m$ topological symmetry (58.711 bits/cell), whereas the highest symmetry of those in natural compounds is described by the **(ud)(ud)** matrix and orthorhombic $pmmn$ layer symmetry group (121.421 bits/cell). It should be noted that only Sr-bearing synthetic compound **28** has the real symmetry of the layer equal to the topological one. In the cases of marthozite, guilleminite, larisaitite, and Li-bearing synthetic compound, structural symmetry is significantly reduced by the interstitial cations and H_2O molecules (Table 2.5, Figures 2.12 and 2.14). The contribution of each of the components makes the marthozite the most complex inorganic uranyl selenite (960.860 bits/cell; Figures 2.14 and 2.15). It is of interest that the formation of a particular isomer causes the specific arrangement of the layers, and it appears that the **(ud)(ud)** isomer of the phosphuranylite topology, which results in the formation of zig-zag layers, is more stable and most likely thermodynamically preferable among the others, since it has only been observed in the structures of natural layered uranyl selenites.

Thermal Behavior of Uranyl Selenite Minerals Derriksite and Demesmaekerite

Single crystal diffraction data for derriksite (**1**) and demesmaekerite (**2**) were collected at different temperatures without changing the crystal orientation in the range of -173 to $+87$ °C (Gurzhiy et al., 2020b). The unit-cell and refinement parameters are listed in Table S2.1.

In the structure of derriksite (**1**), *Ur* cation is coordinated by four O_{eq} atoms in the equatorial plane that belong to selenite groups to form a tetragonal bipyramid as a coordination polyhedron of U atoms. Se^{4+} atoms in the structure of **1** are arranged in the apical vertex of a trigonal pyramid, surrounded by three O atoms. Selenite ions possess classical coordination geometry with the lone-electron pair squeezes O ligands toward the other side of the Se^{4+} cation, while the pair itself arranges and behaves like the fourth vertex of the regular tetrahedron. All four O_{eq} atoms are shared with the $[SeO_3]^{2-}$ groups, whereas each selenite group has only two O atoms shared with two neighbors *Ur*, which results in the formation of an infinite chain as the main structure building block (Fig. 2.9a,c, 2.17a,b). Chains pass along the [001] and the equatorial planes of *Ur* tetragonal bipyramids are arranged parallel to the (101). Cu atoms in the structure of **1** possess distorted octahedral coordination with nearly square equatorial plane of OH^- groups and elongated apical contacts with O atoms due to the Jahn-Teller effect. Each Cu atom shares its equatorial hydroxyl groups with the neighbor Cu atoms, forming tri-octahedral layers (Fig. 2.17a,b) parallel to (010). Copper-oxygen layers are linked with uranyl selenite chains through the *trans*-arranged apical O atoms, which are the third vertices of selenite groups non-shared with *Ur*. Additional linkage is made through the H-bonding system, which involves hydroxyl groups from the Cu–O layer and both O_{Ur} and O_{eq} from the U-bearing chains ($OH7 \cdots O3$, $OH8 \cdots O1$, $OH9 \cdots O5$, $OH10 \cdots O5$). Stereochemically active lone-electron pairs of the Se^{4+} cations are directed towards the neighbor uranyl selenite chains.

In the structure of demesmaekerite (**2**) *Ur* is surrounded by five O_{eq} atoms that belong to selenite groups, to form a pentagonal bipyramid as a coordination polyhedron of U atoms. There are three crystallographically non-equivalent Se atoms in the structure of **2** arranged in the apical vertices of trigonal pyramids, surrounded by three O atoms. Se1- and Se2-centered groups have two O atoms shared with two neighboring *Ur*, while the third Se3-centered group has only one O atom shared with *Ur*, which results in the formation of infinite uranyl selenite 1D unit (Fig. 2.9d,e, 2.18a,b). The *Ur* shares four O_{eq} atoms with 2-connected selenite groups, and the fifth vertex is occupied by another 1-connected $[SeO_3]^{2-}$ pyramid. Uranyl selenite 1D units are arranged along the [101], having the equatorial planes of *Ur* pentagonal bipyramids being parallel to (101). Chains are stacked one above the other, forming blocks parallel to (010)

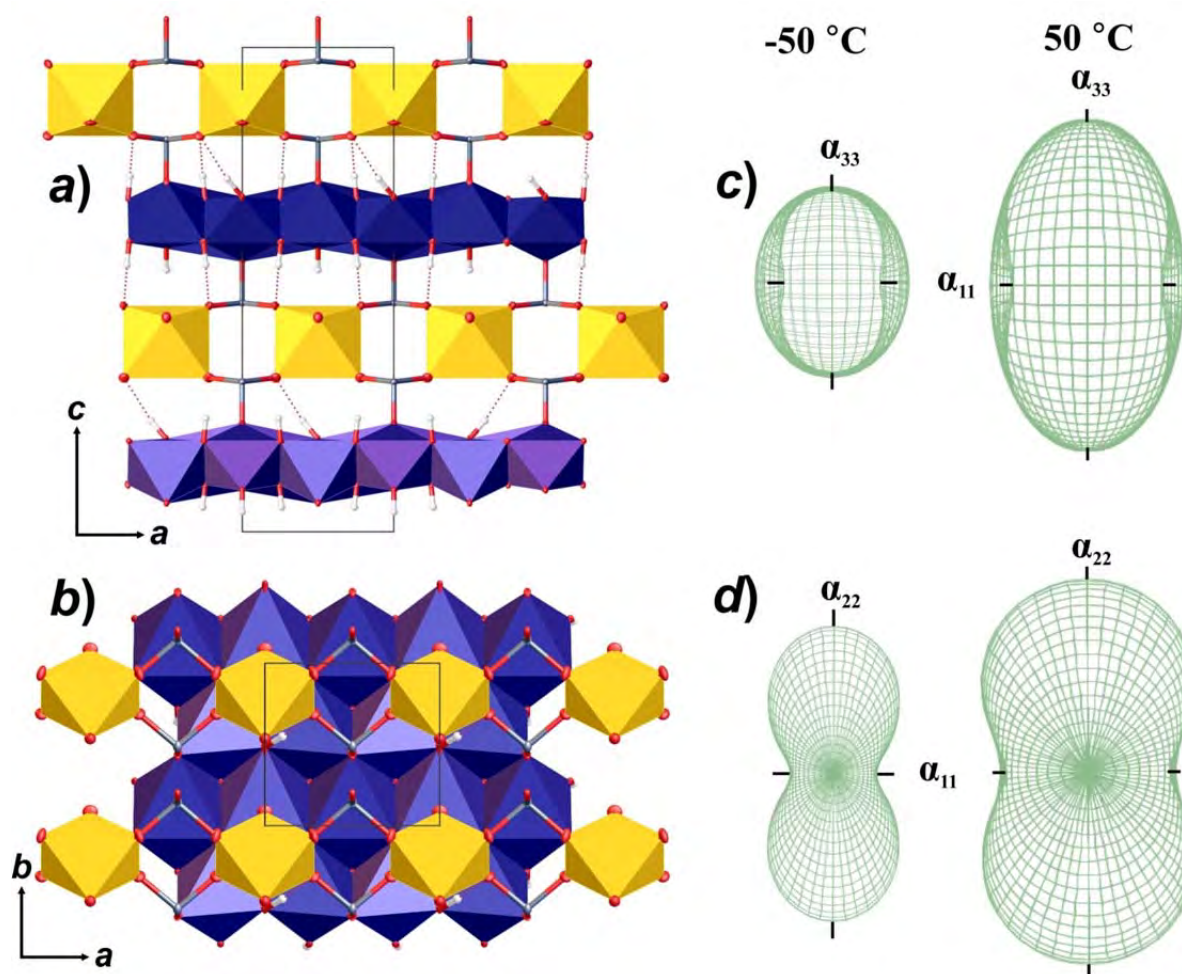


Figure 2.17. The crystal structure of derriksite (1): projected along the *b* axis (a); projected along the *c* axis (b); the arrangement of figures of thermal expansion/contraction coefficients (TEC) relative to the structure projections (c,d). Legend: see Fig. 2.9; Cu polyhedra = dark blue; Se atoms = grey; H atoms = small white circles; TEC figures: expansion = green, contraction = red.

(Fig. 2.18a,b). These blocks, in turn, are separated by the sheets of edge-shared Cu- and Pb-centered coordination polyhedra. There are three crystallographically non-equivalent Cu atoms in the structure of **2**, which possess three different coordination geometries $[\text{Cu}1\text{O}_4(\text{OH})_2]^{8-}$, $[\text{Cu}2\text{O}_3(\text{OH})_3]^{7-}$ and $[\text{Cu}3\text{O}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$, and one non-equivalent Pb^{2+} cation is arranged in the center of ninefold $[\text{PbO}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^{12-}$ complex. Cu1 atoms possess (2+4) distorted geometry, while Cu2 and Cu3 atoms have (4+2) coordination, which is considered to be more stable. Hathaway (1984) have shown that Cu^{2+} -bearing polyhedra with the (2+4) geometry may be the case of the dynamic Jahn-Teller effect of a series of (4+2) complexes that are rapidly interchanging at various temperatures. However, we did not find such an effect within current data. Cu-centered polyhedra form two types of chains directed along the [100] and linked

together *via* Pb-centered complexes and a common O13H group. The first type is formed by the alternating ...one Cu1– two Cu3–one Cu1– two Cu3–... octahedra with an edge-sharing linkage. There, the Cu1 octahedron shares four of its edges with four Cu3 polyhedra, and Cu3 shares two edges with two Cu1 octahedra, one edge with neighboring Cu3. This type of connection is a shortcutting of the trioctahedral layer in **1**. The second type is a narrow, one octahedron wide chain built by Cu2-centered polyhedra that are connected only through the two common edges.

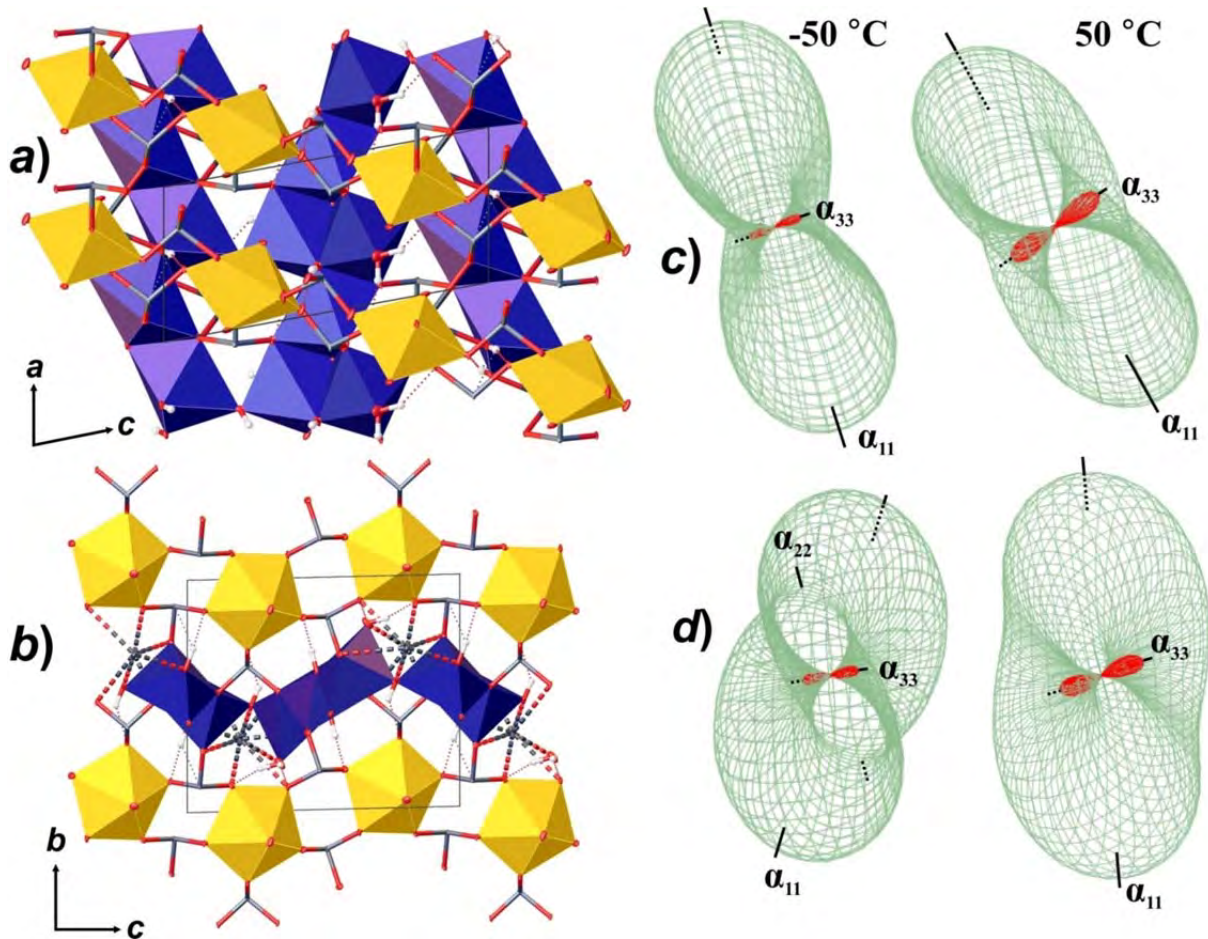


Figure 2.18. The crystal structure of demesmaekerite (**2**): projected along the *b* axis (a); projected along the *a* axis (b); the arrangement of figures of thermal expansion/contraction coefficients (TEC) relative to the structure projections (c,d). Legend: see Fig. 2.9 and 2.17; Pb atoms = dark grey, Pb–O bonds = dark grey stippled cones.

It should be noted that derriksite and demesmaekerite are the only uranyl selenite minerals, which structures are built upon infinite 1D U-bearing units. Crystal structures of guilleminite, marthozite, haynesite, piritite, and larisaitite are based on dense uranyl selenite layers of the phosphuranylite topology (Demartin et al., 1991; Gurzhiy et al., 2019a).

The thermal behavior of **1** and **2** has a substantially anisotropic character (Tab. 2.6). The general theory of thermal behavior (Filatov, 1990, 2011; Hazen and Downs, 2001) of crystalline compounds points out that the maximal thermal expansion should be along the weakest bonding direction.

Table 2.6. The main coefficients of the thermal expansion/contraction α_{ii} ($i = 1-3$) $\times 10^6$ °C⁻¹ and orientation of the main axes in the structures of **1** and **2**.

Sample	T (°C)	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\langle a_{11}a \rangle$	$\langle a_{22}b \rangle$	$\langle a_{33}c \rangle$
1	-100	2.5	17.6	4.4	0	0	0
	-50	8.2	29.3	15.7	0	0	0
	0	13.9	40.9	27.0	0	0	0
	50	19.5	52.4	38.2	0	0	0
2	-100	36.6	12.3	-3.9	25.2	24.8	5.9
	-50	32.6	14.5	-3.9	32.3	30.7	9.2
	0	29.8	16.3	-4.7	42.4	39.6	15.1
	50	28.5	17.6	-6.5	55.1	51.8	22.4

Two types of solid constructions can be distinguished in the crystal structures of derriksite and demesmaekerite. Those are uranyl selenite chains and interstitial layers built by Cu- and Pb-centered polyhedra. Thus, one could expect the directions of these units' arrangement to be the least prone to expansion. This is actually observed in the structure of **1**. The lowest expansion occurs along the [100], which coincides with the uranyl selenite chain elongation. Uranyl tetragonal bipyramids, selenite groups, and Cu octahedra undergo relatively the same expansion, which can be seen from the Table S2.2. So, the Cu-bearing layer contributes equally to the rigidity along the [100] and [010]. Linkage of uranyl selenite chains with the Cu-bearing layers *via* covalent and H-bonding systems provides additional rigidity along the [001]. Strong covalent bonding along the [010] occurs only within the octahedral layer, while there is no connection between the U-bearing chains, which causes the largest expansion in this direction. It should also be mentioned that some of the *cis* Cu–O–Cu angular parameters decrease with temperature, which can be attributed to the response of the dense structure of trioctahedral layer to the increase of Cu–O bond lengths.

The thermal expansion dynamics in the structure of **2** is more challenging to trace. The first thing that should be worth noting is the change in the orientation of the figure of the TEC with heating. For instance, at low temperatures α_{33} coefficient, which corresponds to the contraction of the structure, almost coincides with the [001], and then it shifts towards the solid diagonal of the unit cell. Although this direction corresponds to the space between the uranyl selenite chains with the deficiency of strong bonds, the contraction of the structure and rotation of the figure of the TEC should be mainly attributed to the orthogonalization of the oblique

triclinic angles of the unit cell. This effect was described by Filatov (2008) and recently observed in (Izatulina et al., 2018, 2019). Along the [010], the linkage between the U-bearing chains and interlayer Cu–Pb complex occurs *via* sharing O atoms of the selenite groups, which explains the insignificant expansion of the structure in this direction. Thermal expansion of U, Se, Cu and Pb coordination polyhedra is equivalent, which can be seen from the dynamics of bond lengths and angles with heating (Tab. S2.3). The maximal expansion of **2** is observed approximately along the [100], which matches the direction of the thin chain of Cu-centered octahedra and gaps between Cu chains occupied by the Pb cations.

As the result of derriksite, $\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2](\text{OH})_6$, and demesmaekerite, $\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$, thermal behavior studies, some general conclusions can be made as follows. The lowest expansion is observed along the direction of uranyl selenite chains, while the largest expansion occurs in the direction normal or inclined to chains, with the low covalent bond distribution density. The crystal structure of demesmaekerite undergoes contraction of the structure during heating, which can be attributed to the orthogonalization of the oblique angles of the triclinic unit cell.

These studies allow to expand the common crystal chemical borders of the U^{6+} -bearing minerals and to estimate rather rarely studied parameters such as the strength characteristics of crystal structures. By the current study, it has been documented that uranyl complexes are one of the most stable and rigid blocks in the structural architecture of natural and synthetic uranyl compounds, and they govern the thermal behavior of the whole structure, which is in agreement with the results of recent studies (Gurzhiy et al., 2018c, 2020; Korniyakov et al., 2019). These conclusions are valid, regardless of: 1) the dimensionality of U^{6+} -bearing substructural units; 2) both the arrangement and the chemical composition of an interlayer structure.

These observations reasonably justify an assignment of U^{6+} -bearing units as the fundamental building blocks (FBB) of the entire crystal structures of U^{6+} -compounds and justify the structural hierarchies based on these FBB (Burns, 1999, 2005; Lussier et al., 2016).

2.3. Structural Characterization of Natural Uranyl Compounds and Studies of Their Alteration

Novel Natural Phase, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Related to Uranopilite

The diversity of new natural uranyl sulfates is of particular interest (Gurzhiy and Plášil, 2019), since most of them do not have direct synthetic analogues and therefore are new to the synthetic inorganic chemistry as well. Most of the new uranium sulfates are the products of secondary low-temperature hydrothermal processes, which are often associated with crystallization of very complex mineral species such as ewingite, $\text{Mg}_8\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_{30}\text{O}_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{138}$, the most structurally complex mineral known today (Olds et al., 2017). The structural architectures of novel natural uranyl sulfates show many similarities to synthetic uranyl sulfates, chromates, molybdates and selenates as reviewed in (Krivovichev and Burns, 2007; Krivovichev, 2010). In most of them, uranyl ions are interlinked via tetrahedral TO_4 groups ($T = \text{S}, \text{Cr}, \text{Se}, \text{Mo}$) into finite clusters, chains or layers, in which interaction between adjacent uranyl groups is mediated by the hexavalent T^{6+} cations. For this group of minerals and synthetic compounds, the U:T ratio is usually smaller than 1 with the ratio of 1:2 = 0.5 probably the most common. However, there exists a group of uranyl sulfate mineral structures with U:S ratio larger than 1 (e.g., 2:1 for the minerals of the zippeite group (Fron del et al., 1976; Burns et al., 2003; Brugger et al., 2003; Plášil et al., 2011a, 2012c, 2014c, 2017; Kampf et al., 2018a)) or equal to 1 (e.g., in adolfpateraite, $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (Plášil et al., 2012a), and johannite, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Mereiter, 1982)). In these structures, uranyl ions are linked *via* common O^{2-} or $(\text{OH})^-$ anions, thus creating uranyl oxo/hydroxo substructures consisting of polymerized UO_n coordination polyhedra ($n = 5$ or 6). For instance, in the crystal structures of zippeite-group minerals, (UO_7) pentagonal bipyramids share edges to form infinite chains linked into $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)\phi_2]$ sheets ($\phi = \text{O}^{2-}, (\text{OH})^-$) *via* (SO_4) tetrahedra (Burns et al., 2003). The highest U:S ratios known so far are 8:1 reported for jáchymovite, $(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_{14} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Čejka et al., 1996), and 6:1 reported for uranopilite, $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, and metauranopilite, $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (?) (Fron del, 1952).

The new oxy-hydrated calcium uranyl sulfate mineral phase **47** was collected in December 1985 by N. Meisser (Krivovichev et al., 2018) in underground prospecting and mining workings of La Creusa U-deposit near Les Marécottes, Valais, Switzerland. Despite intense field investigations conducted from 1988 to 2015, to date, only one specimen of the mineral is known, collected only 4 years after the end of the mining works and deposited in Musée Cantonal de

Géologie of Lausanne (Switzerland) under research collection number: XRD-NM-0005. The data on this mineral presently known do not allow its full description as a new mineral species, until more material is found.

Since the end of the underground workings in 1981, outcropping veins and stockpiled high-grade U-ore (average of 3 analyses: U 0.8 wt.%, S 0.5 wt.%, Bi 0.1 wt.%, Pb 870 ppm, Cu 680 ppm, Zn 300 ppm and As 200 ppm) have been exposed to acid mine drainage water and atmospheric oxygen in the abandoned galleries. The oxidation of the sulfides (mainly pyrite and chalcopyrite) under the presence of strong bacterial activity resulted in the production of acid (pH = 3.1), sulfate-rich waters. These waters reacted with uraninite, clinocllore, illite, calcite and siderite and, after *in situ* natural evaporation, form a rich assemblage of secondary uranyl sulfates minerals, including (by decreasing abundance): schröckingerite, uranopilite, marécottite, magnesiozippeite, johannite, pseudojohannite, rabejacite, zippeite, natrozippeite, coconinoite, jáchymovite and the **47** phase.

The **47** phase appears as lemon yellow, up to 4 mm hemispheric efflorescent aggregates on ore matrix and consists of tiny platy prismatic crystals with typical monoclinic forms up to 0.1 mm (Figure 2.19). The mineral is not fluorescent. Other supergene mineral species directly associated with **47** on the same sample are: uranopilite, rabejacite, magnesiozippeite and gypsum.

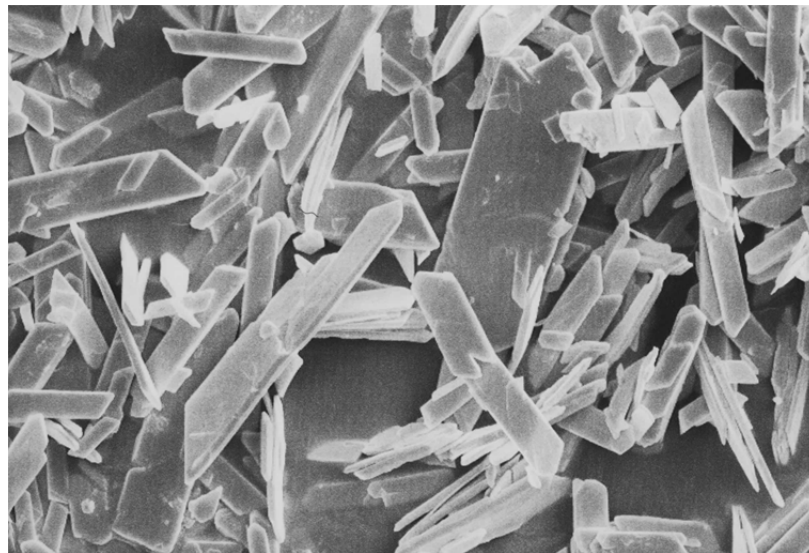


Figure 2.19. SEM–BSE image of **47** mineral phase. Note the typical monoclinic shapes of the crystals.

Semi-quantitative chemical analyses were carried out by means of scanning electron microscope, and despite various analytical problems due to intense dehydration under electron beam, only Ca, U, S, Ca and O were detected with the average ratio Ca:U:S~1:5.6:2.2.

Synchrotron diffraction experiment was performed under ambient conditions at the Swiss-Norwegian beamline BM01 of the European Synchrotron Research Facility (ESRF). The crystallographic information and refinement parameters for **47** are given in Table S2.4.

The (UO₇) pentagonal bipyramids share O_H···O_H edges to form hexamers oriented parallel to the (010) plane and extended along [20-1] (Figure 2.20). The hexamers are linked *via* (SO₄) groups to form [(UO₂)₆(SO₄)₂O₂(OH)₆(H₂O)₄]²⁻ chains running along the *c* axis. The adjacent chains are arranged into sheets parallel to (010) (Figure 2.20). The Ca²⁺ ions are coordinated by seven O atoms and are located in between the sheets, providing their linkage into a three-dimensional structure (Figure 2.21). According to the crystal-structure refinement, the crystal-chemical formula of **47** can be written as Ca[(UO₂)₆(SO₄)₂O₂(OH)₆(H₂O)₄]·(H₂O)₈.

The crystal structure of **47** is closely related to that of uranopilite, (UO₂)₆(SO₄)O₂(OH)₆·14H₂O (Deliens and Piret, 1993), which is also based upon uranyl sulfate chains consisting of hexameric units formed by polymerization of six (UO₇) pentagonal bipyramids (Figure 2.22). However, in uranopilite, each (SO₄) tetrahedron shares its four O atoms with (UO₇) bipyramids (as also observed in zippeite-group minerals (Gurzhiy and Plášil, 2019)), whereas, in **47**, each sulfate group is linked to three uranyl ions only and has one O atom (O16) linked to the Ca²⁺ cation. The chains are also different in the U:S ratio, which is equal to 6:1 for uranopilite and 3:1 for **47**.

Complexity calculations shows that the crystal structure of **47** should be described as very complex, possessing 6.304 bits/atom and 1991.995 bits/cell. For comparison, the crystal structure of uranopilite should be considered as complex (6.304 bits/atom and 995.997 bits/cell), while the most frequent values of structural complexity of the natural uranyl sulfates (including H-atoms) are between 500–600 bits/cell (Gurzhiy and Plášil, 2019). The high structural complexity of **47** can be explained by the high topological complexity of the uranyl sulfate chain based upon uranyl hydroxo/oxo hexamers and the high hydration character of the phase. Both features are typical for low-temperature mineral phases that form in the oxidation zones of mineral deposits (Burns et al., 1997; Gurzhiy et al., 2017a,2018b; Pankova et al., 2018).

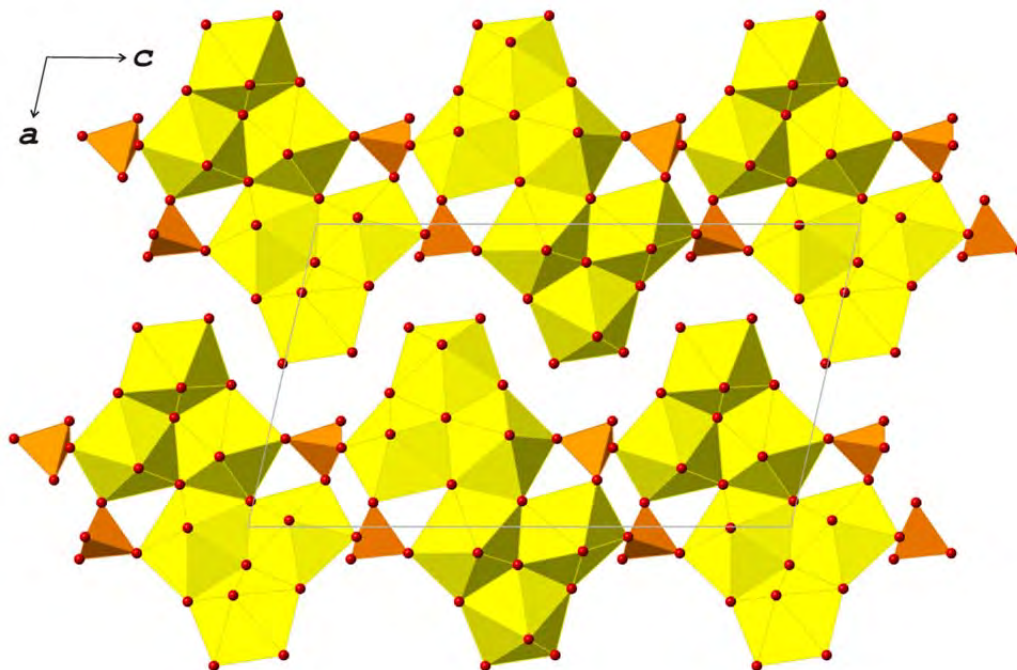


Figure 2.20. The layer of the $[(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ chains in the crystal structure of **47**. Legend: U and S polyhedra are shown in yellow and orange colors, respectively; O atoms are shown as red spheres.

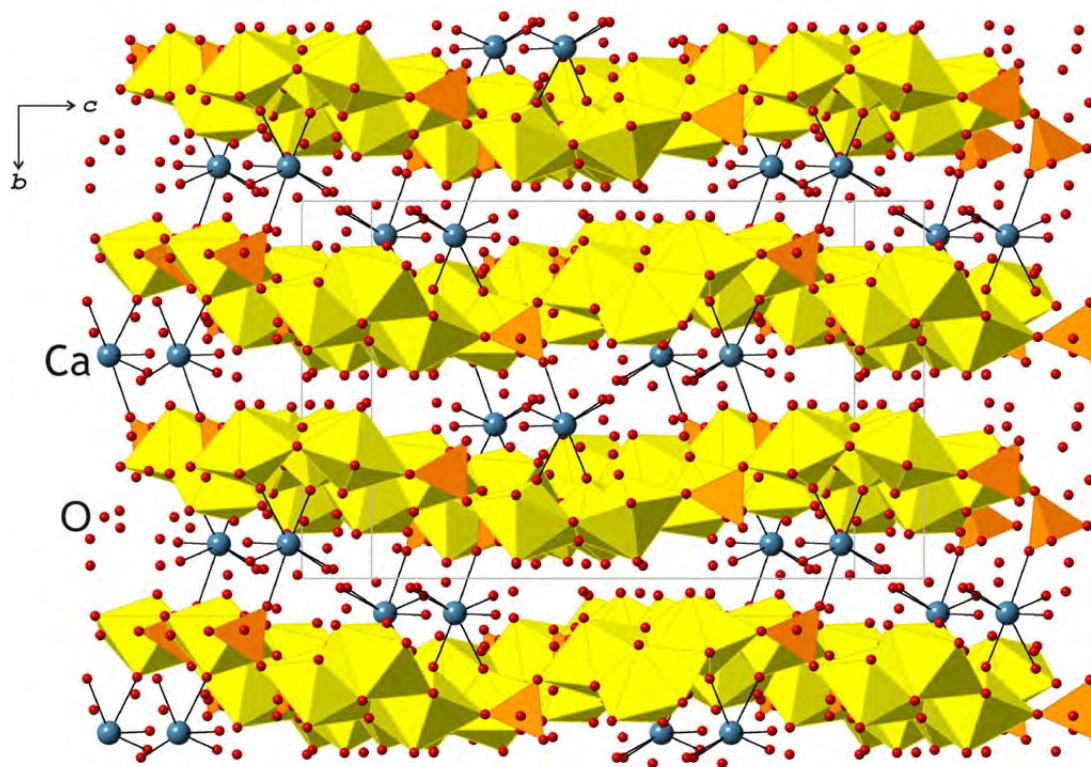


Figure 2.21. The crystal structure of **47** projected onto the (100) plane. Legend: is as in Figure 2.20; Ca atoms are shown as dark-blue spheres.

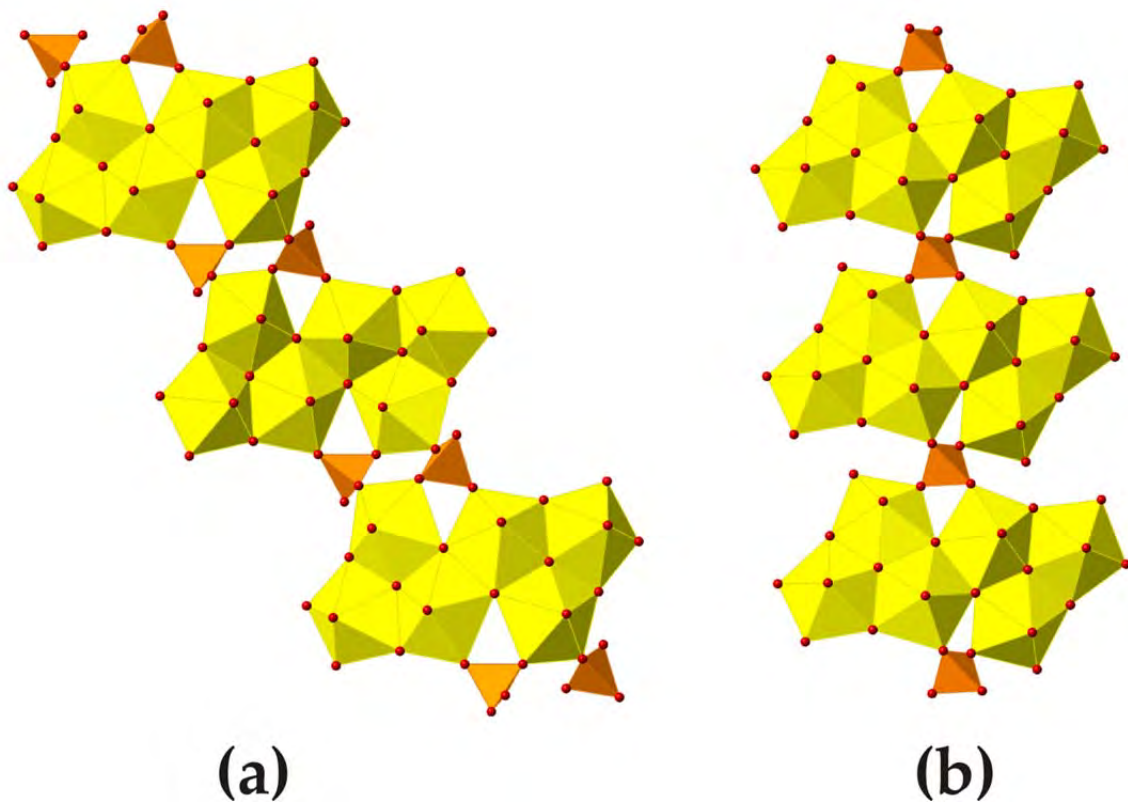


Figure 2.22. The uranyl sulfate chains in the crystal structures of **47** (a) and uranopilite (b).

Crystallization of Cesium Uranyl Sulfates as the Result of Schoepite Alteration

Uranyl-oxide hydroxy-hydrate minerals are regarded to be the products of the first stages of uraninite alteration under oxidizing conditions (Finch and Ewing, 1992; Finch and Murakami, 1999; Plášil, 2014, 2018a; Krivovichev and Plášil, 2013). Being formed as the result of the reaction of bedrock with aqueous fluids, these natural compounds obviously play an important, if not a key, role in the uranium transfer to the environment. In addition, uranyl-oxide hydroxy-hydrate phases can be regarded as the precursors of the formation of other secondary uranium-bearing minerals, under reaction with waters enriched by various cations (usually mono- and divalent) and oxyanions (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , etc.). The description of the new mineral species is rarely followed by the experiments, which could shed some light on the conditions of their genesis. Due to the complexity of uranyl-bearing complexes forming in aqueous solutions in the presence of a certain cation/oxyanion combination as a function of pH, the exact formation mechanisms of uranyl minerals are not fully understood. In this chapter, we presented the results of uranyl sulfate synthesis experiments that might elucidate some of the formation behavior of natural uranyl sulfates.

As the result of the hydrothermal alteration experiment of the synthetic analog of uranyl-oxide hydroxy-hydrate mineral schoepite, $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$ (Walker, 1923; Plášil, 2018b), four different crystalline phases $\text{Cs}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_{0.25}$ (**48**), $\text{Cs}_3[(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_3(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_3$ (**49**) (Serezhkina et al., 2015), $\text{Cs}_6[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_3$ (**50**), and $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]$ (**51**) were obtained, including three novel compounds **48**, **50** and **51** (Figure 2.23; Table S2.5; Tyumentseva et al., 2019).

An analog of the hydroxy-hydrated uranyl oxide mineral schoepite ($[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$ (Walker, 1923; Plášil, 2018b)) was synthesized according to the procedure discussed in (Nipruk et al., 2011), and its purity was checked using powder XRD; H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, 98%) and Cs_2SO_4 (Vekton, Russia, 99%) were used as received. The 0.2 g of synthetic schoepite (0.03 mmol), 0.12 g of cesium sulfate (0.33 mmol), and 0.01 (0.19 mmol) ml of sulfuric acid were dissolved in 10 ml of deionized water. The solution was stirred and loaded in a 23 ml Teflon-lined steel autoclave, which was placed in a box furnace and heated to 110 °C. After 24 h, the furnace was cooled at ~ 20 °C/h to room temperature. A fine crystalline precipitate covered by a translucent light-yellow solution was found at the bottom of the Teflon capsule. Afterward, the product was poured into a watch glass. The detailed examination under the optical microscope revealed the presence of two types of crystals (Figure 2.23): The bulk of the precipitant was tiny yellowish isometric crystals with nearly diamond luster (compound **48**), interspersed with larger in size, but of much worse quality orange

rhombus lamina crystals (compound **49**). After picking several crystals for further diagnostics, the product was left in a watch glass to evaporate at room temperature. In a few days, two more kinds of crystals were detected in a small amount at the edge of the solution (Figure 2.23): green rosettes of thin plates (compound **50**) and light green flattened rhombic crystals (compound **51**).

Chained and layered *Ur*-bearing complexes and their respective topologies in the structures of **47–50** are shown on Figure 2.24.

The anion topology of the uranyl sulfate layered $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$ complex in **48** (Figure 2.24b) was determined using the approach described in (Burns et al., 1996). It belongs to the $5^44^13^2\text{-I}$ topological type according to the classification suggested in (Krivovichev, 2008), and it has been observed in the structures of several synthetic uranyl sulfates (Grechishnikova et al., 2005; Nazarchuk et al., 2018b), chromates (Unruh et al., 2012), and phosphates (Ok et al., 2006). Topology consisted of chains of pentagons, half of which were occupied by the *Ur* edge-sharing dimers, separated by the groups of one square and two triangles. Each triangle corresponded to the 3-connected face of the sulfate tetrahedra, while the squares were vacant. The orientation of non-shared vertex in the structure of **48** alternated by rows (Figure 2.24a): in

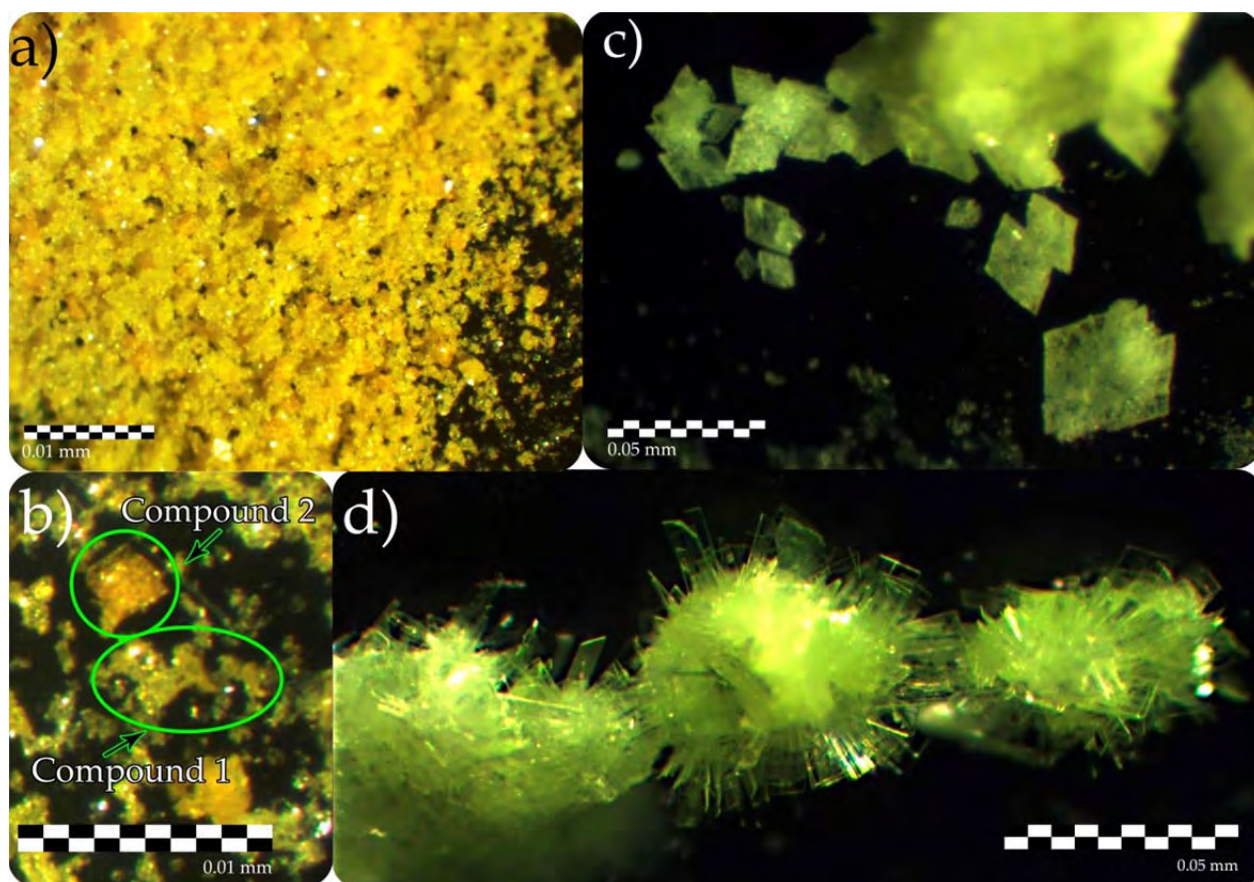


Figure 2.23. Crystals of **48** (a and b), **49** (a and b), **50** (c) and **51** (d) formed in the described synthetic experiment.

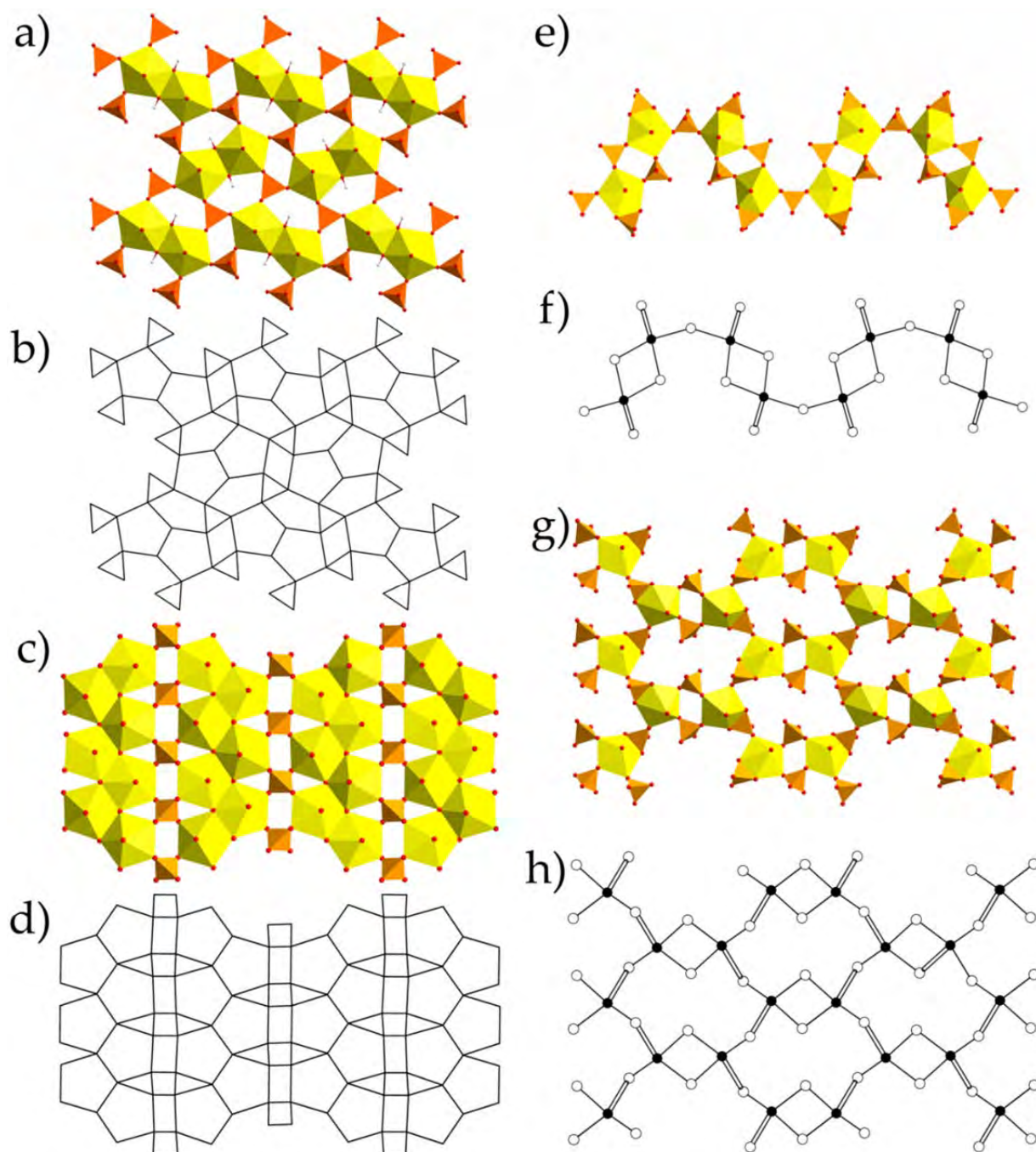


Figure 2.24. 1D and 2D complexes and their respective topologies in the structures of **48** (a,b), **49** (c,d), **50** (e,f), and **51** (g,h). Legend: U-bearing coordination polyhedra = yellow; S-centered tetrahedra = orange; O atoms = red; H atoms = light grey; black nodes = U atoms, white nodes = S atoms.

the first row, all vertices were oriented *down*, in the second – *up*, then again *down*, etc. Thus, the geometric isomer represented in **48** was described by the **(u)(d)** matrix. It should be noted that the layered complex in the structure of **48** was very similar to those found in the structures of uranyl sulfate minerals as deliensite, $\text{Fe}[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_7$ (Plášil et al., 2012b), plášilite, $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kampf et al., 2015c), and others (Gurzhiy and Plášil, 2019). But their topologies were significantly distinct due to various arrangements of the uranyl dimers within the layer. In the structure of **47**, dimers were stacked in a ladder fashion, while in the structures of aforementioned minerals, dimers were arranged parallel to each other, thus forming, typical for minerals, so-called phosphuranylite topology (Demartin et al., 1991). Differences between these topological isomers have been recently described in (Nazarchuk et al., 2018b).

The crystal structure of **49** (Serezhkina et al., 2015) is based on the layered complexes of the $[(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2\text{O}_3(\text{OH})]^{6-}$ composition (Figure 2.24c,d). Its topology was described by the $5^24^33^2$ ring symbol and was related to one of the most common topological types among the natural uranyl sulfates (Gurzhiy and Plášil, 2019), the so-called zippeite topology. Topology consists of zig-zag infinite chains of edge-sharing pentagons separated by chains of squares and triangles.

The topology of the wave-like uranyl sulfate infinite chains of $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5]^{6-}$ composition in the structure of **50** (Figure 2.24f) could be visualized using the theory of graphical representation (Krivovichev, 2004). Double links between the black and white vertices in a graph indicate the sharing of an edge between uranyl coordination polyhedra and sulfate oxyanion. The chain topology in **50** is unprecedented for the structural chemistry of inorganic oxysalts and belongs to the novel *cc1-2:5-1* type.

The graph of the uranyl sulfate layered complex of $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ composition in the structure of **51** belongs to the *cc2-1:2-21* topological type (Figure 2.24h) and consists of dense 4-membered and large 12-membered rings. This topology is rather rare but has been observed in the structures of a few actinide-bearing compounds. It has been described at first in the structure of isotypic Cs neptunyl sulfate compound (Fedoseev et al., 1999), and later in the structures of Ba uranyl selenite (Almond et al., 2002) and organically templated uranyl sulfate (Norquist et al., 2003a).

The information-based complexity parameters for **48–51** are given in Table 2.7 and Figure 2.25. The general trend in evolution of crystallization was recently summarized as follows (Gurzhiy et al., 2016b, 2017a, 2018a, 2019b): complexities of structures formed on the latter stages of crystallization are higher than those for the phases growing on the primary stages,

Table 2.7. Structural and topological complexity parameters for the synthetic uranyl sulfate compounds 48–51 and structurally close minerals.

Compound	Complexity Parameters of the Crystal Structure			Structural Complexity of the U-S Unit			Topological Complexity of the U-S Unit					
	Sp. Gr.	ν	I_G	$I_{G,total}$	Layer / Rod Gr.	ν	I_G	$I_{G,total}$	Layer / Rod Gr.	ν	I_G	$I_{G,total}$
48	<i>Pnma</i>	100	3.844	384.386	<i>p2₁/a</i>	40	3.322	132.877	<i>p2₁/a</i>	40	3.322	132.877
49	<i>P-1</i>	78	5.285	412.261	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764
50	<i>P-1</i>	92	5.524	508.168	<i>p-1</i>	62	4.954	307.160	<i>p-1</i>	62	4.954	307.160
51	<i>P-1</i>	141	6.161	868.677	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764	<i>p-1</i>	54	4.755	256.764
K₄[UO₂(SO₄)₃]	<i>Pnma</i>	176	4.641	816.860	<i>pm</i>	36	4.337	156.117	<i>pmm2</i>	36	3.892	140.117
Marcottite	<i>P2₁/n</i>	60	3.907	234.413	<i>p2₁/a</i>	52	3.700	192.423	<i>p2₁/a</i>	52	3.700	192.423
Peligoite	<i>P-1</i>	82	5.382	441.319								
Lussierite	<i>Cc</i>	104	5.700	592.846	<i>p-1</i>	23	4.524	104.042	<i>pm</i>	23	3.915	90.042
Klaprothite	<i>P2₁/c</i>	164	5.382	882.639								
Ottohahnite	<i>P-1</i>	126	6.000	768.000	<i>p-1</i>	62	4.954	307.160	<i>p-1</i>	62	4.954	307.160

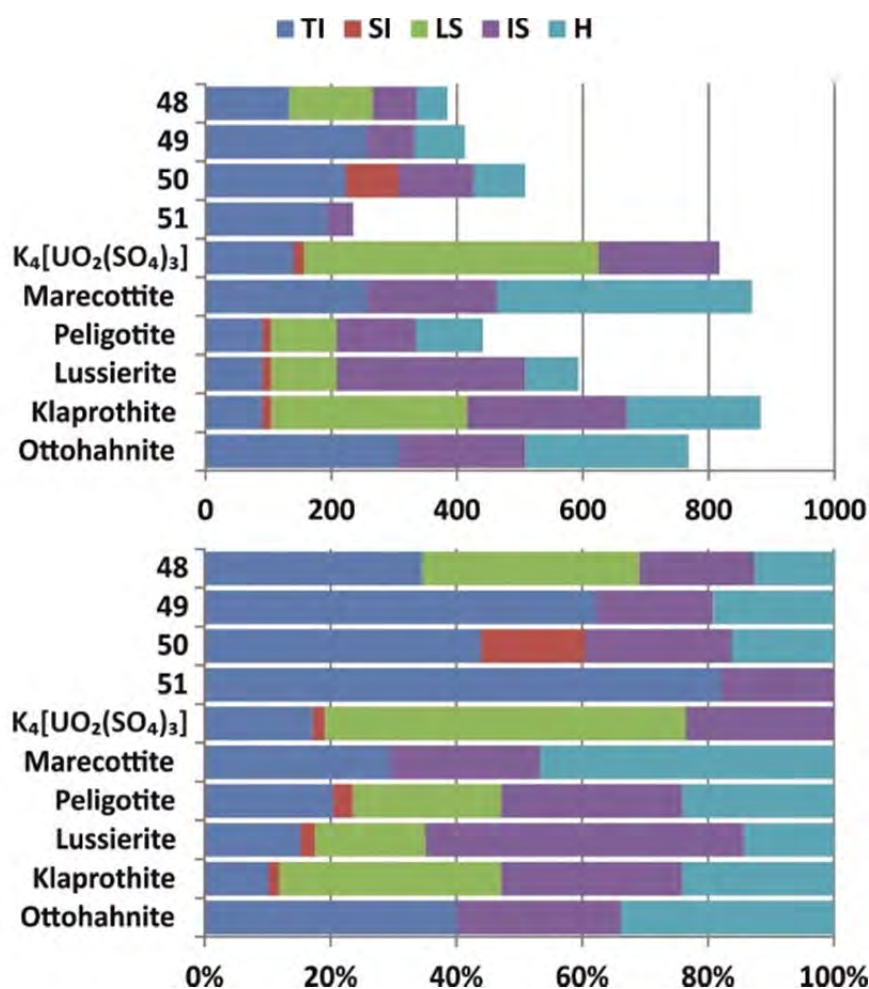


Figure 2.25. Ladder diagrams showing contributions and normalized contributions (in %) of various factors to structural complexity in terms of bits per unit cell. Legend: TI = topological information; CI = cluster information; SI = structural information; LS = layer stacking; IS = interstitial structure; HB = hydrogen bonding. See Table 2.7 and text for details.

wherein very complex structures may form as transitional architectures prior or between phases with relatively small amounts of structural information. Complexity calculations showed that the crystal structures of **48**, **49**, and **51** should be described as intermediate, possessing the values below 500 bits/cell, while compound **50** just slightly passed through this border (508.168 bits/cell) and should be described as complex. It is of interest that complexity parameters of the synthetic compounds are generally lower than that of minerals, whose structures were based on the complexes with the same or genetically similar topologies. Furthermore, the topological complexity of the uranyl sulfate structural units contributes the major portion to the overall complexity of the synthesized compounds, while the complexity of the respective minerals is largely governed by the interstitial structure and H-bonding system.

An initial solution in the experiment contained the Cs:U:S molar ratio $\sim 1:1:1$, which explained the predominance of the Cs[(UO₂)(SO₄)(OH)](H₂O)_{0.25} (**48**) phase in the precipitate. The lower amount of crystals of **49** could be explained by the lower temperature of the experiment than that is preferable for the formation of the zippeite-type structures.

The presence of S-enriched [(UO₂)(SO₄)₄]⁶⁻ clusters (**50** and **51**) in the heated solution could explain local disturbance of the Cs:U:S $\sim 1:1:1$ concentration, which induced the formation of S-“depleted” zippeite-like compound **49**. There is one more known synthetic K-bearing uranyl sulfate, whose structure is based on the double klaprothite-type clusters (Mikhailov et al., 1977). This row could be continued by the further doubling of the cluster in K₄(UO₂(SO₄)₃) (Mikhailov et al., 1977) to get the quadruple 0D unit in the structure of ottohahnite (Figure 2.26). Further increase of the cluster size led to the arrangement of the infinite chains in the structure of **50**, which in turn, during the dehydration process (Gurzhiy et al., 2017a), would transform into the layer in the structure of **51**. The absence of the structures based on the 0D structural units in our experiment might come from the requirements for longer storage at elevated, but not high, temperatures, and higher concentrations of Cs⁺ cations and [SO₄]²⁻ oxyanions in the initial solution.

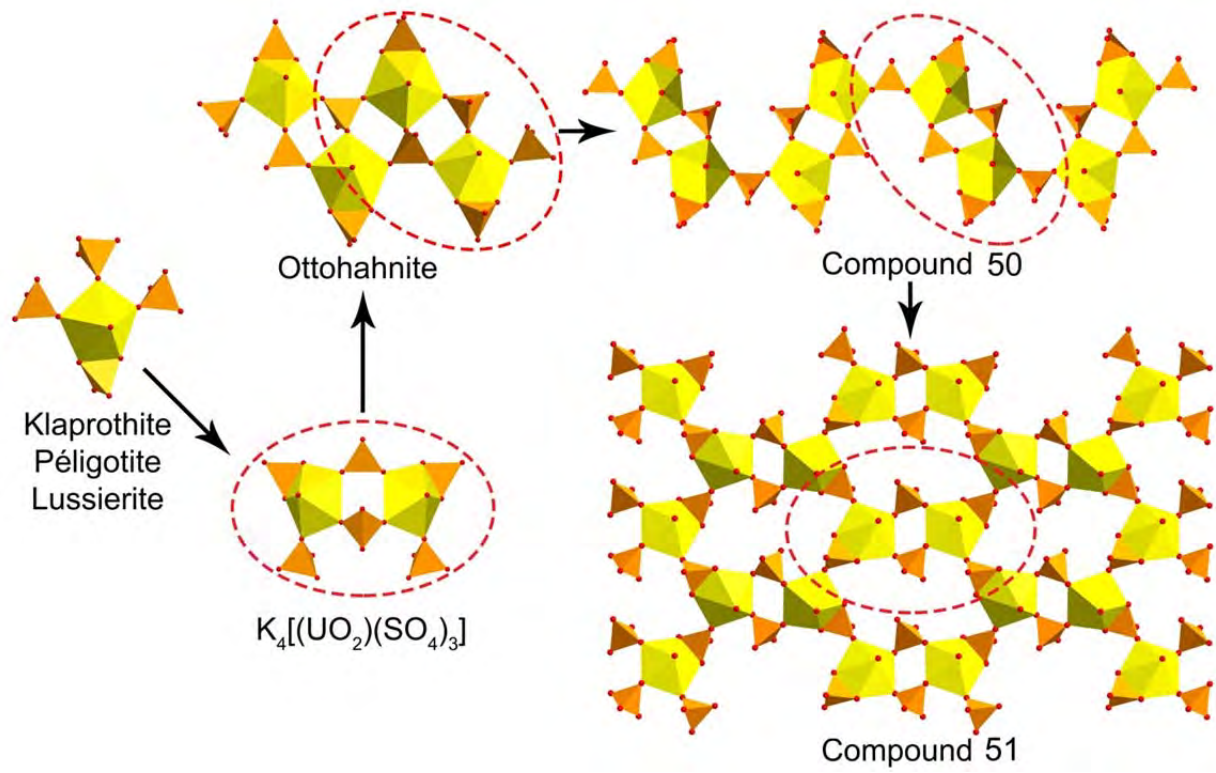


Figure 2.26. Scheme of structural evolution for the 1D and 2D uranyl sulfate complexes, which have an edge-sharing uranyl bipyramid and sulfate tetrahedron.

Dimensional Evolution in Hydrated K⁺-Bearing Uranyl Sulfates

Our recent studies demonstrated that many secondary U(VI) minerals, including uranyl sulfates, form from aqueous solutions under ambient pressure and different temperature conditions (Sejkora et al., 2006; Gurzhiy et al., 2019a; Tyumentseva et al., 2019). Studies of crystalline phases formation in K⁺-bearing uranyl sulfate system in the low-temperature range system are of special interest due to the fact that K uranyl sulfates are known as minerals, e.g. zippeite, geschieberite, adolfpateraite, etc. (Plášil et al., 2011b, 2012a, 2014b, 2015a, 2015b, 2017; Olds et al., 2019).

The mixture of (UO₂)(NO₃)₂·6H₂O (0.1890 g, Vekton, 99%), KNO₃ (0.0947 g, Vekton, 98%) and Ca(NO₃)₂·4H₂O (0.1202 g, Vekton, 99%) was dissolved in deionized distilled water (4 ml) with addition of H₂SO₄ (0.2 ml, Aldrich, 98%) and KOH 2% solution (0.2 ml, Vekton, 99%) (Korniyakov et al., 2020). The resulting aqueous solution was stirred to homogenization, placed into 23-mL autoclave with PTFE liner and heated to 55°C in a furnace. After 8 days the furnace was cooled at ~20 °C/h to room temperature. A fine crystalline precipitate consisting of CaSO₄·2H₂O (Boeyens and Ichharam, 2002) was found at the bottom of the Teflon capsule. The solution with the precipitate was left to evaporate in a watch glass at room temperature. The crystallization started in 4 days (Fig. 2.27): first, crystals of K₂[(UO₂)(SO₄)₂(H₂O)]·H₂O (**52**), the synthetic analog of mineral geschieberite, (Ninstö et al., 1979; Alekseev et al., 2006; Plášil et al., 2015b) and KHSO₄ (Swain and Guru Row, 2008) were detected. After ~12 hours from the beginning of the visual observation of crystallization, numerous yellowish-green crystals of **53**, **54** and **55** were formed in the solution. While the crystals of **53** and **55** remain in the solution up to several days, the crystals of **54** start to dissolve after ~12 hours from their formation. The next stage of the synthesis was characterized by the formation of crystals of **56** and **57**, which happened simultaneously with the dissolution of the crystals of **54**. The crystals of **56** started to dissolve after approximately 2 days, while the compound **57** remains stable throughout the whole synthesis. Simultaneously with the dissolution of **56**, the crystals of **58** and **59** have been formed. The phase **59** started to dissolve approximately after 15 hours after crystallization, while the phase **58** remains stable. After three weeks of the evaporation process, the following crystalline phases could be found in the solution: CaSO₄·2H₂O (Boeyens and Ichharam, 2002), KHSO₄ (Swain and Guru Row, 2008), and phases **52** (Ninstö et al., 1979; Alekseev et al., 2006), **57** and **58**. The chemical composition of the **53**–**59** single crystals was determined using SEM (Table S2.6). The unit-cell parameters for **53**–**59** are reported in Table S2.7.

The first uranyl-containing compound crystallized in the system is K₂[(UO₂)(SO₄)₂(H₂O)]·H₂O (**52**) previously reported by Ninistö et al. (1979) and Alekseev et al.

(2006). The crystal structure is based upon the $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ layers of corner-sharing $(\text{UO}_2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$ pentagonal bipyramids and (SO_4) tetrahedra with K^+ ions and additional H_2O molecules located within the interlayer space, providing the linkage between the adjacent layers. The topology of the layer in **52** is unique among others due to the U:S ratio of 1:2. It consists solely of eight-membered rings (Fig. 2.28) and is one of the most common in uranyl crystal chemistry (Alcock and Roberts, 1982; Mikhailov et al., 1997a; Krivovichev et al., 2005a) as the topology of the *cc2-1:2-2* type.

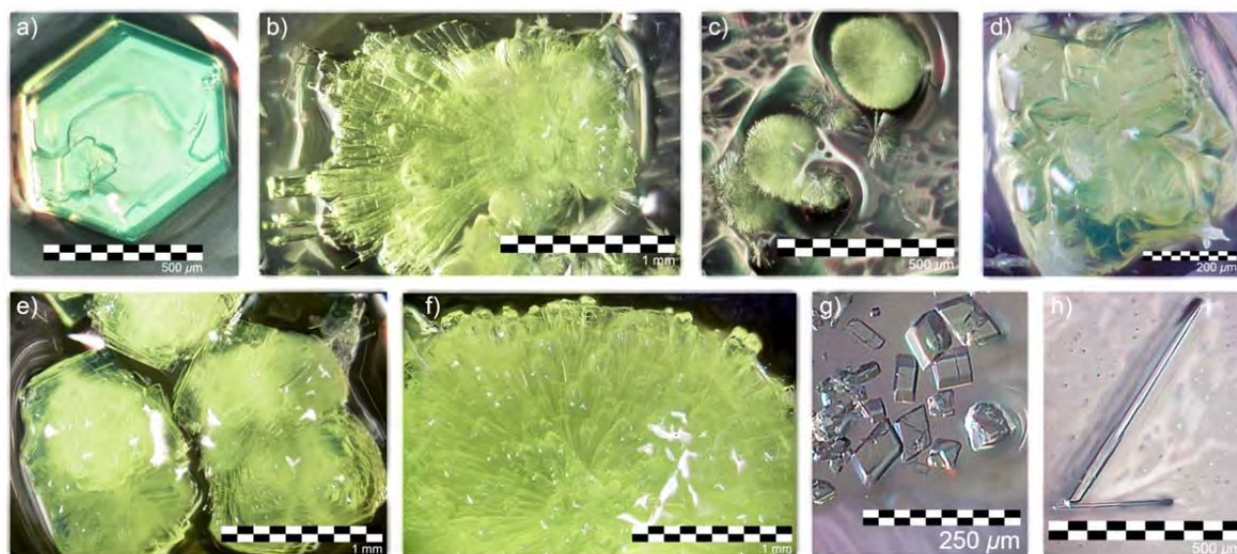


Figure 2.27. Crystals of **52** – **59** (a–h, respectively).

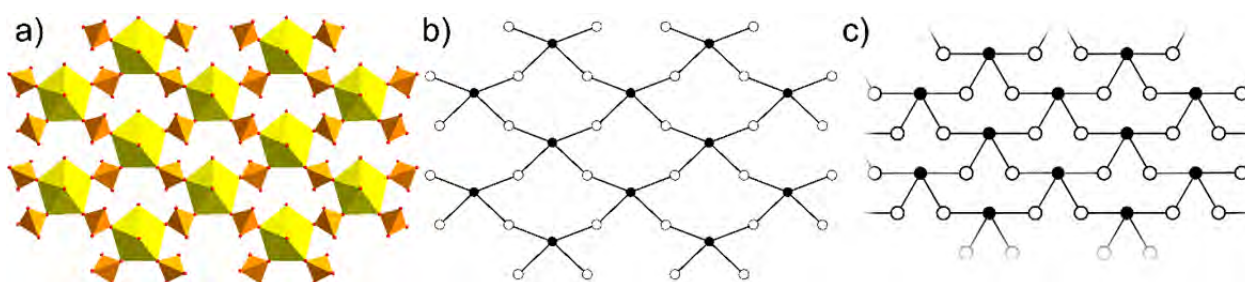


Figure 2.28. The uranyl sulfate layer in **52** (a), its real (b) and idealized (c) topology. Legend: U polyhedra = yellow; S tetrahedra = orange; O atoms = red; K atoms = cyan; black nodes = U atoms, white nodes = S atoms.

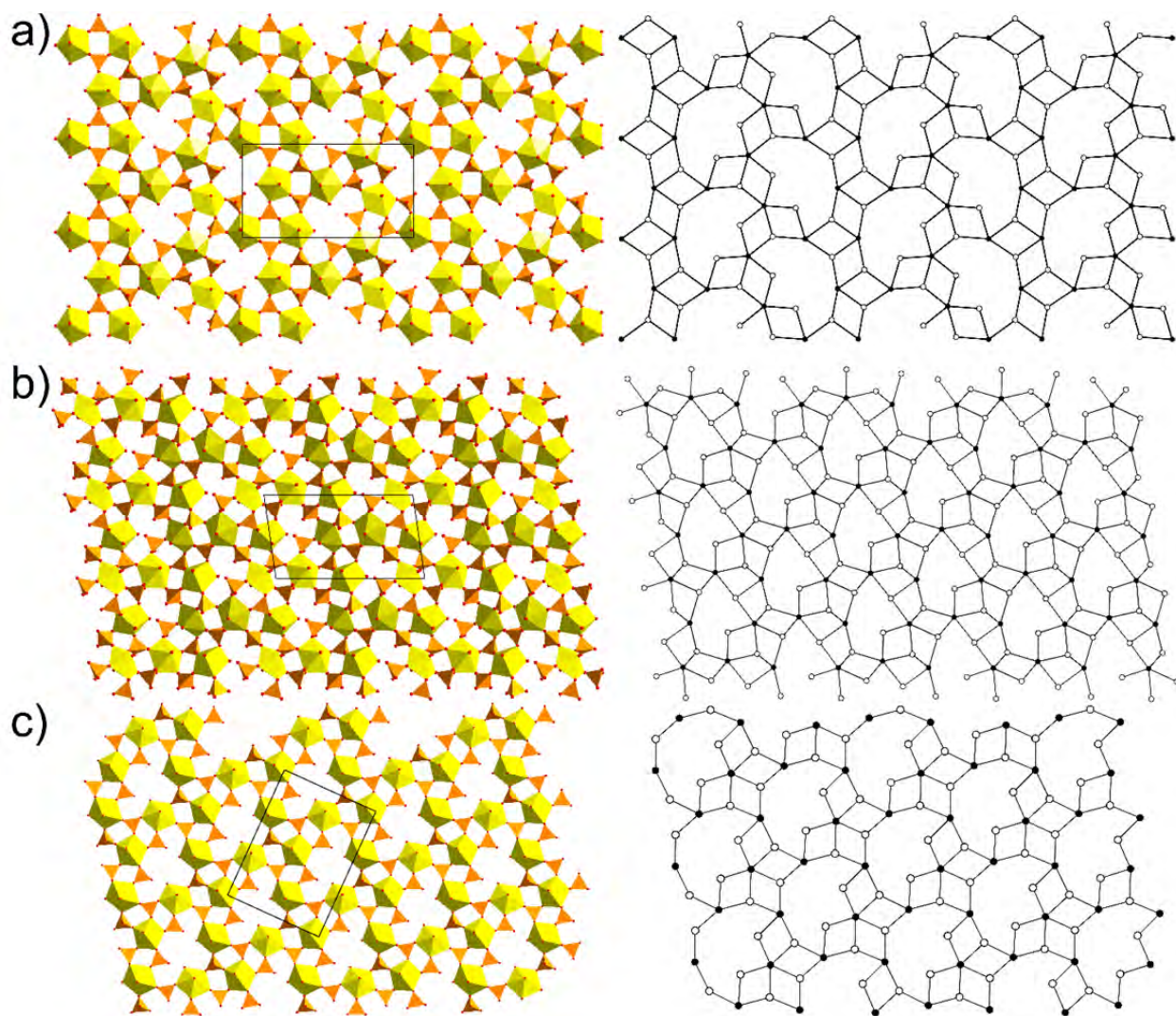


Figure 2.29. Layers and respective topologies in the crystal structures of **53** (a), **54** (b) and **55** (c). Legend: see Fig. 2.28.

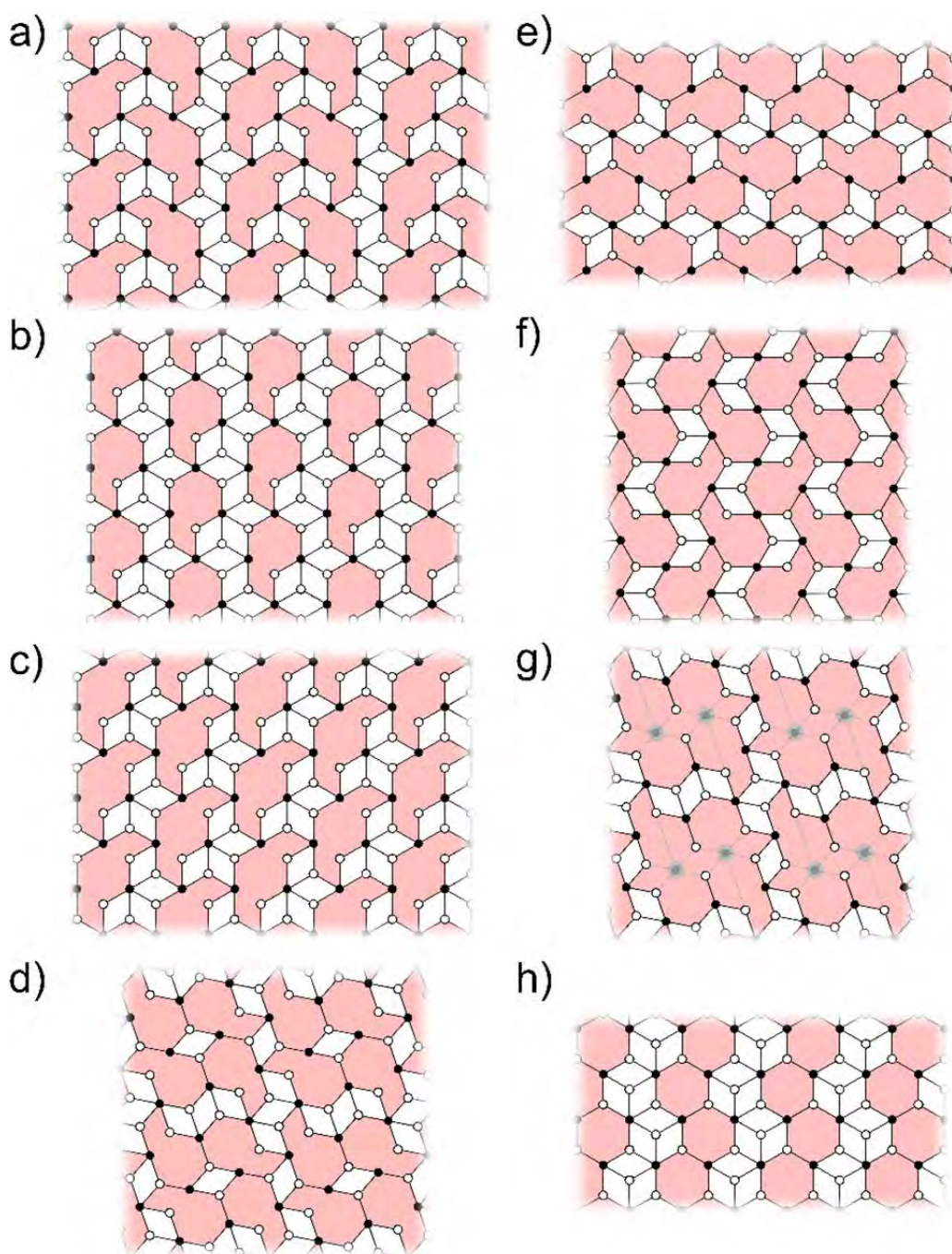


Figure 2.30. Idealized topologies of the layers in the crystal structures of **53** (a), **54** (b), **55** (c), **56** (d), **57** (e,f), **58** (g) and **59** (h). Large rings are filled by light-red color for clarity. Note that extra-layer uranyl bipyramids in **58** (g) are transparent in order to show the general similarities with the topology of **56** (d). Legend: see Fig. 2.28.

The basic structural unit of $\text{K}_3(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ (**53**) is the $[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ uranyl sulfate layer of corner-sharing U^{6+} - and S^{6-} -centered coordination polyhedra. The interlayer space is occupied by K^+ cations, H_2O molecules and hydronium ions linking adjacent layers *via* hydrogen and ionic $\text{K} - \text{O}$ bonds. The uranyl-sulfate topology in **53** (Fig. 2.29a) is new and unprecedented for inorganic oxysalts. It can be described as consisting of ten- and four-membered rings (10MRs and MRs, respectively). The backbone of the graph is the chain of edge-sharing 4MRs which are linked via dimers of 4MRs so that the 10MRs are formed in between the backbone chains (Fig. 2.30a).

The linkage of the U^{6+} -centered pentagonal bipyramids and $(\text{SO}_4)^{2-}$ tetrahedra in the structure of $\text{K}_{3.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ (**54**) results in the formation of the $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})]^+$ layers parallel to (010). The layers are corrugated with the modulation vector parallel to [001] and equal to the c unit-cell parameter; the modulation amplitude is equal to ~ 4.78 Å (Figure 2.31a). The negative charge of the layer is compensated by the K^+ and H_3O^+ cations located in the interlayer space.

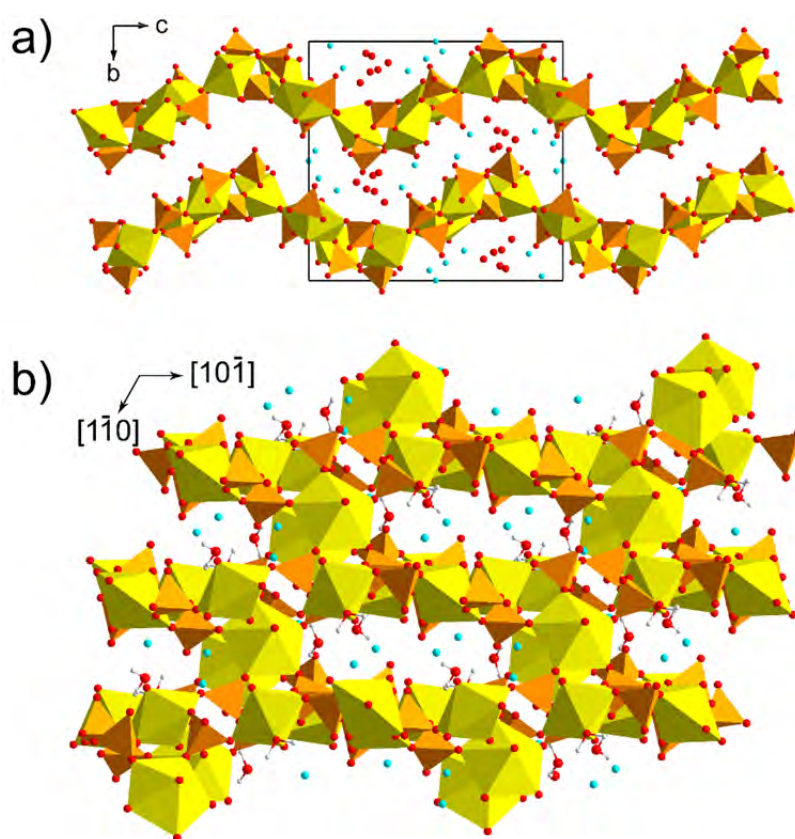


Figure 2.31. Crystal structures of **54** (a) and **58** (b). Legend: see Fig. 2.28.

The crystal structure of $\text{K}_5(\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_{10}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{3.25}$ (**55**) is based upon the $[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ layers formed by linkage of U- and S-centered

coordination polyhedra *via* common O atoms. The layers are flat and parallel to (100). There are four S^{6+} positions in the structure of **55** tetrahedrally coordinated by four O^{2-} atoms each: three of them involved in the formation of the layers and the S(4) position is arranged in between the 2D complexes, in every second interlayer space, with the S(4)-O(17)H bond elongated to ~ 1.7 Å (Gurzhiy et al., 2016b). The negative charge of the $[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)_2]^{4-}$ layers is compensated by three crystallographically nonequivalent K^+ cations, one hydronium ion and two Zundel cations, arranged in the interlayer space along with three additional H_2O molecules.

Figure 2.29 shows the comparison of the 2D topologies observed in **53**, **54** and **55**. The three graphs are built by the linkage of 4MRs by sharing edges and corners. The topologies in **53** and **55** also contain 10MRs, albeit in different arrangements, whereas **54** contains 8MRs. The idealized versions of the topologies are shown in Figure 2.30a-c. The topology in **55** belongs to the *cc2-3:5-5* type (linkage of 4-membered rings tetramers creating large 10-membered crowns); it is unprecedented for the structural chemistry of inorganic oxysalts and is quite different from the other topologies with $M:T = 3:5$ (Gurzhiy et al., 2016b). The topology in **54** can be easily derived from topology of **55** by adding one edge inside the 10MRs (Fig. 2.29b), leading to their transformation into the 8MRs. The topology observed in **54** was previously reported by Gurzhiy et al. (Gurzhiy et al., 2018b) as belonging to the *cc2-3:5-6* type.

Compounds **56** and **57** have the same composition and crystal chemical formula $K_2[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_3$. The basic structural unit in **56** is the $[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$ uranyl sulfate layer parallel to (010). Adjacent layers are linked *via* hydrogen-bonding network and ionic K-O bonds, formation of which involves interlayer H_2O molecules and K^+ ions.

The S(2) position in the structure of **57** is half-occupied. Due to the disorder, one of the oxygen atoms of the S(2)O₄ tetrahedron is split into two inequivalent half-occupied sites, O(7)W and O(7)S. The O(7)S position belongs to the S(2)O₄ tetrahedron (S(2)-O(7)S = 1.486(13) Å), whereas the second site belongs to the H₂O(7)W molecule. Both sites coordinate the uranyl cation *via* U-O(7)W or U-O(7)S bonds with the bond lengths of 2.371(13) and 2.481(13) Å, respectively. Thus, the disorder results in the formation of $[(UO_2)O_3(H_2O)_2]$ and $[(UO_2)O_5]$ or $[(UO_2)O_4(H_2O)]$ pentagonal bipyramids. The linkage of uranyl bipyramids and SO₄ tetrahedra forms an infinite uranyl-sulfate layer, where S(1)O₄ and S(2)O₄ tetrahedra are tridentate and bidentate, respectively. Two nonequivalent K atoms and three H_2O molecules are arranged in the interlayer space linking adjacent layers and compensating their negative charge. It should be noted that the compounds **56** and **57** could be regarded as polymorphs, so that **57** possesses higher symmetry and the unit-cell volume twice smaller than that of **56**.

The topology of the uranyl sulfate sheet **56** consists of 8MRs connected *via* common edges to form complex clusters centered by one isolated four-membered ring each (Fig. 2.32). The clusters are linked to each other by sharing common vertices of 8MRs. The space between the clusters is filled by the trimers of edge-sharing 4MRs. Each trimer shares common vertices with two adjacent trimers to form an infinite chain. The linkage of adjacent chains is achieved through the additional four-membered ring *via* sharing two of its *trans*-vertices. The topology of the uranyl-sulfate layer in **56** is novel and can be denoted as *cc2-2:3-18*.

As it was mentioned above, uranyl-sulfate layers in **57** are characterized by the disorder due to the half-occupied sulfate oxyanion. There are two possible simplest ordered topologies as shown in Fig. 2.33a,b, both containing 8MRs and 4MRs. The 8MRs form infinite ribbons by sharing common edges, and linked to adjacent ribbons *via* sharing common vertices. Two 4MRs share common edge to form a dimer. The dimers are linked *via* common vertices to form infinite chains located in between two adjacent ribbons of 8MRs. The main difference between the two alternative topologies is in the connection between the dimers. The common black vertex of two 4MRs forming a dimer serve as a link between two neighboring dimers in the first topology (Fig. 2.33a), whereas the second topology contains dimers connected *via* terminal vertices of each four-membered ring (Fig. 2.33b). Another important difference between these two topologies is the connection states of the black vertices. The first topology contains one three-coordinated and one five-coordinated black nodes, whereas the second topology contains only four-coordinated black nodes. The nature of the disorder remains unclear and both topologies are new.

The structural architecture of $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**58**) is remarkably different from the other compounds due to arrangement of U and S coordination polyhedra into a three-dimensional framework (Figure 2.31b), which can be described as consisting of layers of uranyl bipyramids and sulfate tetrahedra, arranged parallel to the (111). The U1 atoms participate in the formation of layers only, whereas the U(2) atoms link the adjacent layers together. The framework contains 3D infinite channels filled by K^+ cations and H_2O molecules. The topologically identical framework was described by Ling et al. (2010) in the structure of $(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$. Even though the framework in both phases has the same topology, the chemical composition and the content of channels are different. The structure of compound **58** is based upon a 3D framework that can be considered as based upon layers by removal of two out four of U2 atoms from the graph. The resulting layer is almost identical topologically to the layer observed in **56**. The topology of **58** can be easily derived from that of **56** by the out-of-plane shift of the black node that links adjacent 10MRs (Fig. 2.34a). As a result, the 3-connected

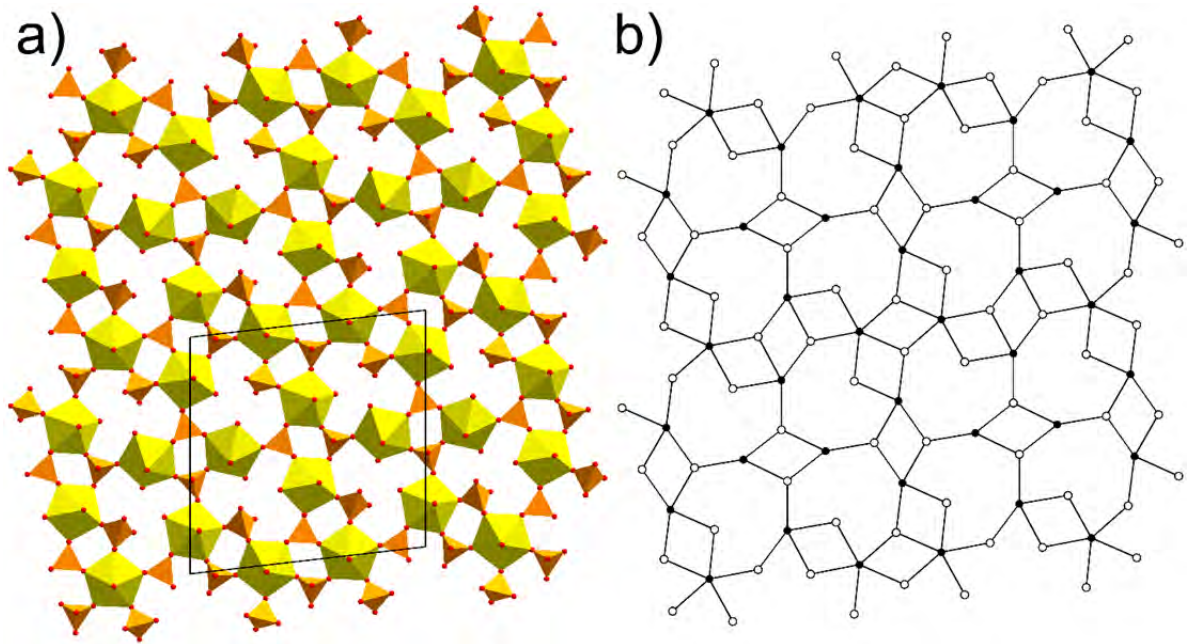


Figure 2.32. The uranyl sulfate layer in **56** (a) and its topology (b). Legend: see Fig. 2.28.

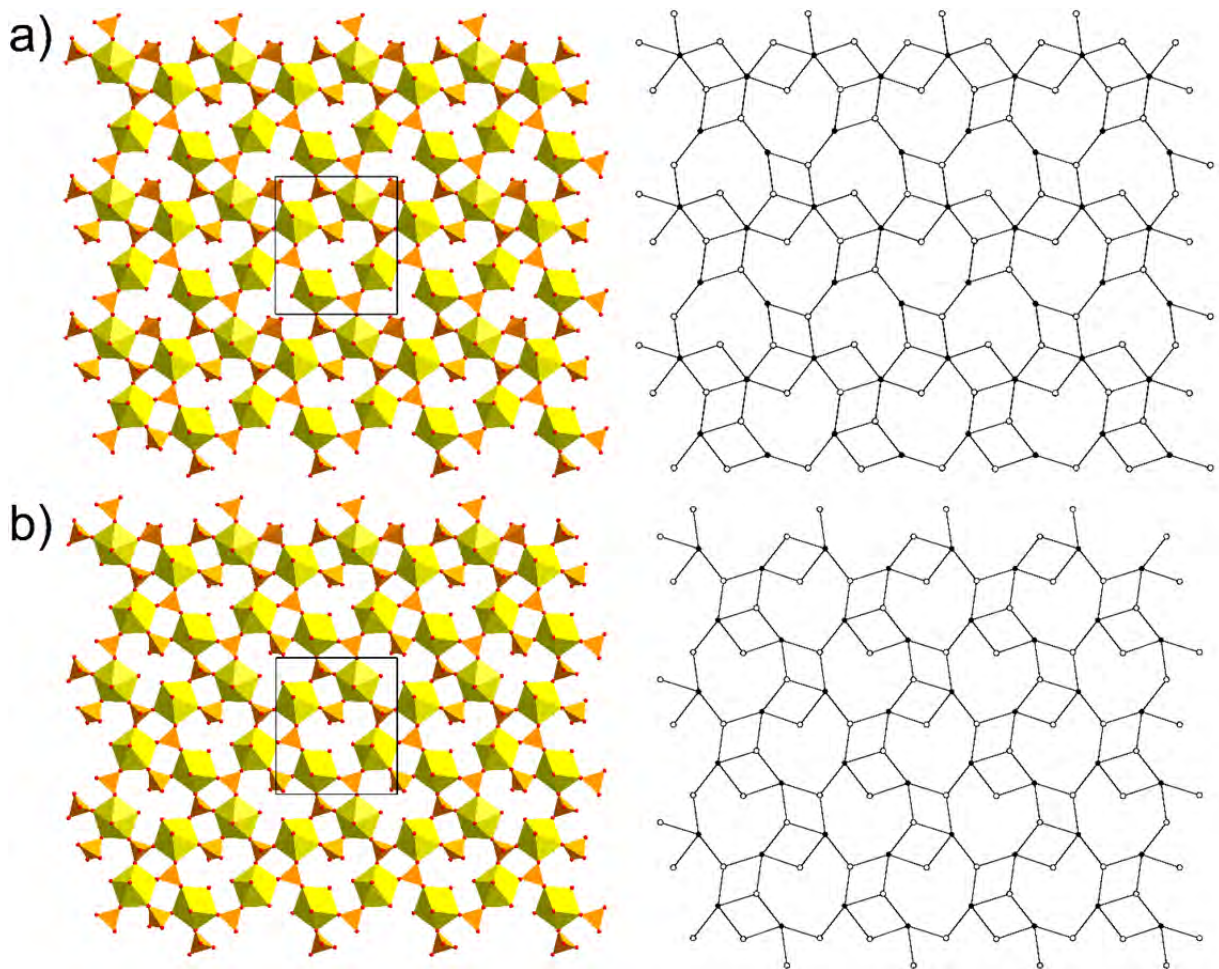


Figure 2.33. Possible ordering schemes of the layered basis in the crystal structure of **57**. Legend: see Fig. 2.28.

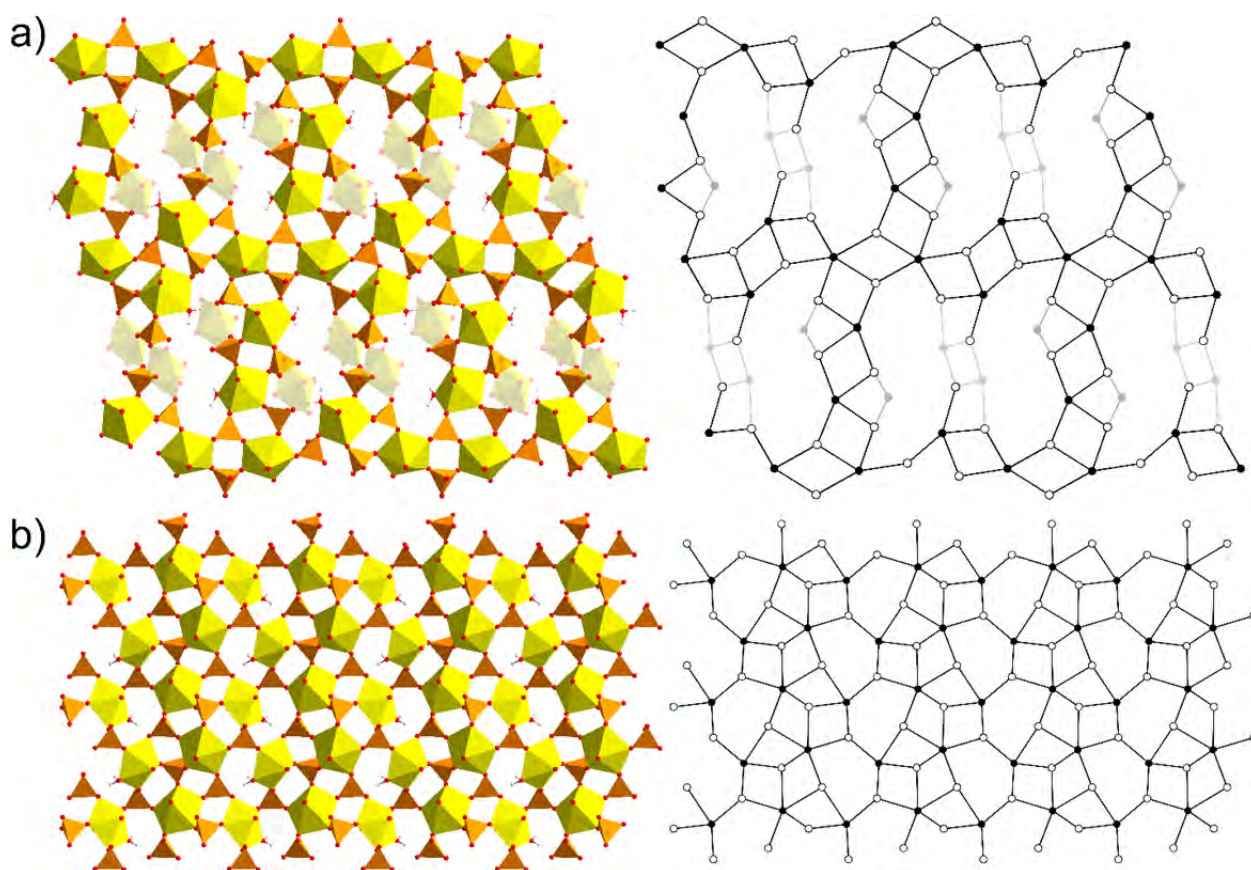


Figure 2.34. Layered basis and its topology in the crystal structure of **58** (a) and layer and its topology in the **59** (b). Shifted uranyl bipyramids in the structure of **58** are transparent. Legend: see Fig. 2.28.

Table 2.8. Structural complexity parameters for compounds **52–59**.

Compound	U:S ratio	Ring Symbol	ν (atoms/cell)	I_G (bit/atom)	$I_{G,\text{total}}$ (bit/cell)
52	1:2	8^1	84	4.392	368.955
53	3:5	$4^8 10^2$	244	5.931	1447.100
54	3:5	$4^{10} 8^2$	186	5.550	1032.284
55	3:5	$4^8 10^2$	118	5.239	618.152
56	2:3	$4^8 8^4$	296	6.209	1837.998
57	2:3	$4^4 8^2$	148	4.345	642.999
58	2:3	-	116	4.858	563.526
59	2:3	$4^3 6^1$	128	5.000	640.000

black node loses one contact and acquires three additional contacts with white nodes from the adjacent layer (Fig. 2.30d,g).

The crystal structure of $\text{K}(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**59**) is based upon $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ layer of corner-sharing uranyl pentagonal bipyramids and sulfate tetrahedra. The interlayer space contains K^+ ions and Zundel cations ($\text{O}(18)\text{W}-\text{O}(19)\text{W} = 2.479(4)$ Å) compensating the negative charge of the U-bearing units. The uranyl sulfate layer's topology in **59** (Fig. 2.34b) is well-known and was observed previously (see, for example, Thomas et al., 2003; Doran et al., 2003; Krivovichev et al., 2006b). It consists of 6MRs and 4MRs. The 6MRs share edges to form infinite chains separated by ribbons of condensed 4MRs. The topology belongs to the *cc2-2:3-4* type.

The information-based complexity parameters for compounds **52-59** and are listed in Table 2.8. The calculations allow to separate the phase formation in the system into four major stages:

1. The initial crystallization of **52**, which is based upon rather simple topology with the U:S ratio of 1:2 and 368.955 bit/cell (intermediate complexity).

2. The formation of **53**, **54** and **55**, which are based upon uranyl-sulfate layers of similar topological types with the U:S ratio of 3:5; the structures are either very complex (1447.100 bit/cell for **53** and 1032.284 bit/cell for **54**) or complex (618.152 bit/cell for **55**).

3. The crystallization of **56** and **57**, which are polymorphs with the same formula of $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3$; however, the complexity of the phases is different with **56** being the most complex compound in the system (1837.998 bit/cell), whereas **57** is much simpler with 642.999 bit/cell; this stage also includes crystallization of the compound **58** with the 3D framework structure based upon layers similar to those observed in **56**; the structure of **58** is the second in simplicity (563.526 bit/cell).

4. The crystallization of **59** with the structure based upon layers containing 6MRs, in contrast to all other topologies; the topology is rather simple with 640.000 bit/cell.

The overall tendency of the chemical evolution in the system is the increasing proportion of U in the solid state in the course of the phase formation sequence. The U:S ratio is changing from 1:2 (stage (i); 33% of uranium) through 3:5 (stage (ii); 37.5% of uranium) to 2:3 (stages (iii) and (iv); 40% of uranium). The observed chemical changes are associated with the evolution of pH from ~0.5 at the beginning of crystallization to ~ 2.0 at the end of crystallization.

As it was mentioned above, at the end of crystallization, only phases **52**, **57** and **58** remain stable, while phases **53**, **54**, **55**, **56** and **59** dissolve. It is remarkable that the phases **52**, **57** and **58** have the lowest structural information content per atom ($I_G < 5$ bit/atom). Since,

according to (Krivovichev, 2016), the configurational entropy is correlated with the I_G value, the stablest phases in the system are those possessing highest configurational entropies, whereas other phases can be viewed as metastable structures possessing transitional architectures that crystallize and disappear in the course of the phase formation. Thus the major driver of the evolution of the crystallization in the system is the evaporation-triggered changes in its chemical composition, starting from U:S = 1:2 and ending at U:S = 2:3. The initial and final phases are the simplest in the system (in terms of information per atom and per cell), whereas the complexity of the intermediate phases oscillates, reaching the value of 1838 bit/cell for **5** in between. Thus, the most complex compounds could be regarded as metastable phases with transitional architectures, which grow between relatively stable compounds with smaller amounts of structural information. Such tendency is in a good agreement with the recently obtained results (Gurzhiy et al., 2016b, 2017b, 2019b; Tyumentseva et al., 2019).

The compound **58** deserves special attention due to its framework-based structure. There are relatively few framework-based uranyl compounds known up-to-date, which are formed by the evaporation from aqueous solutions (Baeva et al., 2006). Considering the fact that **56** is unstable in the initial solution unlike to **58**, it could be suggested that the structure of **58** is more preferable due to its more condensed structure and higher configurational entropy.

The fact that one of the most stable phases (**52**) in the system under investigation is an analogue of the mineral geschieberite once again indicates similarities of such synthetic media with natural objects. During investigations of phase formation in the Cs-bearing uranyl sulfate system (Tyumentseva et al., 2019), it was shown that mineral-like crystal structures with the dense manner of interpolyhedral linkage through common edges grow from solutions heated over 70 °C. Results of the current study demonstrate that 55 °C, to which initial solution was heated, appears to be insufficient for the formation of zippeite- or klaprothite-like (Kampf et al., 2017b) K-bearing uranyl sulfates.

2.4. Crystallographic Insights into Uranyl Minerals Formation

Structural features of uranyl sulfate and uranyl selenite minerals make one think about the conditions of their formation in nature. Analogies with synthetic compounds, which have a similar structure, allow some of the most probable pathways to be suggested.

The formation of structural units with edge-sharing polyhedra in most cases indicates their hydrothermal origin, and the synthetic uranyl selenites **28** and **29**, whose structures are built upon the layers with a phosphuranylite topology (Figure 2.11g), are no exception. Both compounds were obtained from the aqueous medium at temperatures above 220 °C.

In the case of compounds with structures based upon 1D units, the situation is somewhat more complicated. Topological type $cc1-1:2-1$, which is one of the most common among the U(VI)-bearing oxysalts, was repeatedly observed in the structures of compounds obtained at room temperature. However, synthetic uranyl selenite **9** was grown at slightly higher temperatures of 80 °C. Moreover, the presence of rather specific uranyl tetragonal bipyramids in the structure of derriksite refers to a family of isotypic uranyl phosphate (Guesdon et al., 2002), molybdate (Krivovichev and Burns, 2003e), and tellurite (Almond and Albrecht-Schmitt, 2002b) compounds, which were obtained during hydrothermal (above 180 °C) or high temperature solid state (above 650 °C) syntheses. Analogously, the crystal structures of synthetic uranyl chromates (Krivovichev and Burns, 2003b,c) and molybdates (Krivovichev and Burns, 2003d), which are isotypic to that one of demesmaekerite, were obtained at hydrothermal conditions (above 120 °C) or solid state reactions (at 300 °C). Nevertheless, based on laboratory (Charykova and Krivovichev, 2017; Krivovichev et al., 2017) and field observations, namely of the mineral association from Zálesí (Czech Republic) (Sejkora et al., 2006), it is clear that demesmaekerite and piretite (and several other unnamed or poorly identified U-Se phases) formed as a result of supergene alteration processes, which exclude hydrothermal activity. These observations are supported by the radioanalytical dating of demesmaekerite.

The crystals of **48–51** could be distributed over two genetically distinct groups. The crystals of **48** and **49** are formed during the first stage of synthetic schoepite alteration. Their structures are based on the layered complexes with the edge-sharing linkage of uranyl pentagonal bipyramids, which reflects the heating of the reaction solution during the growth processes. It should be noted that original schoepite was obtained from nearly neutral solutions, whereas the aqueous medium in our experiment was significantly more acidic (pH ~ 2). Acidic conditions and the presence of additional Cs⁺ cations destroyed the dense layer in the structure of schoepite, but high temperature allowed preserving an edge-sharing complexation of *Ur* coordination

polyhedra. The crystals of **50** and **51** could be attributed to the later genetic type because they were grown after cooling the system at room temperature conditions. It is of interest that both phases had in their structures uranyl pentagonal bipyramids that shared an edge with the sulfate tetrahedra. Similar arrangement of *Ur* and sulfate oxyanions were found in the structures of four natural uranyl sulfates: klaprothite, $\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$, its polymorph peligotite, $\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$, ottohahnite, $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{8.5}$ (Kampf et al., 2017b), and lussierite $\text{Na}_{10}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kampf et al., 2019d). The same clusters that were observed in the structures of klaprothite and peligotite (Figure 2.26) were previously described in a few synthetic compounds (Plášil et al., 2015c; Burns and Hayden, 2002; Hayden and Burns, 2002a,b), which were grown using low temperature (70 °C) hydrothermal experiments. The presence of such unusual arrangements of edge-sharing uranyl bipyramid and sulfate tetrahedra have never been observed during regular evaporation experiments at room temperature. Thus, we could assume that these clusters were formed on the first, hydrothermal stage of our experiment.

Summarizing our crystal's chemical observations, we could suggest that the majority of the discovered natural uranyl sulfates and presumably all natural uranyl selenites were grown from heated solutions, and the temperature range could be assumed from the manner of interpolyhedral linkage. The presence of edge-sharing uranyl bipyramids (phosphuranylite anion topology (Gurzhiy and Plášil, 2019)), most likely pointed to the temperatures of higher than 100 °C, and the crystal growth should apparently occur directly in hydrothermal conditions. The linkage of sulfate tetrahedra with *Ur* through the common edges also involved elevated temperatures, but of less values (~ 70–100 °C), which could be achieved by cooling the system. Moreover, in the second case, crystallization might start much later at environmental conditions but from the initially heated solutions. The enriched solution might pass some way along the cracks in the bedrock, transferring klaprothite-like clusters in the dissolved form.

It is of interest that complexity parameters of the synthetic compounds are generally lower than that of minerals, whose structures are based on the complexes with the same or genetically similar topologies. Furthermore, the topological complexity of the uranyl sulfate and uranyl selenite structural units contributes the major portion to the overall complexity of the synthesized compounds, while the complexity of the respective minerals is largely governed by the interstitial structure and H-bonding system. Moreover, contribution of the topological complexity of uranyl-bearing complexes into the overall complexity of the crystal structure for the most of natural uranyl sulfates and selenites is no more than 30% (Fig. 2.35), while the main contribution falls on the interlayer / interchain cationic complex (not less than 30%) and packing

of H₂O molecules (not less than 35%). The role of the topological complexity for the structures of synthetic compounds significantly increases (with an average contribution of up to 52%).

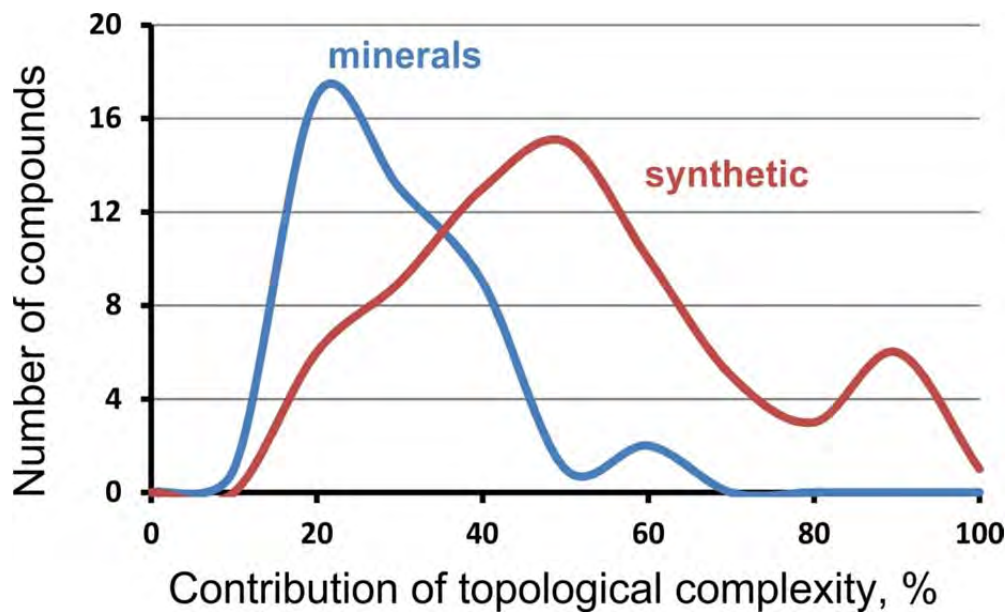


Figure 2.35. Distribution of the topological complexity contribution into the overall complexity of the crystal structures of studied natural and synthetic uranyl sulfates and selenites.

Chapter 3. Crystal Chemistry of Synthetic Uranyl Compounds with Mineral-Like Structures

3.1. Mixed Actinyl Sulfate-Selenates

The phenomenon of isomorphism, discovered by Eilhard Mitscherlich (Mitscherlich, 1821), or the so-called isomorphic substitutions, is a very important process in crystalline materials that is responsible for dramatic changes in their various chemical and physical properties. These processes are the most clearly at work in minerals, where almost inexhaustible natural reserves of chemical elements is involved in the formation of crystals. In uranium mineralogy, members of the autunite and meta-autunite groups can serve as a vivid example of isomorphic substitutions, in which complete or substantial substitution occurs with maintaining the symmetry and other crystallographic characteristics (Locock et al., 2004a, 2004b; Wylie et al., 2014). Among the uranyl sulfates, one of the most representative groups of U-bearing minerals, this kind of isomorphism is much less common (Lussier et al., 2016; Gurzhiy and Plášil, 2019) with only few examples known, e.g., leydetite (Plášil et al., 2013a) and magnesioleydetite (Kampf et al., 2019c). Isomorphic substitutions within the most common zippeite group of sulfate minerals, results not only in symmetry changes, but also leads to the appearance of uranyl sulfate layers' isomers (Gurzhiy and Plášil, 2019). Rietveldite, $\text{Fe}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (Kampf et al., 2017d) is an interesting example, since in crystals from different localities, the divalent cation site can be occupied by Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , and Mg^{2+} ions in various proportions. This means that one can expect the discovery of rietveldite analogs with other divalent cations dominant in the octahedrally coordinated site.

Another interesting problem is the absence of exact correspondence between sulfate and selenate systems, despite the structural and chemical similarity of Se^{6+} and S^{6+} ions, and the fact that there are more than 400 uranyl sulfates and selenates known nowadays: for example see (Forbes et al., 2007; Plášil et al., 2012a; Kovrugin et al., 2012b; Gurzhiy et al., 2009, 2014c, 2018b, 2019c).

K⁺-Bearing Uranyl Sulfate-Selenates

In order to investigate mixed uranyl sulfate-selenate system, the $K^+ - UO_2^{2+} - TO_4^{2-} - NO_3^- - H_2O$ system was chosen (Gurzhiy et al., 2016b), which was previously investigated for $T = Se$ (Gurzhiy et al., 2011, 2012, 2014a). The mixture of uranyl nitrate hexahydrate (0.2 g, 0.4 mmol, $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Vekton, 99%), potassium hydroxide (0.05 g, 0.85 mmol, KOH, Vekton, 98%), and deionized distilled water (2 ml, 110.2 mmol) had been taken unchanged for each synthetic experiment, while the amounts of selenic acid (40 wt. % in H_2O , Aldrich, 99.95%) and sulphuric acid (Aldrich, 98%) had been taken in different molar Se:S ratios according to the Table 3.1. Aqueous solutions were stirred to homogenization and left to evaporate in watch glasses at room temperature. After 2–5 days, yellowish-green crystals were detected in each synthetic experiment. In total, fourteen crystalline phases were isolated as single crystals numbered as **61–74** in Table 3.1 (the compound **60** is a pure selenate phase, which was reported previously in Gurzhiy et al., 2012a). The unit-cell parameters for **60–74** are reported in Table S3.1.

In order to analyze the rates of the S-for-Se substitution in the crystalline phases, the correlation plot of the Se:S ratio in the original solution *versus* the Se:S ratio in the solids has been studied (Table 3.1, Fig. 3.1). According to the plot, the compound **60** (Gurzhiy et al., 2012a) corresponds to the upper right point (100:100), while the pure sulfate compound **74** appears in the lower left corner (0:0).

The phases **61–63** crystallize in the monoclinic system, $P2_1/c$, and are isotypic to the previously reported $K(H_5O_2)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ (Gurzhiy et al., 2012a). The unit-cell parameters decrease gradually with the increase of the S content (Table S3.1). The points corresponding to the compounds **60–63** (Fig. 3.1) indicate linear correlation: $\varepsilon_{\text{cryst}} = 0.79\varepsilon_{\text{sol}} + 20.76$ with $R^2 = 0.98$, where $\varepsilon_{\text{cryst}}$ and ε_{sol} are the Se:S ratios in crystalline phase and solution, respectively. It is also remarkable that the slope of the curve in Figure 3.1 is 0.8, which means that Se:S ratio in crystalline phases is smaller than that in the mother liquid, which may be explained by the lower solubility of sulfate component compared to the selenate one. The crystal structures of **60–63** are based upon the $[(UO_2)_2(TO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ uranyl selenate (in **60**) or sulfate-selenate (in **61–63**) layers formed by linkage of U and T coordination polyhedra via common O atoms (Fig. 3.2a,b). The layers are parallel to (001) and are modulated. The modulation vector is parallel to [010] and equals to the *b* unit-cell parameter; the modulation amplitude is about 6 Å. The charge of the layer is compensated by potassium and Zundel ($H_5O_2^+$) cations arranged in between the 2-D uranyl complexes.

Table 3.1. Chemical formulae and the details of synthesis of the compounds **60–74**.

Compound	Formula	H ₂ SeO ₄ :H ₂ SO ₄ in ml (in mmol)	Se / (Se+S), mol %	
			in sol.	in struct.
60	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃ (H ₂ O)] ¹²	0.20 : 0 (4.0 : 0)	100	100
61	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.9} (SO ₄) _{0.1} (H ₂ O)]	0.19 : 0.01 (3.8 : 0.2)	94.2	95.3
62	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.7} (SO ₄) _{0.3} (H ₂ O)]	0.17 : 0.02 (3.5 : 0.5)	88.3	88.7
63	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.4} (SO ₄) _{0.6} (H ₂ O)]	0.15 : 0.05 (3.1 : 0.9)	76.5	81.7
64	K ₃ (H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{3.0} (SO ₄) _{1.0} (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄	0.15 : 0.06 (3.1 : 1.1)	73.0	76.8
65	K ₃ (H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{3.1} (SO ₄) _{0.9} (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄	0.14 : 0.06 (2.8 : 1.1)	71.6	78.5
66	K ₃ (H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{3.2} (SO ₄) _{0.8} (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄	0.15 : 0.07 (3.1 : 1.3)	69.9	80.5
67	K ₃ (H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{3.1} (SO ₄) _{0.9} (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄	0.15 : 0.08 (3.1 : 1.5)	67.0	76.8
68	K ₃ (H ₅ O ₂)(H ₃ O) ₂ [(UO ₂) ₅ (SeO ₄) _{5.3} (SO ₄) _{2.7} (H ₂ O)](H ₂ O) _z	0.15 : 0.08 (3.1 : 1.5)	67.0	63.9
69	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{4.8} (SeO ₄) _{5.2} (H ₂ O) ₄](HSO ₄) _{0.8} (HSeO ₄) _{0.2} (H ₂ O) _{2.8}	0.13 : 0.07 (2.6 : 1.3)	66.8	53.9
70	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{5.5} (SeO ₄) _{4.5} (H ₂ O) ₄](HSO ₄) _{0.8} (HSeO ₄) _{0.2} (H ₂ O) _{3.4}	0.10 : 0.07 (2.0 : 1.3)	60.7	46.2
71	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{6.1} (SeO ₄) _{3.9} (H ₂ O) ₄](HSO ₄) _{0.9} (HSeO ₄) _{0.1} (H ₂ O) _{3.5}	0.10 : 0.10 (2.0 : 1.9)	52.0	35.6
72	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{7.2} (SeO ₄) _{2.8} (H ₂ O) ₄](HSO ₄) _{0.9} (HSeO ₄) _{0.1} (H ₂ O) _{3.5}	0.08 : 0.12 (1.6 : 2.3)	41.9	26.1
73	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) _{8.4} (SeO ₄) _{1.6} (H ₂ O) ₄](HSO ₄)(H ₂ O) _{3.25}	0.05 : 0.15 (1.0 : 2.8)	26.5	16.2
74	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) ₁₀ (H ₂ O) ₄](HSO ₄)(H ₂ O) _{3.25}	0 : 0.20 (0 : 3.7)	0	0

The compounds **64–67** crystallize in the monoclinic system, space group *C2/c*, with the ideal formula K(H₅O₂)[(UO₂)₂(TO₄)₃(H₂O)] (*T* = S, Se). These compounds are isotypic to the recently published pure selenate compound (Gurzhiy et al., 2011). It is of interest that Se-S distribution function shows rather variable scatter of points: compounds **64–66** show the negative tendency (less Se in the solution – more Se in the crystal), whereas the compound **67** demonstrates the positive trend. However, the number of points is small and does not allow for unambiguous conclusions. The crystal structures of **64–67** are based upon the [(UO₂)(TO₄)₂(H₂O)]²⁻ uranyl sulfate-selenate layers formed by the linkage of U and *T* coordination polyhedra via common O atoms (Fig. 3.2c,d). The layers are parallel to (10-1). The negative charge of the layer is compensated by potassium and Zundel cations arranged in between the 2-D uranyl complexes.

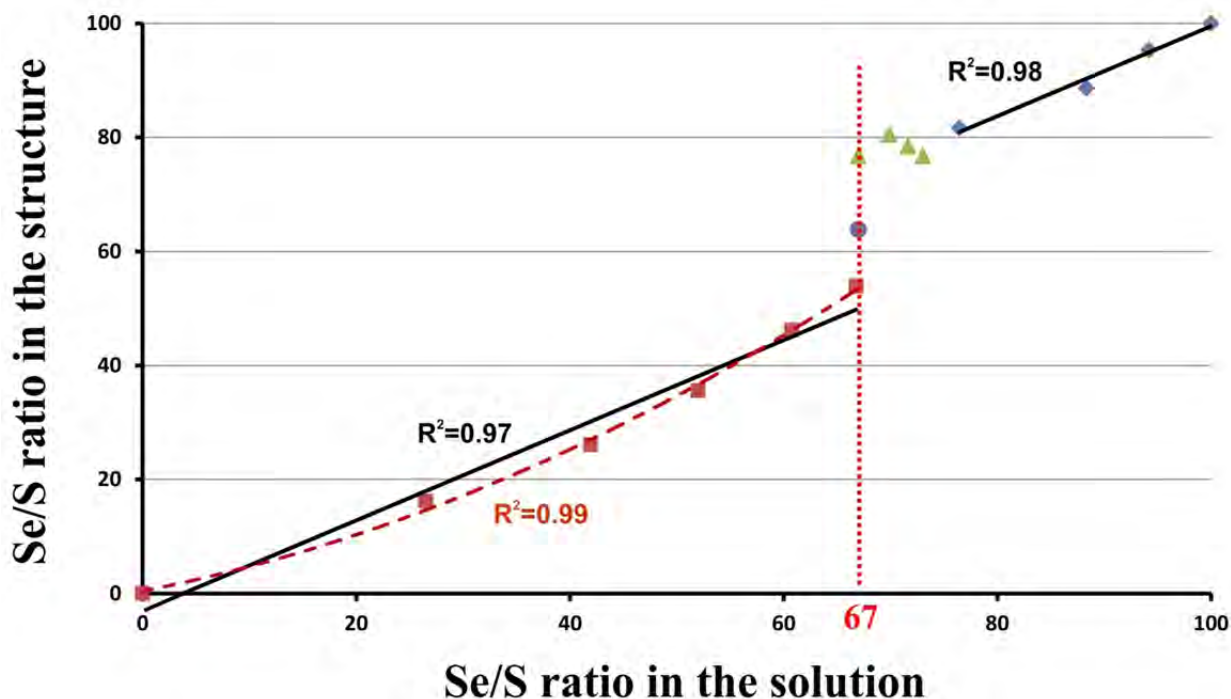


Figure 3.1. Correlation graph of the Se-to-S ratio in the original solution and in the resulted crystal structures for the compounds **60** – **74**. Legend: following from right to left; blue rhombs = compounds **60** – **63**, green triangles = compounds **64** – **67** purple circle = compound **68**, dark red squares = compounds **69** – **73**; linear (black, solid) and polynomial (dark red, dashed) trends are shown with the correlation coefficients.

The most interesting phase is the compound **68** found as tiny plates in the same synthetic experiment that produced crystals of **67**. The compound **68** is monoclinic, $P2_1$, and has the ideal formula $K_3(H_5O_2)(H_3O)_2[(UO_2)_5(SeO_4)_{5.3}(SO_4)_{2.7}(H_2O)](H_2O)_z$ with $z \sim 7.5$. The crystal structure of **68** is remarkable by its unusually large b unit-cell parameter of $57.399(5)$ Å. It is based upon the $[(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)]^{6-}$ modulated uranyl sulfate-selenate layers parallel to (100) (Fig. 3.3). The modulation vector is parallel to [010] and equals to the half of the b unit-cell parameter; the modulation amplitude is about 7 Å. The charge of the layer is compensated by potassium, hydronium and Zundel cations arranged in between the uranyl sulfate-selenate layers.

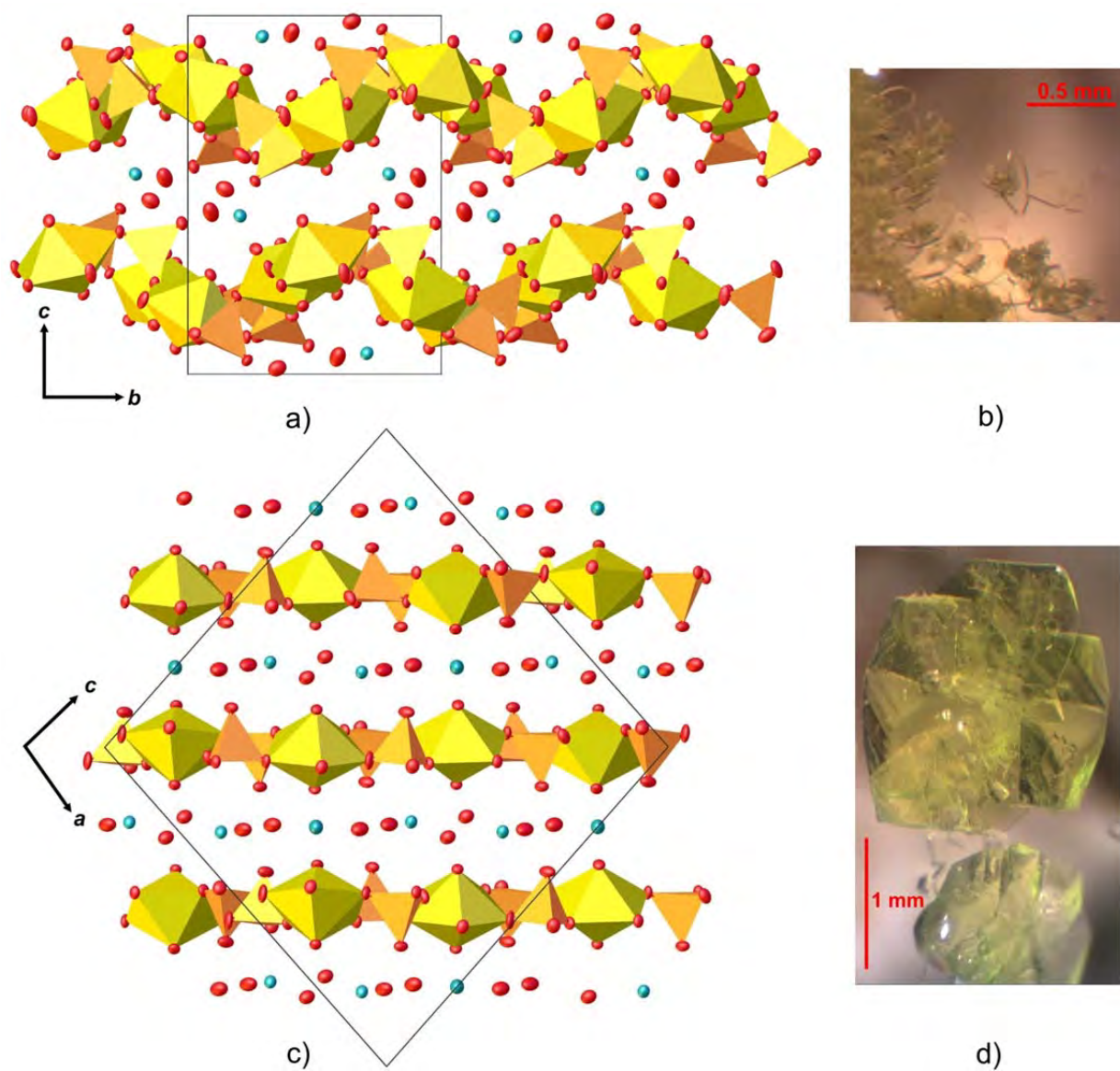


Figure 3.2. Crystal structure and crystals: compounds **60** – **63** (*a* and *b*); compounds **64** – **67** (*c* and *d*). Legend: U polyhedra = yellow, TO_4 ($T = S, Se$) tetrahedra = orange, K atoms = cyan, O atoms = red.

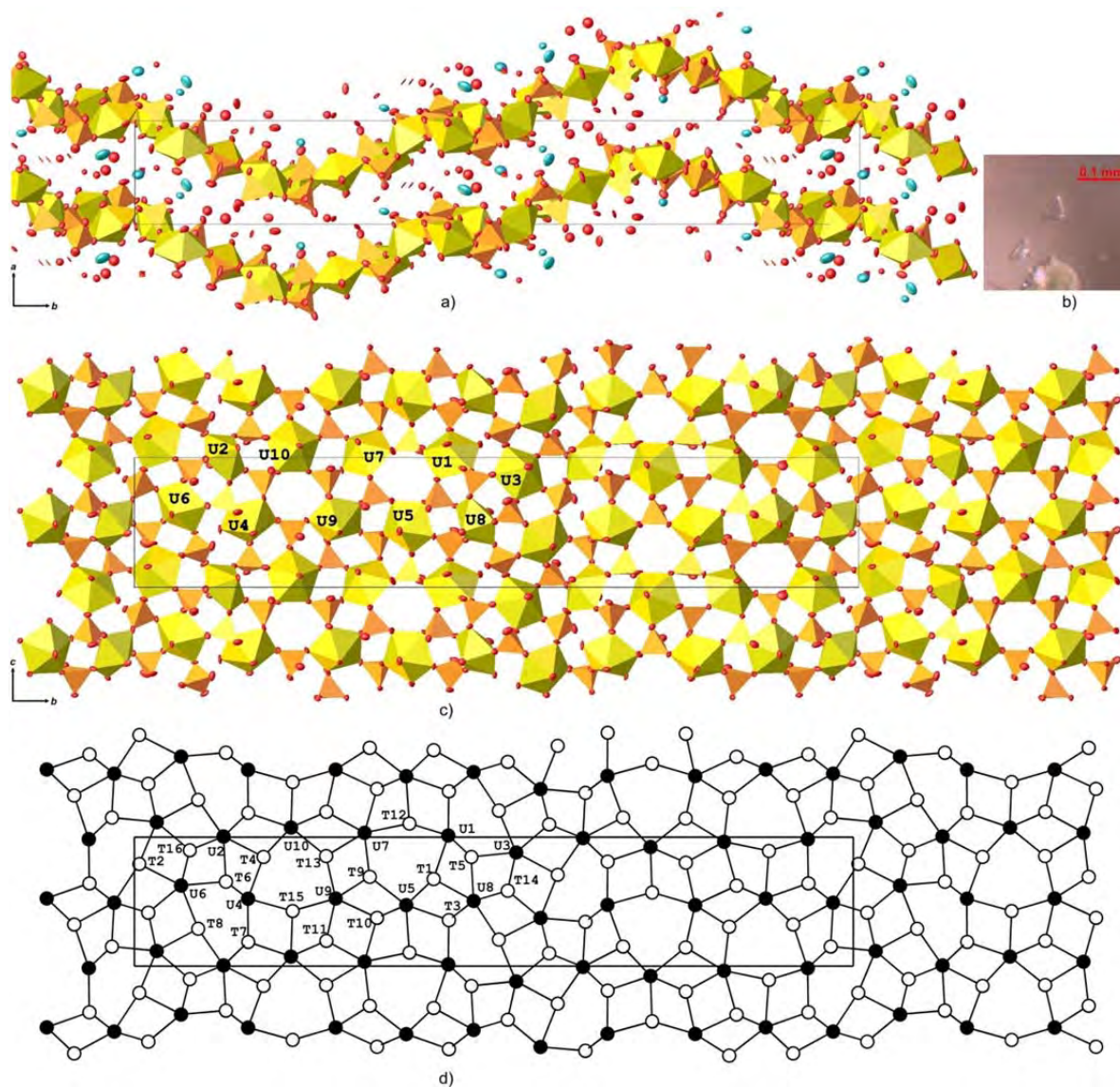


Figure 3.3. Crystal structure (a) and crystals (b) of the compound **68**; polyhedral representation of layered complex in the structure of **68** (c) and its graphical representation. Legend: see Fig. 3.2; black nodes = U atoms, white nodes = T atoms.

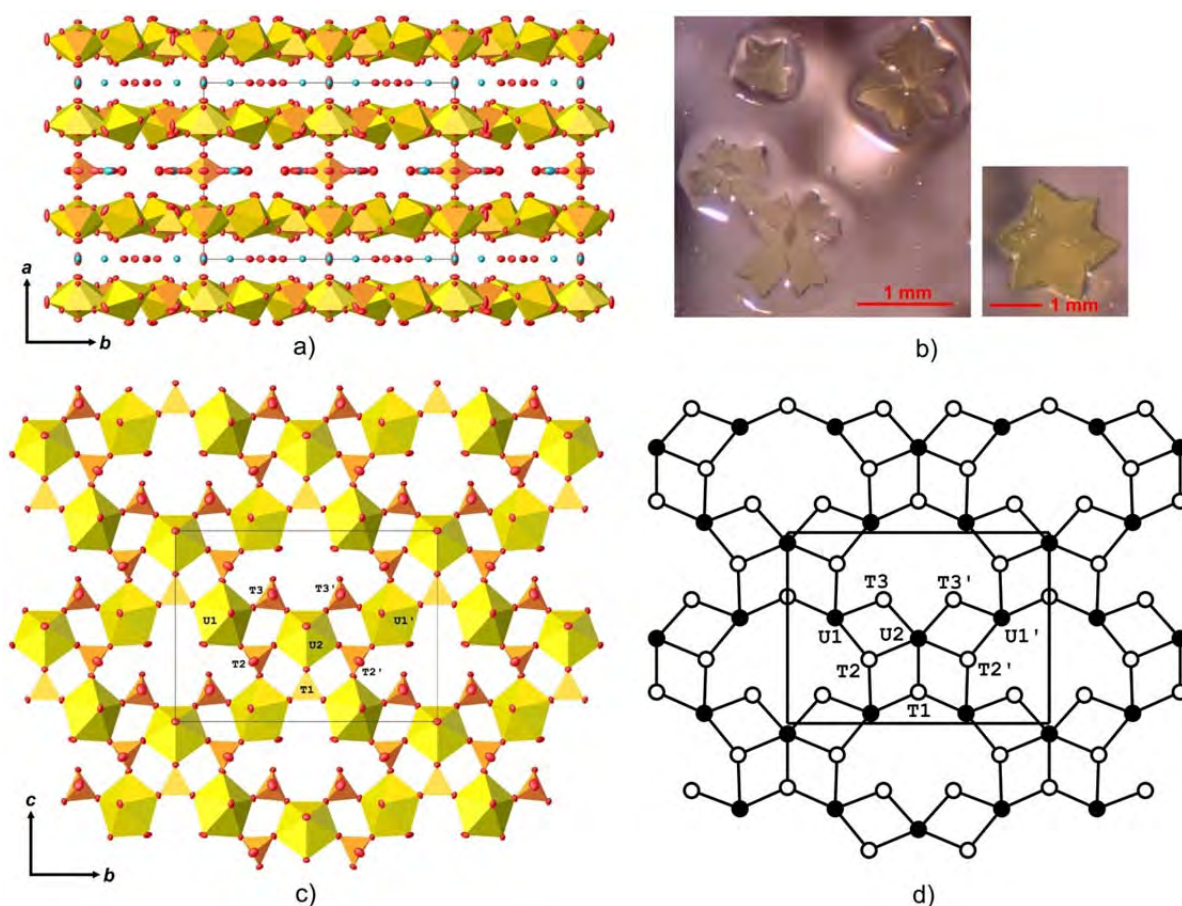


Figure 3.4. Crystal structure (a) and crystals (b) of the compounds **69** – **74**; polyhedral representation of layer in the structures of **69** – **74** (c) and topology of its interpolyhedral linkage. Legend: see Fig. 3.3.

In the ‘sulfate’-rich region of the diagram ($\epsilon_{\text{sol}} = 0\text{--}66$), crystallization of the phases **69**–**74** have been observed. The phases are isotypic, crystallize in the orthorhombic system, space group *Amm2*, and have the ideal formula $\text{K}_5(\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_6(\text{TO}_4)_{10}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTO}_4)(\text{H}_2\text{O})_y$, (where $T = \text{S}, \text{Se}$ and $y = 3.25$ for the pure sulfate **74**). As for the compounds **60**–**63** ($\epsilon_{\text{sol}} = 78\text{--}100$), there is a positive linear correlation in unit-cell parameters increase with the increase of the Se content in the structure. The Se-S distribution function is nearly linear, but is better describes by the second-degree polynomial function: $\epsilon_{\text{cryst}} = 0.006\epsilon_{\text{sol}}^2 + 0.37\epsilon_{\text{sol}} + 0.4$ with $R^2 = 0.99$. The crystal structures of **69**–**74** are based upon the $[(\text{UO}_2)_3(\text{TO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ layers formed by linkage of U and T coordination polyhedra via common O atoms (Fig. 3.4). The layers are flat and parallel to (100). The negative charge of the layers is compensated by three crystallographically nonequivalent potassium cations, one hydronium ion and two Zundel cations, arranged in the interlayer space along with three additional H_2O molecules. With the increase of the Se amount in the structures (from **74** to **69**), positions of protonated and neutral H_2O molecules split with the change in their occupancies that could be associated to the tilting of $(\text{TO}_4)^{2-}$ tetrahedra.

Thus, the system under study displays two regions with (almost) linear relation between $\varepsilon_{\text{cryst}}$ and ε_{sol} (0–66 and 78–100) and the intermediate region, where the function alters its shape and where structure types experience dramatic changes. It was also observed that crystallization in this intermediate region proceeds with difficulty and requires more time than in the ‘linear’ parts.

Analysis of the topology of the uranyl-containing layers indicates that the topology of the 2-D layers in the structures of **60–63** belongs to the *cc2-2:3-4* type (linkage of 4- and 6-membered rings creating edge-shared chains of the later arranged along [010], Fig. 3.5a,c), one of the most widespread in uranyl compounds. The topology of the layers in the structures of **64–67** belongs to the *cc2-1:2-3* type (sequential linkage of 4- and 12-membered rings along [101], Fig. 3.5b,d). The topology of the layers in the structure of **68** belongs to the *cc2-5:8-5* type (linkage of 4-membered rings creating dimers of vertex-sharing 6-membered rings, Fig. 3.3c,d). It is worthy to note that topologies with the *M:T* ratio = 5:8 are very rare – only six compounds with four different topological types are known (Kovrugin et al., 2012b; Krivovichev, 2008). The layer topology in **68** is unprecedented for the structural chemistry of inorganic oxysalts and belongs to the novel (5th) type, though it has some similarities with the known ones. The arrangement of the dimers of 6-membered rings in *cc2-5:8-2* (Fig. 3.6b; Kovrugin et al., 2012b; Norquist et al., 2003c) has a sequential change of direction ...-up-down-up-down-... whereas, in *cc2-5:8-3*, the dimers have a coaxial ...-up-up-up-up-... arrangement (Fig. 3.6c; Krivovichev and Burns, 2007). The *cc2-5:8-5* topology observed in **68** represents more complicated sequence with the double zones ...-up-up-down-down-up-up-down-down-... (Fig. 3.6a). The topology of the 2-D complexes in the structures of **69–74** belongs to the *cc2-3:5-5* type (linkage of 4-membered rings tetramers creating large 10-membered crowns, Fig. 3.4c,d). This topology type is very rare and has been also observed only in the structure of **55** (Korniyakov et al., 2020), it is also quite different from the other topologies with *M:T* = 3:5.

The refinement of the occupancies of the T^{6+} sites in the crystal structures of **61–73** shows the absence of a uniform statistical distribution (Tables 3.2, 3.3). Furthermore, for all structure types there is a certain trend of selenium incorporation in each sulfate position (or vice versa).

Thus, for **60–63**, the *T1* and *T2* sites are equally occupied by Se and S, while the S-for-Se substitution in the *T3* site is twice as extensive. In **61–63** all tetrahedra are tridentate, having three vertices shared with adjacent U polyhedra and only the fourth one ‘pending’. The *T1* and *T2* sites are arranged around large 6-membered rings, whereas the *T3* position is a connection point for three small 4-membered cycles. Therefore, the *T3* position has much less degree of

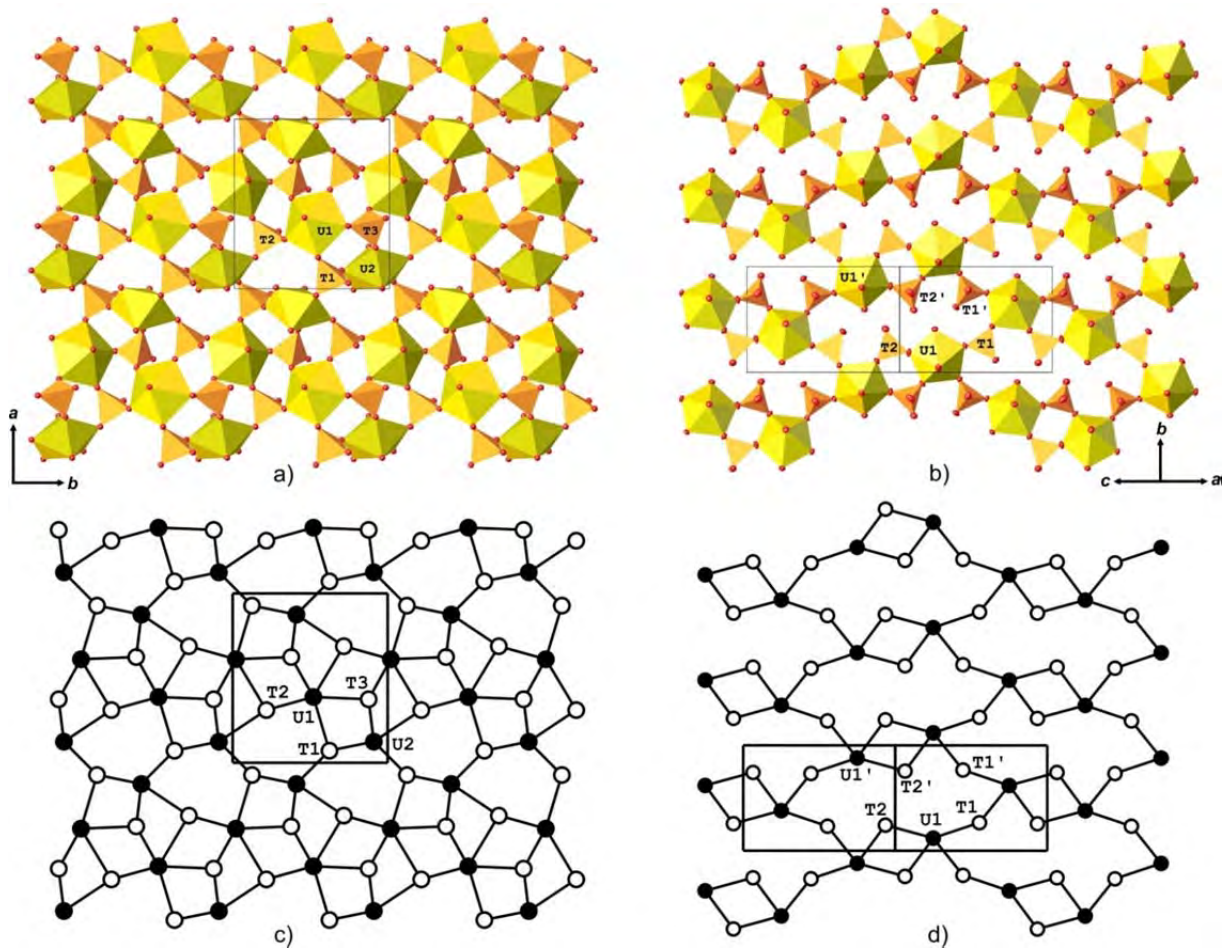


Figure 3.5. Polyhedral representation of layers in the structures of **60 – 63** (a), **64 – 67** (b) and topology of its interpolyhedral linkage (c and d, respectively). Legend: see Fig. 3.3.

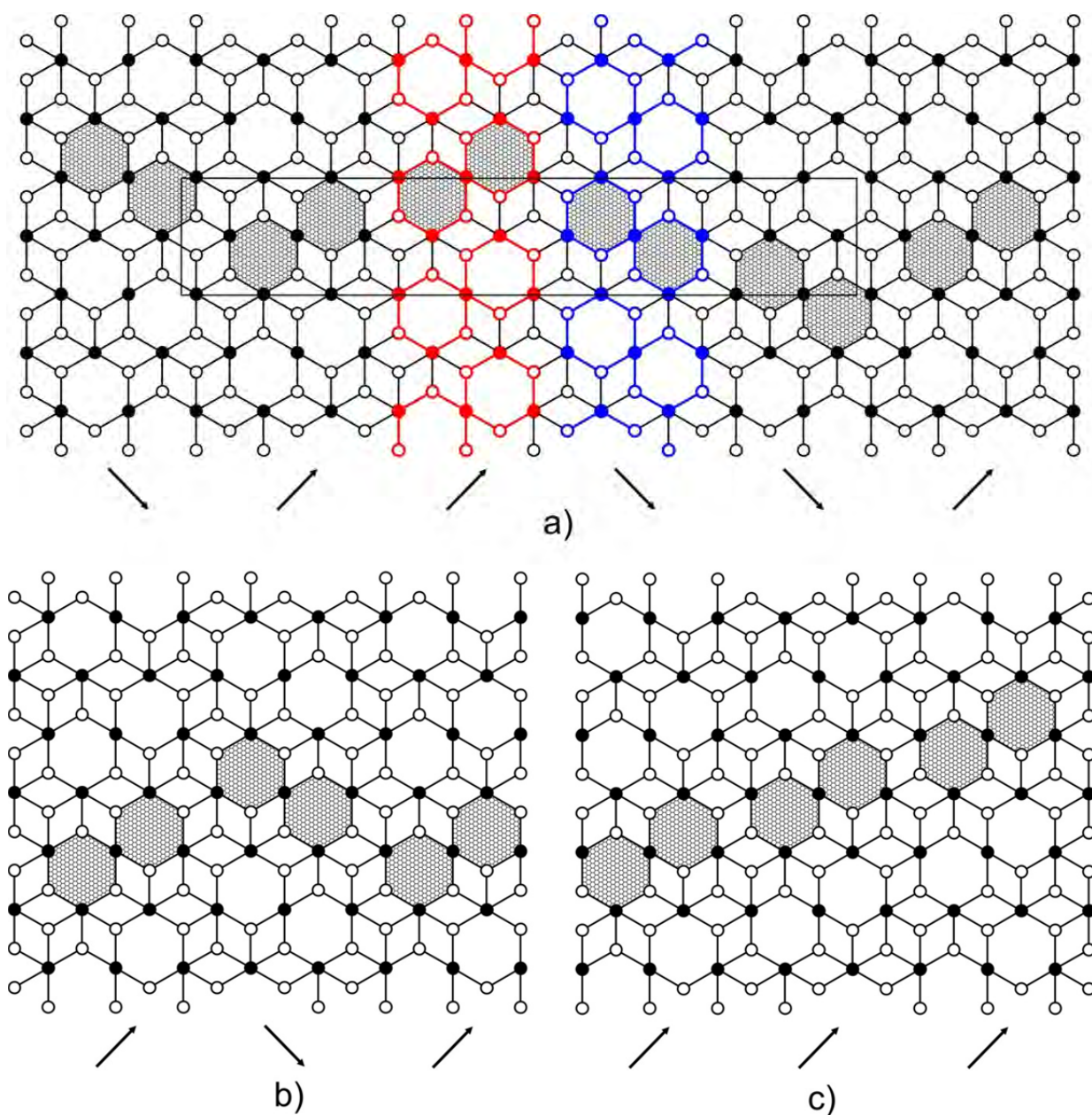


Figure 3.6. Idealized black-and-white 2D graphs with the dimers of 6-membered rings arrangement shown by orientation vectors and shaded fragments for the topological types $cc2-5:8-5$ in **68** (a), $cc2-5:8-2$ (b) (Kovrugin et al., 2012b; Norquist et al., 2003c) and $cc2-5:8-3$ (c) (Krivovichev and Burns, 2007). Legend: see Fig. 3.3.

Table 3.2. Occupancy of the T^{6+} positions by Se atoms (p.f.u.) in the structures of **60 – 67** and **69 – 74**. Dark grey color = relatively low content of Se; light grey color = relatively high content of Se.

Compound	$T1$	$T2$	$T3$	$T4$	Se / (Se+S), mol %	
					in solution	in structure
60	1.00	1.00	1.00		100	100
61	0.97	0.98	0.91		94.2	95.3
62	0.91	0.93	0.82		88.3	88.7
63	0.86	0.88	0.71		76.5	81.7
64	0.86	0.67			73.0	78.5
65	0.87	0.70			71.6	76.8
66	0.88	0.73			69.9	80.5
67	0.84	0.69			67.0	76.8
69	0.85	0.49	0.39	0.16	66.8	53.9
70	0.83	0.41	0.30	0.15	60.7	46.2
71	0.72	0.35	0.25	0.08	52.0	35.6
72	0.62	0.23	0.16	0.04	41.9	26.1
73	0.41	0.12	0.08	0.005	26.5	16.2
74	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0

freedom, especially considering that its fourth non-bridged vertex is involved in a strong ionic bond to K^+ ion. In contrast, apical vertices of the $T1O_4$ and $T2O_4$ tetrahedra are involved only in relatively weak hydrogen bonding to interlayer Zundel cations (Table 3.2).

In the crystal structures of **64–67**, both symmetrically independent TO_4 tetrahedra are bidentate. The $T1$ tetrahedra are involved in the formation of large 12-membered cycles whereas the $T2$ tetrahedra form dense 4-membered rings. Therefore, the preference of S for the more dense and tightly bonded site has a mechanistic structural explanation (Table 3.2).

Another situation is observed in the structures of **69–73**. They contain four different T sites (Table 3.2): two tridentate one bidentate and one located in the interlayer. The $T1$ position is predominantly Se-preferred compared to others (with much higher occupancy than the concentration of Se in solution). Analyzing the higher coordination spheres of the T positions, it

Table 3.3. Occupancy of the T^{6+} positions by Se atoms (p.f.u.) in the structure of **68**. Dark grey color = relatively low content of Se; light grey color = relatively high content of Se.

Pos.	Occ.	Pos.	Occ.
<i>T1</i>	0.89	<i>T10</i>	0.57
<i>T2</i>	0.83	<i>T11</i>	0.62
<i>T3</i>	0.51	<i>T12</i>	0.74
<i>T4</i>	0.79	<i>T13</i>	0.73
<i>T5</i>	0.36	<i>T14</i>	0.53
<i>T6</i>	0.43	<i>T15</i>	0.76
<i>T7</i>	0.47	<i>T16</i>	0.29
<i>T8</i>	0.87	<i>Se in solution</i>	67.0
<i>T9</i>	0.81	<i>Se in structure</i>	63.9

could be noted that the triangular fragment U(1)–U(2)–U(1) (with U(1)–U(2) = 6.2 Å, U(1)–U(1) = 6.6 Å) around the *T1* position is the most regular and rigid. Taking into account the flat geometry of the layers, it looks like the insertion of Se into the *T1* site does not require considerable changes in structural geometry. In contrast, the increase of Se in the *T3* site, for instance, results in the change of the bi-dentate tetrahedra tilt. The interlayer *T4* site corresponding to the loosely bonded $(HTO_4)^-$ anion is predominantly occupied by S: it is evident that the incorporation of larger Se into this site would result in the expansion of the interlayer distance and the weakening of the interlayer connectivity.

There are sixteen tetrahedral positions in the structure of **68**, and all of them are tridentate. As it can be seen from Table 3.3 and Figure 3.1, the amount of Se in the structure of **68** better than in the other structures correlates with the Se concentration in the solution; however, the occupancies of the *T* sites are much more diverse and vary from 0.29 to 0.89 Se per formula unit (p.f.u.). The positions occupied predominantly by Se are mostly arranged at the hollow 6-membered rings and the S-rich positions are arranged at the point of the association of three 4-membered rings.

Analysis of the structural data of **60–74** shows that the structural evolution of the system under changing S:Se ratio has a pronounced non-linear behavior. Whereas crystalline phases on the sides on the diagram are of the same level of complexity (4.2 – 5.2 bits/atom and 300 – 560

bits/cell), the crystallization of the phase **68** corresponds to the explosion of the structural information amount measured as both per atom and per unit cell (Table 3.4; Fig. 3.7).

Table 3.4. Information-based structural complexity parameters for the crystalline phases **60–74**.

Compounds	I_G (bits/atom)	$I_{G,total}$ (bits/cell)
60–63	4.644	464.386
64–67	4.236	313.500
68	7.119	1979.066
69, 70	5.162	536.846
71, 72	5.200	551.160
73, 74	5.002	480.156

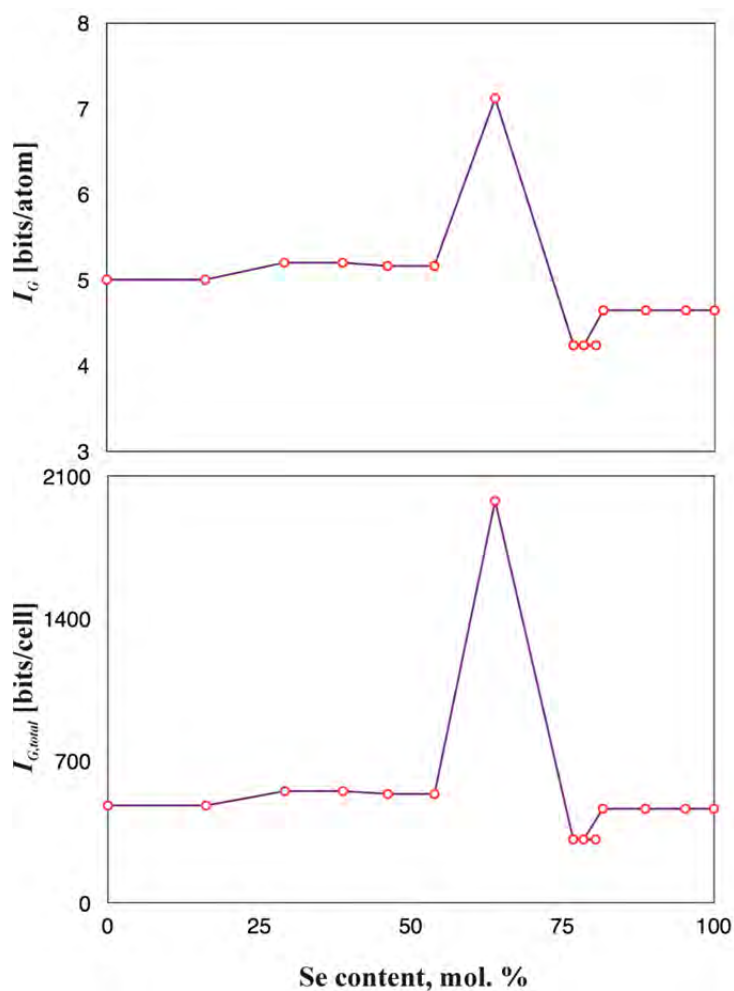


Figure 3.7. Evolution of information-based complexity parameters for the crystalline phases in the $\text{K}^+ - \text{UO}_2^{2+} - \text{TO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ system ($T = \text{Se}, \text{S}$; phases **60–74**).

Cs⁺-Bearing Uranyl Sulfate-Selenates

In order to investigate the influence of an alkali metal cation upon the formation of mixed phases in uranyl sulfate-selenate systems, it was decided to analyze another system such that contains Cs⁺ ions (Gurzhiy et al., 2017b).

The mixture of uranyl nitrate hexahydrate (0.2 g, 0.4 mmol, (UO₂)(NO₃)₂·6H₂O, Vekton, 99%), cesium nitrate (0.028 g, 0.14 mmol, CsNO₃, Vekton, 98%), and deionized distilled water (2 ml, 110.2 mmol) had been taken unchanged for each synthetic experiment, while the amounts of selenic acid (40 wt. % in H₂O, Aldrich, 99.95%) and sulphuric acid (Aldrich, 98%) had been taken in different molar Se:S ratios according to Table 3.5. Aqueous solutions were stirred to homogenization and left to evaporate in watch glasses at room temperature. Crystallization starts in 8-10 hours: crystals of 1-10 μm size could be detected. After another 8-10 hours numerous yellowish-green twined aggregates form in the solution as well as single crystals of size (up to 0.3 mm) and quality suitable for the structure analysis could be isolated (Fig. 3.8a-d). It should be noted, that the shape of crystals changes from square to round plates with the increase of Se content in the solution (Fig. 3.8a-c). Furthermore, the pure selenate crystals are of the worst quality, forming twins and intergrowth at the earliest stages and then begin to roll up (Fig. 3.8f), which made it difficult to isolate a crystal suitable for the single-crystal X-ray diffraction analysis. It is worth noting that the pure Se experiment reveals another feature that has not been detected in other syntheses (Fig. 3.8e): crystallization starts with the formation of Cs₂[(UO₂)(SeO₄)₂(H₂O)](H₂O) (phase **84**) followed by its dissolution and simultaneous formation of the crystals of **83**. Although the pure sulfate phase **75** is known for more than 60 years as Cs₂[(UO₂)₂(SO₄)₃] (Ross and Evans, 1960), we re-investigated its crystal structure in order to provide more accurate structural data. In total, nine crystalline phases were isolated as single crystals numbered as **75–83** in Table 3.5 (the compound **84** is a pure selenate phase, which was reported previously (Mikhailov et al., 2001)). The unit-cell parameters for **75–84** are reported in Table S3.2.

The phases **75–83** crystallize in the tetragonal space group *P*-4₂*m* and are isotypic to the previously reported cesium uranyl sulfate Cs₂[(UO₂)₂(SO₄)₃] (Ross and Evans, 1960). The unit-cell parameters increase gradually with the increase of the Se content (Table S3.2, Fig. 3.9). Variations of the *a* parameters and the volume of the unit cells can be described well by linear equations with very high correlation coefficients. The lower sensitivity of the *c* unit cell parameters could be explained by the weaker dependence of the vertical dimensions of the interlayer space (filled by the cesium atoms) to the variation of Se/S content in the structure.

Table 3.5. Chemical formulae and the details of synthesis of the compounds **75 – 84**.

Compound	Formula	H ₂ SeO ₄ :H ₂ SO ₄ in ml (in mmol)	Se / (Se+S), mol %	
			in solution	in structure
75	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃]	0 : 0.20 (0 : 3.8)	0	0
76	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{0.30} (SO ₄) _{2.70}]	0.025 : 0.175 (0.5 : 3.4)	13.2	10.0
77	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{0.57} (SO ₄) _{2.43}]	0.05 : 0.15 (1.0 : 2.9)	26.3	19.0
78	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{0.85} (SO ₄) _{2.15}]	0.08 : 0.12 (1.6 : 2.3)	41.6	28.3
79	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{1.16} (SO ₄) _{1.84}]	0.1 : 0.1 (2.0 : 1.9)	51.6	38.7
80	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{1.48} (SO ₄) _{1.52}]	0.12 : 0.08 (2.4 : 1.5)	61.6	49.3
81	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.03} (SO ₄) _{0.97}]	0.15 : 0.05 (3.1 : 0.9)	76.2	67.7
82	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) _{2.50} (SO ₄) _{0.50}]	0.18 : 0.02 (3.6 : 0.4)	90.6	83.3
83	Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃]	0.20 : 0 (3.7 : 0)	100	100
84	Cs ₂ [(UO ₂)(SeO ₄) ₃ (H ₂ O)](H ₂ O) [14]	0.20 : 0 (3.7 : 0)	100	100

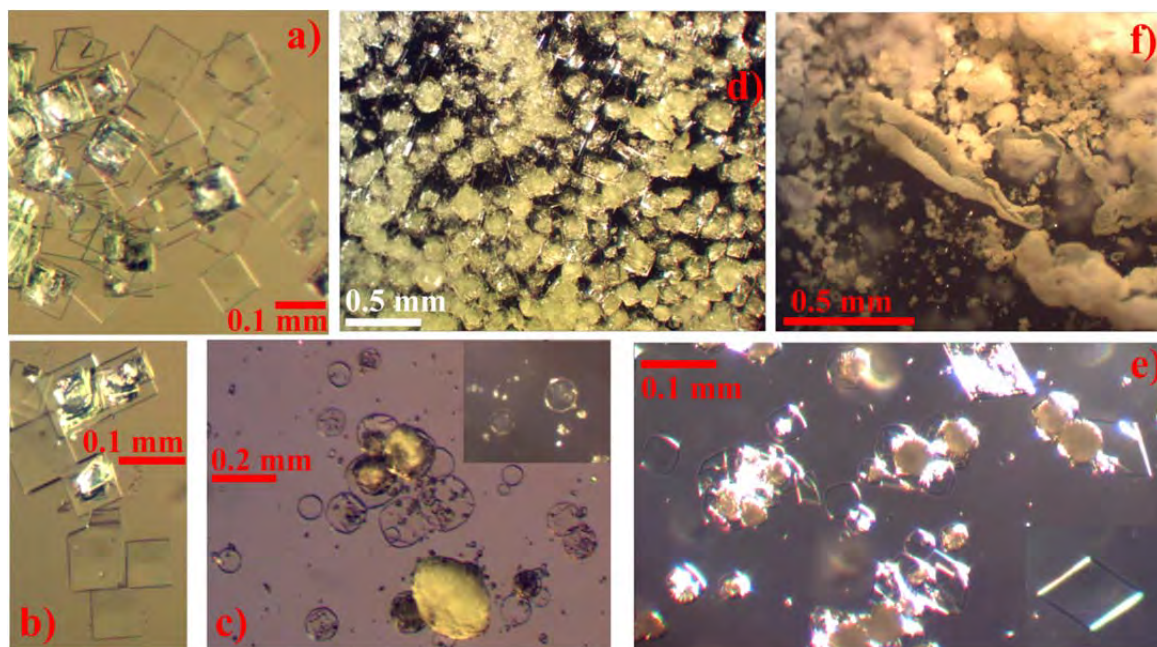


Figure 3.8. Crystals and aggregates formed in **75 – 84** experiments: square plates forming in S-dominant systems (a, b); round plates forming in Se-dominant systems (c); overgrowing of the S-dominant system after ~ 1 day (d); pure selenate experiment with round plates of phase **83** and rhombic crystals of **84** (e); overgrowing of the Se-dominant system after ~ 18 hrs and rolling up of phase **83** aggregates (f).

However, it should be noted that some discontinuity is observed through all the graphs at Figure 3.9 around the 60% value of Se/S ratio that could be attributed to the essential increase in Se incorporation rates into the tetrahedral positions. It is interesting that for the K-bearing system (Gurzhiy et al., 2016b) changes in structural architecture occurs at 67%, which apparently points to the presence of a critical Se/S ratio range of 60 – 70 %.

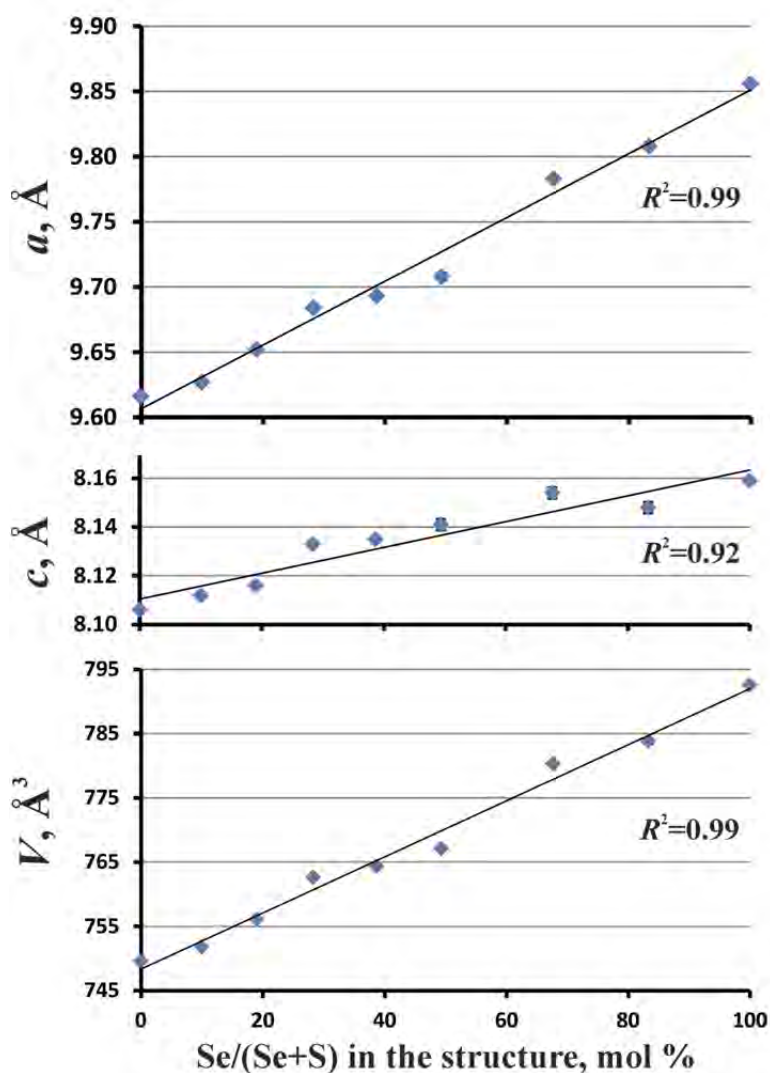


Figure 3.9. Correlation graphs of the unit cell parameters and the Se to S ratio in the resulted crystal structures for the compounds **75 – 83**; linear trends are shown with the correlation coefficients.

To analyse the rates of the Se-for-S substitution in the crystalline phases **75–83**, the correlation graph of the Se:S ratio in the initial solution vs. the Se:S ratio in the solids has been studied (Table 3.5, Fig. 3.10). The points corresponding to the compounds **75–83** indicate correlation with $R^2 = 0.99$ described by the second-degree polynomial function: $\epsilon_{\text{cryst}} = 0.005\epsilon_{\text{sol}}^2 + 0.48\epsilon_{\text{sol}} + 1.4$.

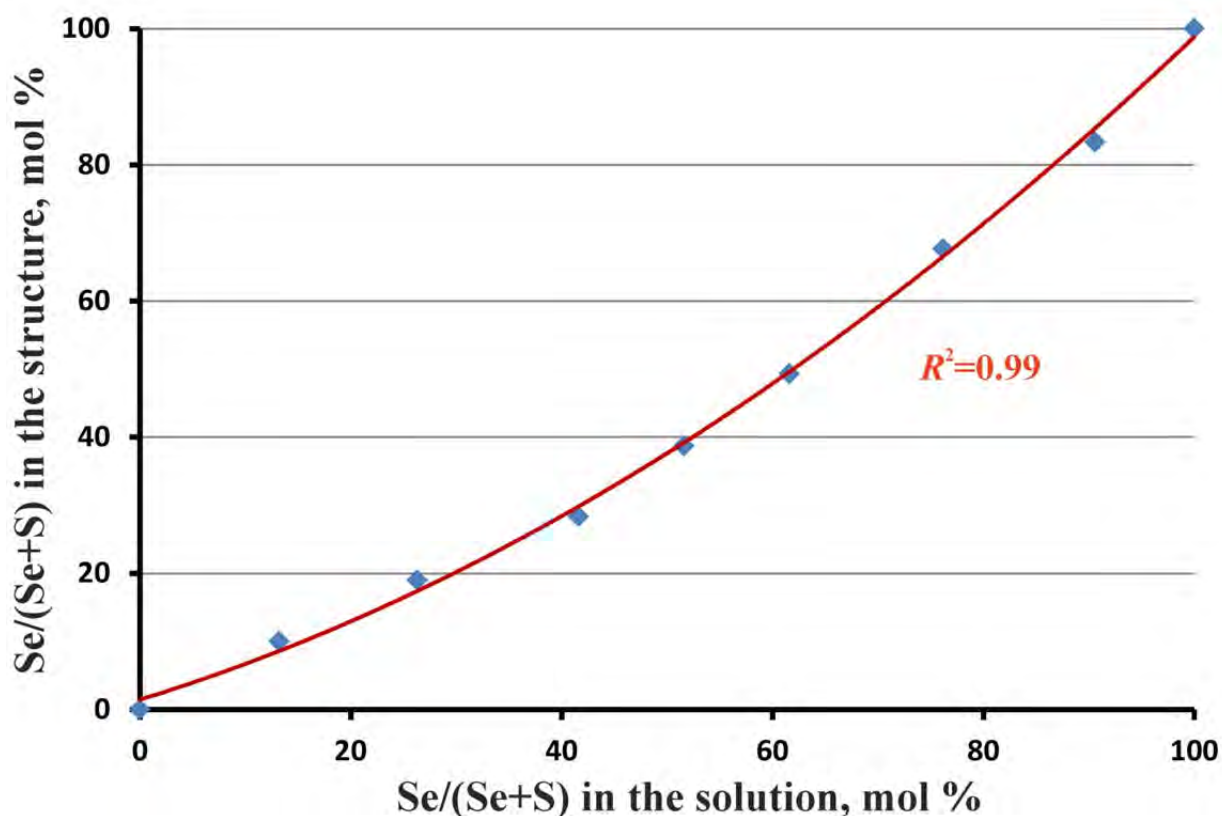


Figure 3.10. Correlation graph of the Se to S ratio in the original solution and in the resulted crystal structures for the compounds **75** – **83**; second degree polynomial trend is shown with the correlation coefficient.

The crystal structures of **75–83** are based upon the $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ uranyl sulfate (in **75**), selenate (in **83**) or sulfate-selenate (in **76–82**) layers formed by linkage of the U and T coordination polyhedra via common O atoms. The layers are parallel to (001) and are corrugated due to the presence of 4-connected tetrahedra in an “eggs tray” manner with ~ 6 Å diameter of a cell (Fig. 3.11). The charge of the $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ inorganic layer is compensated by Cs cations arranged in the interlayer space.

Analysis of the topology of $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ layers using graphs indicated that the topology of the 2D layers in the structures of **75–83** (Fig. 3.12a) is based on the linkage of two types of 4-membered rings. This type of topology (Fig. 3.12b), *cc2-2:3-14*, of heteropolyhedral units have been previously observed in the structures of several actynyl compounds ($[(\text{NpO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_4$ (Alcock et al., 1982), $\beta\text{-Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ (Krivovichev et al., 2002b), $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (Norquist et al., 2003b), $(\text{H}_3\text{O})[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Krivovichev and Burns, 2007), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Kovrugin et al., 2012b) and recently $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (Gurzhiy et al., 2014c) and $[\text{CH}_6\text{N}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Gurzhiy et al., 2014c)).

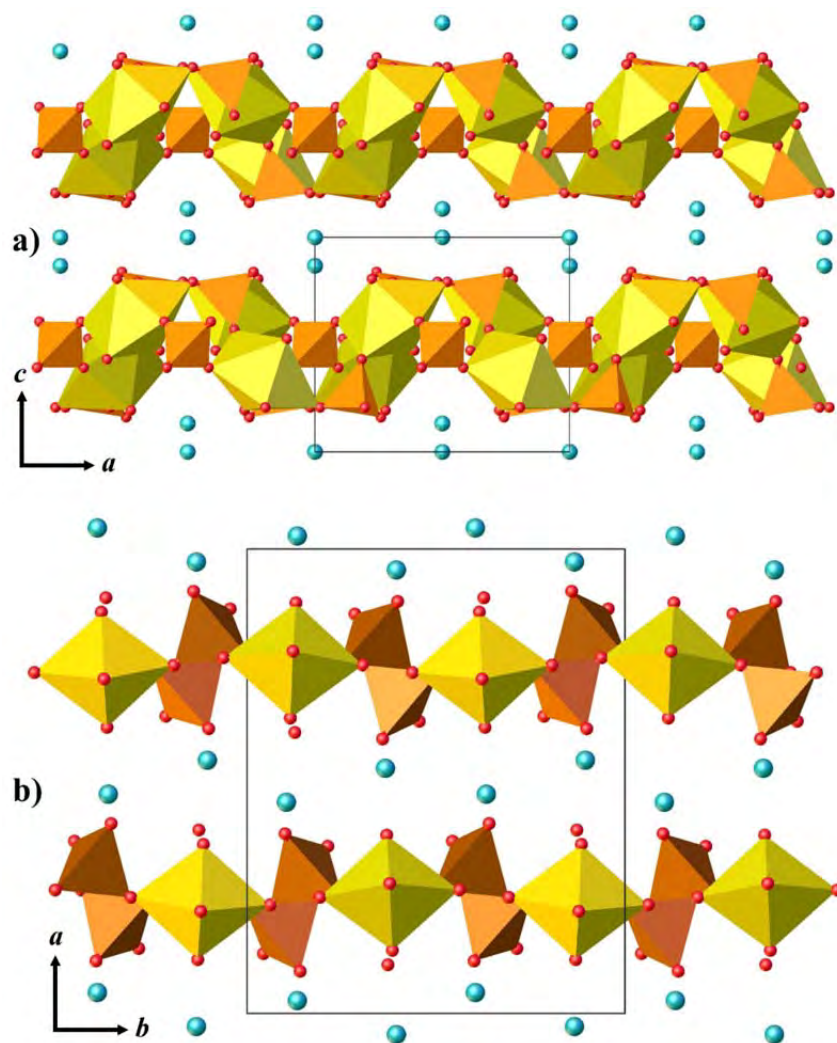


Figure 3.11. The crystal structures of **75** – **83** compounds (a) and **84** (b). Legend: U polyhedra = yellow, TO_4 ($T = S, Se$) tetrahedra = orange, Cs atoms = cyan, O atoms = red.

It is worthy to note that the maximal layer symmetry group of the layers with $cc2-2:3-14$ topology in actinyl oxysalts is $p-42_1m$ (Kovrugin et al., 2012b) and it realizes only in the compounds **75–83**. In all the other structures mentioned above, layer symmetry is lower (up to $p1$), mostly due to the distortions induced by hydrogen bonding interactions between organic molecules and O atoms of the layered complexes.

The crystal structure of **84** is based upon the $[(UO_2)(SeO_4)_2]^{2-}$ uranyl selenate layers (Fig. 3.12c,d) build up by corner-sharing $[UO_6(H_2O)]^{6-}$ pentagonal bipyramids and $[SeO_4]^{2-}$ tetrahedra, which results in the formation of 8-membered rings. Graphical representation of the layered complex refers to the $cc2-1:2-2$ topological type which is quite common among the synthetic uranyl sulfates and selenates (Krivovichev, 2008).

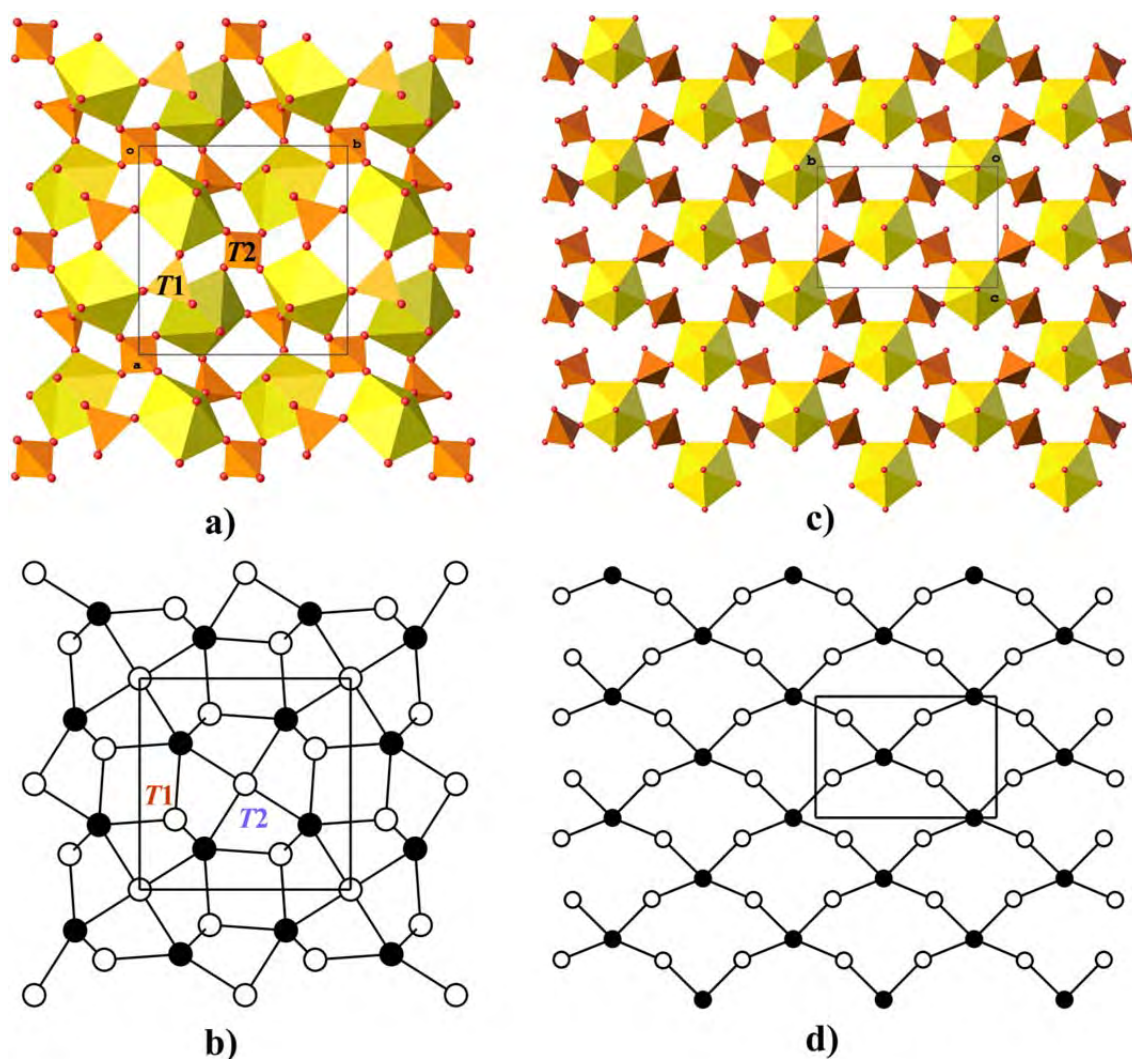


Figure 3.12. Polyhedral representation of layers in the structures of **75 – 83** (a), **84** (c) and topology of its interpolyhedral linkage (b and d, respectively). Legend: see Fig. 3.11.

The information-based structural complexity parameters for the crystal structures of **75–84** and are given in Table 3.6. Analysis of these data shows that crystallization in system starts with compound **84** of higher structural information amount measured as both per atom and per unit cell. Hereinafter, the system decreasing the complexity of the solid state *via* re-crystallization of phase **83**. The observed values demonstrate that the topological complexity of the 2D layer in **83** is much higher than that in the structure of **84**. Such a tendency is in agreement with the general trend in evolution of crystallization that can summarized as follows: topologically more complex structures form at the latest crystallization stages (Krivovichev et al., 2016; Gurzhiy et al., 2017a).

Table 3.6. Information-based structural complexity parameters for the crystalline phases **75 – 84**.

Compound	Structural complexity			Topological complexity of the layers		
	ν	I_G , bits/atom	$I_{G,total}$, bits/cell	ν	I_G , bits/atom	$I_{G,total}$, bits/cell
75 – 83	46	3.306	152.084	42	3.059	128.477
84	84	4.392	368.955	32	3.250	104.000

The refinement of the occupancies of the T^{6+} sites in the crystal structures of **75–83** confirms the selectivity of the Se-for-S substitution for different sites. In **75–83** there are two different T sites: one 3-connected (having three O atoms shared with adjacent uranyl bipyramids) and one 4-connected (having all four O atoms shared with adjacent uranyl bipyramids). The occupancy (O_T) of the 3-connected $T1$ site by the S and Se atoms is almost directly dependent on the amount of hexavalent cations in the solution (Fig. 3.13a) and is described by the linear equation: $O_T = 0.01\varepsilon_{sol} - 0.01$. Another situation is observed for the $T2$ site (Fig. 3.13a). It is more constrained, being 4-connected with four adjacent uranyl polyhedra, thus the excess of internal tension induced by the entry of larger cation more likely regulates such a low rate of S substitution by Se in the structures. Throughout the **76–82** interval, the $T2$ accommodates site much less Se than its amount in solution. The occupancy of the $T2$ site can be approximately described by the second-degree polynomial function: $O_T = 0.0001\varepsilon_{sol}^2 - 0.001\varepsilon_{sol} + 0.05$.

Another confirmation of such an uneven substitution rate can be found by analysing the geometry of tetrahedral units. In the ideal case the $\langle T-O \rangle$ distances should display a linear dependence with the Se:S ratio. The $\langle T1-O \rangle$ distances deviate from the linear correlation with the Se:S ratio in the solid state (Fig. 3.13b). The plot in Figure 3.13b shows almost linear correlation for **75–79**, for which the Se contribution from the $T2$ site is not so significant. When the Se amount at the $T2$ site rapidly increases, the “ $T1$ line” becomes flattened. And vice versa, the very flat start of “ $T2$ line” approaches to the $\langle T1-O \rangle$ values in the Se-dominant region.

Special attention should be given to the deviation of the U-O- T angles (Fig. 3.13c). Recently (Gurzhiy et al., 2015a) we discussed the flexibility of actinyl layered structural units, where the connection of adjacent coordination polyhedra through the common bridging vertices can be compared with a flexible ball-in-socket joint. The main idea is that the lower U-O_{br}- T angles correspond to the direction of the higher layer undulation and the higher U-O_{br}- T angle values correspond to the flatter zones. Thus it can be assumed that the increase of unit cell

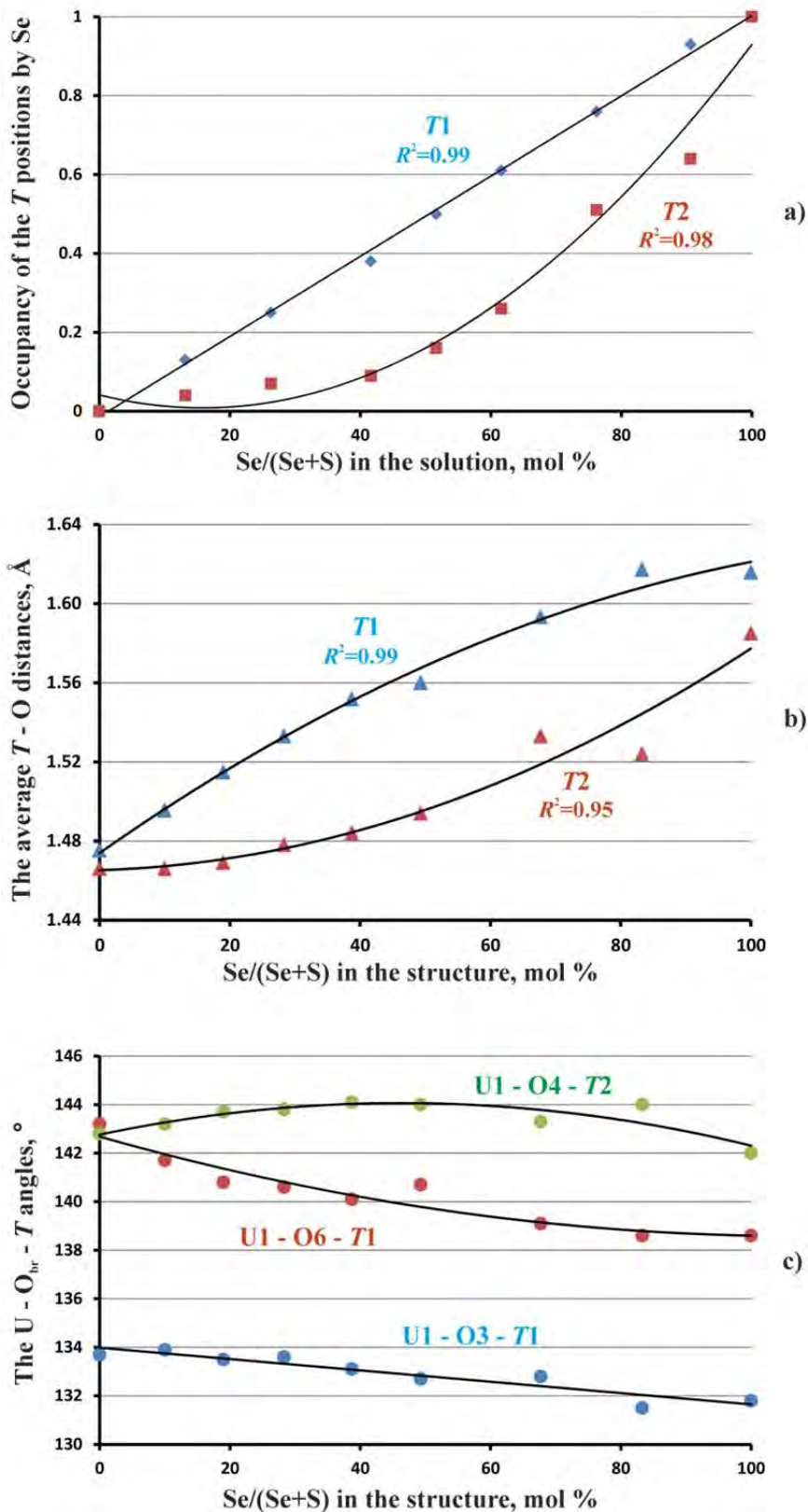


Figure 3.13. Occupancy of the T^{6+} positions by Se atoms (p.f.u.) in the structures of **75** – **83** (a); variation of the average T^{6+} -O distances with the increase of Se in the structures (b); variation of the $U-O-T^{6+}$ angles with the increase of Se in the structures (c). Linear and polynomial trends are shown with the correlation coefficients. See text for details.

parameters (extension of the structure) caused by the increase of Se amount should be followed by flattening of the layers and hence the increase of the $U-O_{br}-T$ angles. However, all three nonequivalent angles at the bridged O atoms decrease, which means the increase of the layer deformation. According to Fig. 3.13c, the $T1$ site is largely responsible for the layer deformation, whereas the angles at the 4-connected tetrahedron, i.e. more rigidly bound $T2$ site, are changing less. Therefore, it turns out that the “physical” alteration of the ionic radii between S and Se directly and largely affects the changes in the lattice geometry than the inverse “geometric” influence caused by polyhedral tiltings.

A family of Cs₂[(AnO₂)₂(TO₄)₃] (An = U, Np; T = S, Se, Cr, Mo) compounds:

Chemically-Induced Variations of Physical Properties

The group of cesium actinyl compounds Cs₂[(AnO₂)₂(TO₄)₃] (where An = U, Np; T = S, Se, Cr, Mo) is a rare example family of structures that maintains very similar structural units despite substitutions of the oxyanions contained therein (Ross and Evans, 1960; Krivovichev et al., 2002b; Siidra et al., 2013; Gurzhiy et al., 2017b, 2020; Langer et al., 2018; Korniyakov et al., 2019). Structural studies of the family of Cs₂[(UO₂)₂(TO₄)₃] (T = S, Se, Cr, Mo) compounds (Table 3.7) have occurred over more than half a century. The first crystal structure was reported for the uranyl sulfate compound (Ross and Evans, 1960). The synthesis and unit cell parameters were published by Serezhkin et al. for the Mo-bearing compound (Serezhkin et al., 1987), although the reported data had an inconsistent space group assignment and the crystal structure of this phase was reported later (Krivovichev et al., 2002b). The crystal structure of the chromate member was described in (Siidra et al., 2013). Recently, structural information was reported for the cesium uranyl selenite member and a series of mixed sulfate-selenate compounds (Gurzhiy et al., 2017b). The most recent crystallographic data were obtained for sulfate, selenate and mixed sulfate-selenate Np(VI)-bearing compounds (Langer et al., 2018; Korniyakov et al., 2019).

Table 3.7. Crystallographic data and refinement parameters for Cs₂[(AnO₂)₂(TO₄)₃] (An = U, Np; T = S, Se, Cr, Mo) compounds.

Chemical formula	Sp. Gr.	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	R_1 ($ F_o \geq 4\sigma F$)	T , °C	ICSD
Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃] (75)	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	9.6165(8)	8.1055(9)	749.57(15)	0.014	-123	432238 [1]
Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃] (83)	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	9.8560(16)	8.1587(14)	792.5(3)	0.020	-123	432446 [1]
Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (CrO ₄) ₃]	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	9.9572(4)	8.0213(4)	795.28(6)	0.023	23	425785 [2]
Cs ₂ [(UO ₂) ₂ (MoO ₄) ₃]	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>	10.1367(8)	16.2831(17)	1673.1(3)	0.026	23	280800 [3]
Cs ₂ [(NpO ₂) ₂ (SO ₄) ₃] (85)	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	9.5737(3)	8.0824(4)	740.79(6)	0.016	-123	434353 [4]
Cs ₂ [(NpO ₂) ₂ (SeO ₄) _{0.18} (SO ₄) _{2.82}] (86)	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	9.6220(6)	8.0897(7)	748.97(11)	0.015	-123	434359 [4]
Cs ₂ [(NpO ₂) ₂ (SeO ₄) _{0.55} (SO ₄) _{2.45}] (87)	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	9.6272(18)	8.0970(15)	750.5(3)	0.018	-123	434365 [4]
Cs ₂ [(NpO ₂) ₂ (SeO ₄) _{1.19} (SO ₄) _{1.81}] (88)	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	9.6604(13)	8.1046(11)	756.3(2)	0.014	-123	434372 [4]
Cs ₂ [(NpO ₂) ₂ (SeO ₄) ₃] (89)	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	9.817(3)	8.111(3)	781.8(6)	0.034	-123	434379 [4]

[1] – Gurzhiy et al., 2017b; [2] – Siidra et al., 2013; [3] – Krivovichev et al., 2002b; [4] – Korniyakov et al., 2019.

The large selection of isotypic structures with [(AnO₂)₂(TO₄)₃]²⁻ layers provides an opportunity to analyze the influence of the high valence cations on the sheet geometries. To describe the corrugation of the [(AnO₂)₂(TO₄)₃]²⁻ layers, the thickness and volume of layers were

estimated. The layer thickness (H_{layer}) was measured as the distance between planes plotted through the highest and lowest (according to the atomic coordinates) oxygen atoms within the layer. The volume of the layer (V_{layer}) was calculated by multiplying H_{layer} by the squared a unit cell parameter (Table 3.8). The volume of the U-bearing layers increases with the $(\text{TO}_4)^{2-}$ tetrahedral volume from 507.7 to 564.1 Å³ for the structures with $(\text{SO}_4)^{2-}$ and $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tetrahedra, respectively. On the other hand, H_{layer} values are not significantly correlated with the variation of the volumes of the tetrahedra. The V_{layer} values are more sensitive to the variation of the unit cell parameters, as demonstrated by the increase from 9.6165(8) Å to 10.1367(8) Å for the sulfate and the molybdate compounds, respectively. Note that substitution of Ur by Npt results in a slight increase of the layer thickness and volume of the respective sulfate and selenate compounds.

It is of interest that the rates of Se-to-S substitution in the the structures of mixed cesium neptunyl sulfate-selenates much slower than in U-bearing system: $\epsilon_{\text{cryst}} = 0.014\epsilon_{\text{sol}}^2 - 0.43\epsilon_{\text{sol}} + 3.5$ (Fig. 3.14; Korniyakov et al., 2019). The occupancy of the 3-connected $T1$ site by Se atoms obeys the second-degree polynomial correlation with $R^2 = 0.99$, unlike the recently reported family of uranyl compounds where direct linear dependence was observed (Gurzhiy et al., 2017b). Substitution of the larger U^{6+} by Np^{6+} cations leads to a decrease of the $A_n = \text{O}_{A_n}$ bond lengths accompanied by a decrease of the average $\langle \text{Cs1-O} \rangle$ bond length from 3.313 Å to 3.218 Å, and the average $\langle \text{Cs2-O} \rangle$ bond length from 3.487 Å to 3.302 Å for U and Np selenates, respectively. Hence, the influence of the Cs^+ cations upon the conformation of the $[(An\text{O}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ layers increases with Se content. The excess of internal tension induced by the incorporation of the smaller actinide cation likely regulates a low rate of S substitution by Se in the structures due to the increasing volume of the tetrahedra from 1.65 Å³ to 2.16 Å³ for $(\text{SO}_4)^{2-}$ and $(\text{SeO}_4)^{2-}$, respectively. It is noteworthy that the O3 and O5 atoms of the $(T1\text{O}_4)^{2-}$ tetrahedron in the structure of pure neptunyl sulfate (**85**) are disordered, which can be explained by the increased influence of Cs^+ ions. The same situation is observed for the $T2$ site as for the $T1$ site, but the influence of the excess of internal tension is much higher due to the $T2$ tetrahedron being 4-connected to four adjacent neptunyl polyhedra. When the Se amount at the $T2$ site reaches 100%, all the O atoms of the $(\text{Se}_2\text{O}_4)^{2-}$ become disordered. Throughout the **86–88** range of compounds, the $T2$ site is much less occupied by Se than its amount in solution. The occupancy of the $T2$ site can approximately be described by the second-degree polynomial function: $O_T = 0.0002\epsilon_{\text{sol}}^2 - 0.0119\epsilon_{\text{sol}} + 1.474$ (Korniyakov et al., 2019). Strongly uneven Se-for-S substitution rate is also observed, as in U-bearing system (Gurzhiy et al., 2017b). The tendency of $\text{Np-O}_{\text{br}}-T$

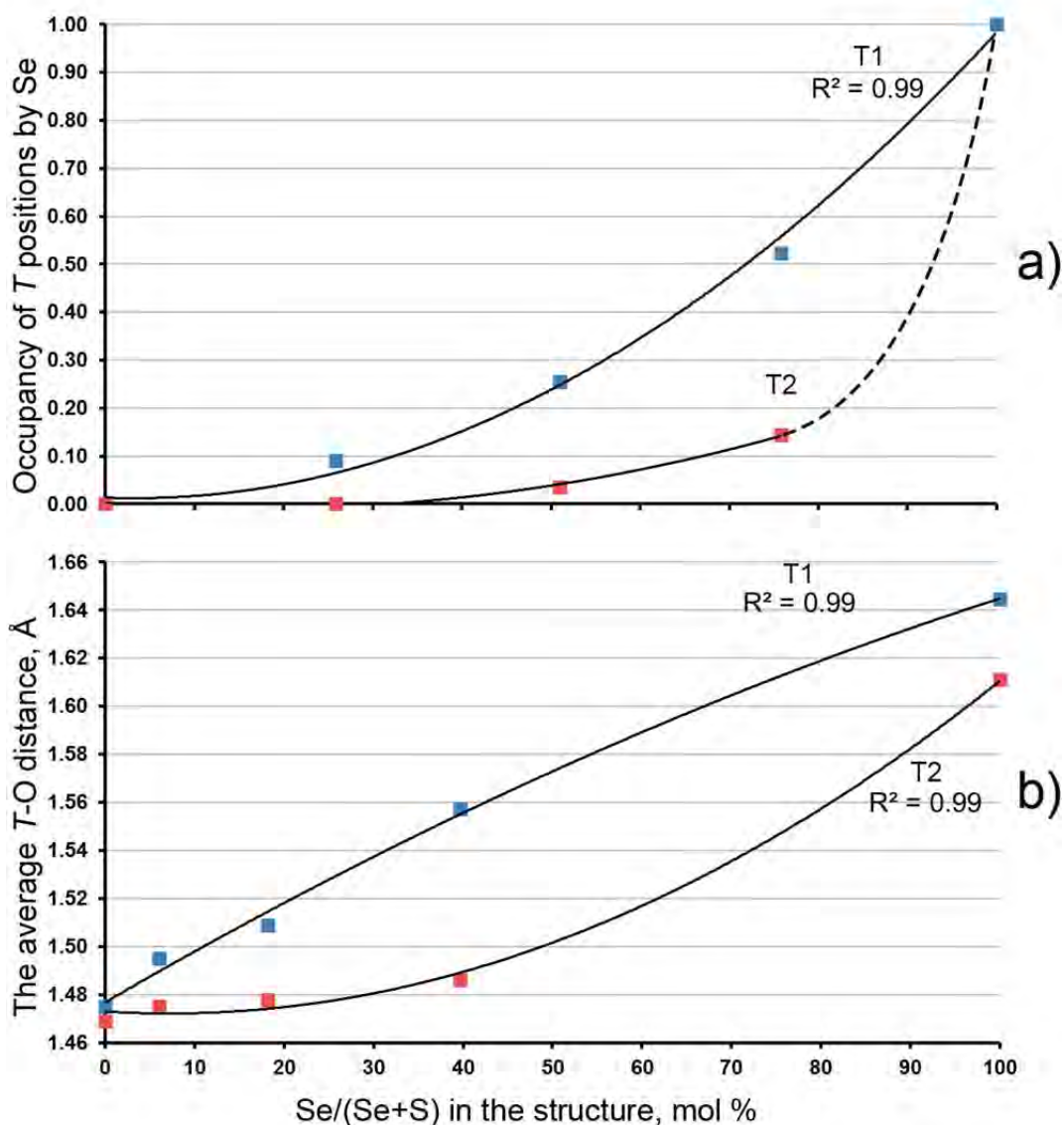


Figure 3.14. Occupancy of the T^{6+} positions by Se atoms (p.f.u.) in the structures of **85** – **89**; (a) variation of the average T^{6+} –O distances with the increase of Se in the structures; (b) Linear and polynomial trends are shown with the correlation coefficients. See text for details.

angles variation is similar to that observed for the isotopic uranyl compounds (Gurzhiy et al., 2017b), although with smaller gradient (Fig. 3.15).

Another important feature of the compounds under study as the tetrahedral cations change is the deviation of the An -O- T angles, which are one of the most important characteristics of the flexibility of actinyl layered structural units, as the linkage of the adjacent coordination polyhedra through common bridging vertices is comparable to a ball-in-socket joint (Gurzhiy et al., 2015a, 2017b, 2020; Korniyakov et al., 2019). Lower An -O_{br}- T angles correspond to the direction of higher layer corrugation and the higher An -O_{br}- T angle values correspond to the flatter zones in the sheet. The increase of the a unit cell parameter (extension of the structure)

caused by the increase of the tetrahedral volume is accompanied by flattening of the layers, and hence by the increase of the $An-O_{br}-T$ angles.

It was recently shown in (Gurzhiy et al., 2017b; Korniyakov et al., 2019) that Se-for-S substitution results in the decrease of all U-O-T (Table 3.8) angles at the bridging O atoms within this family of compounds, which corresponds to an increase of the layer corrugation degree. In comparison to the pure selenate phase, U1-O4-T2 and U1-O6-T1 angles in the structure of the Cr-bearing compounds have larger values (138.7 and 140.2° vs. 142 and 143.8°, respectively), whereas the third U1-O3-T1 angle remains constant (131.8° vs. 131.7° for Se and Cr, respectively). Layered complexes in the structure of uranyl molybdates are more flexible. There are more non-equivalent U-O-T joints due to the lower symmetry of the compound; as such, there are two 4-connected tetrahedral sites (T2 and T3) instead of the single T2 site in the structures of the other compounds. The angles at the bridged O atoms in the structure of the uranyl molybdate range from 126.8 to 151.4°.

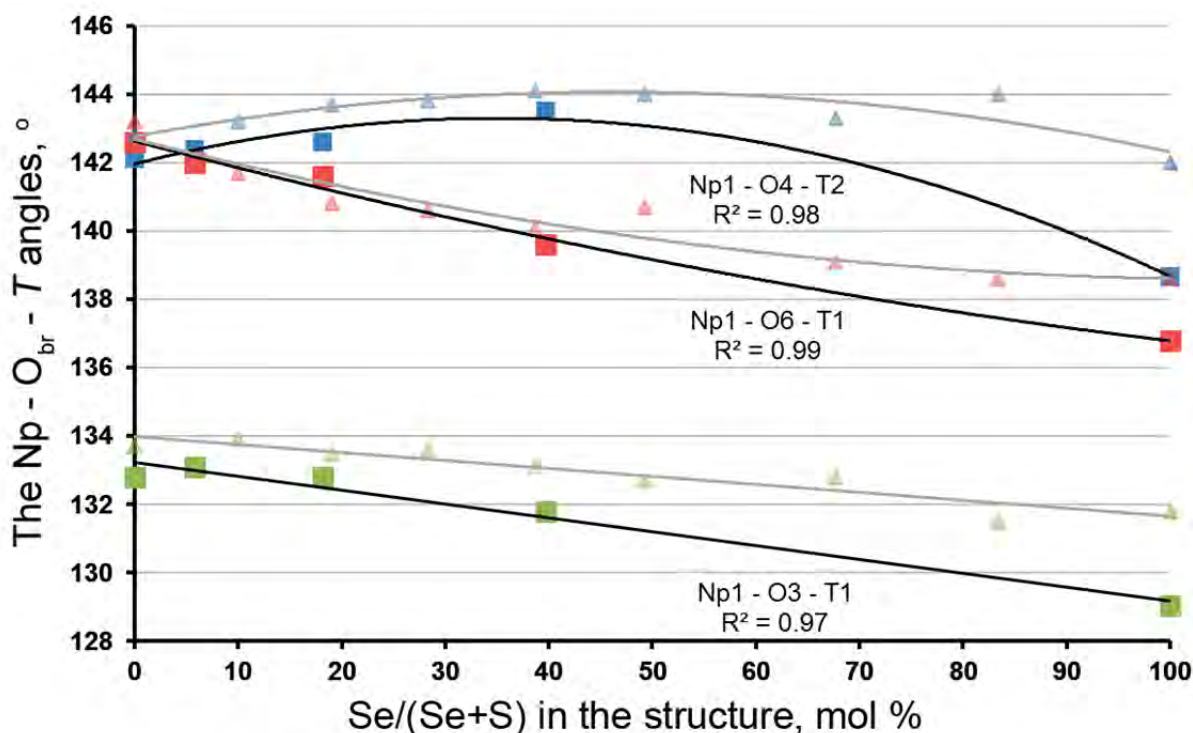


Figure 3.15. Variations of the $Np - O_{br} - T$ angles with the increase of Se in the crystal structures of **85 – 89** (Gurzhiy et al., 2020a) in comparison with the $U - O_{br} - T$ angles (Gurzhiy et al., 2017b). Legend: Squares = Np compounds, shaded triangles = U compounds.

The range of $An-T-An$ and $T-An-T$ angles within the layer (Table 3.8) provides additional insight into the deformation of the layers. The average U1-T1-U1 angle gradually increases from 95.17 to 100.13° with the increase of the tetrahedral volume, whereas the U1-T2-U1 angle

Table 3.8. Selected geometrical parameters of the crystal structures of $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}; \text{T} = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$) compounds.

Parameters were calculated using respective cif files; see Table 3.7 for details.

	U1-O3-T1, °	U1-O4-T2, °	U1-O6-T1, °	U1-T1-U1, °	$V_{\text{layer}}, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$\langle \text{Cs1-O} \rangle, \text{Å}$	Coord. No. Cs1
Mo	126.8(4)	151.4(5) / 135.2(4)	140.1(4) / 131.1(4)	103.02(2) / 100.19(2) / 97.19(2)	564.11	10.1367(8)	3.27	8
Cr	131.7(3)	143.8(3)	140.2(3)	99.41(4) / 98.25(3)	525.47	9.9572(4)	3.31	10
Se	131.8(6)	142.0(6)	138.7(5)	97.63(4) / 96.04(3)	514.85	9.8560(16)	3.29	10
S	133.7(3)	142.8(3)	143.2(4)	96.30(6) / 94.04(4)	507.69	9.6165(8)	3.26	10
	U1-T2-U1, °	T1-U1-T1, °	T1-U1-T2, °	T2-U1-T2, °	$H_{\text{layer}}, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\langle \text{Cs2-O} \rangle, \text{Å}$	Coord. No. Cs1
Mo	138.72(1) / 136.62(1)	117.79(2) / 123.19(2)	137.48(1) / 141.53(2)	132.61(1)	5.49	16.2831(17)	3.31	8
Cr	139.68(1)	122.35(3)	141.64(2)	133.63(1)	5.30	8.0213(4)	3.38	8
Se	142.24(2)	123.98(3)	143.24(2)	135.59(2)	5.51	8.1587(14)	3.33	8
S	144.47(1)	126.36(4)	144.94(3)	136.56(1)	5.49	8.1055(9)	3.41	8
	Np1-O3-T1, °	Np1-O4-T2, °	Np1-O6-T1, °	Np1-T1-Np1, °	$V_{\text{layer}}, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$\langle \text{Cs1-O} \rangle, \text{Å}$	Coord. No. Cs1
Se	136.8(10)	138.65(15)*	129.05(15)*	97.74(4) / 96.20(4)	527.16	9.817(3)	3.27	10
S	132.8(3)	142.1(3)	142.6(4)	96.10(4) / 93.86(4)	505.22	9.5737(3)	3.24	10
	Np1-T2-Np1, °	T1-Np1-T1, °	T1-Np1-T2, °	T2-Np1-T2, °	$H_{\text{layer}}, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\langle \text{Cs2-O} \rangle, \text{Å}$	Coord. No. Cs1
Se	142.01(1)	123.74(5)	143.07(3)	135.47(2)	5.47	8.111(3)	3.37	8
S	144.29(1)	126.27(4)	145.02(3)	136.42(1)	5.51	8.0824(4)	3.39	8

* - averaged value for two crystallographically disordered O sites (O3A, O3B and O4A, O4B, respectively).

decreases from 144.47° to 137.67° for layers with $(\text{SO}_4)^{2-}$ and $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tetrahedra, respectively. All of the T - U - T angles gradually decrease with the increase of the tetrahedral volumes in the series $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Mo}$.

Changes in the coordination sphere of the Cs^+ cations may be important in influencing the geometries of the sheets. Substitution of smaller $(\text{SO}_4)^{2-}$ tetrahedra by the larger $(\text{SeO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$ and $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tetrahedra correlates with changes of the geometry of the $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ layers that result in slight relative displacement of the layers, which in turn increase the average $\langle \text{Cs-O} \rangle$ bond lengths in the order of $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Cr}$, and with a sudden decrease of these values for the Mo-bearing compound. Moreover, the coordination number for the Cs1 cation is eight in the structure of uranyl molybdate, but 10 in the other compounds (Table 3.8).

The fluorescence emission spectra of pure uranyl sulfate (**75**), uranyl nitrate hexahydrate (Fig. 3.16) have six emission bands at 470, 490, 510, 530, 560 and 585 nm, corresponding to the electronic transitions $S_{11} \rightarrow S_{00}$ and $S_{10} \rightarrow S_{0v}$ ($v = 0-4$) of the uranyl ion (Gurzhiy et al., 2020a). The emission spectra for uranyl selenate (**83**), and uranyl chromate phases are nearly identical to the spectra of **75**, and thus omitted from the Figure 3.16 for clarity. It is interesting that the same set of bands is observed for the uranyl molybdate compound, but yellow-shifted by approximately 10-15 nm (well distinguished bands are at 500, 520, 545 and 570 nm).

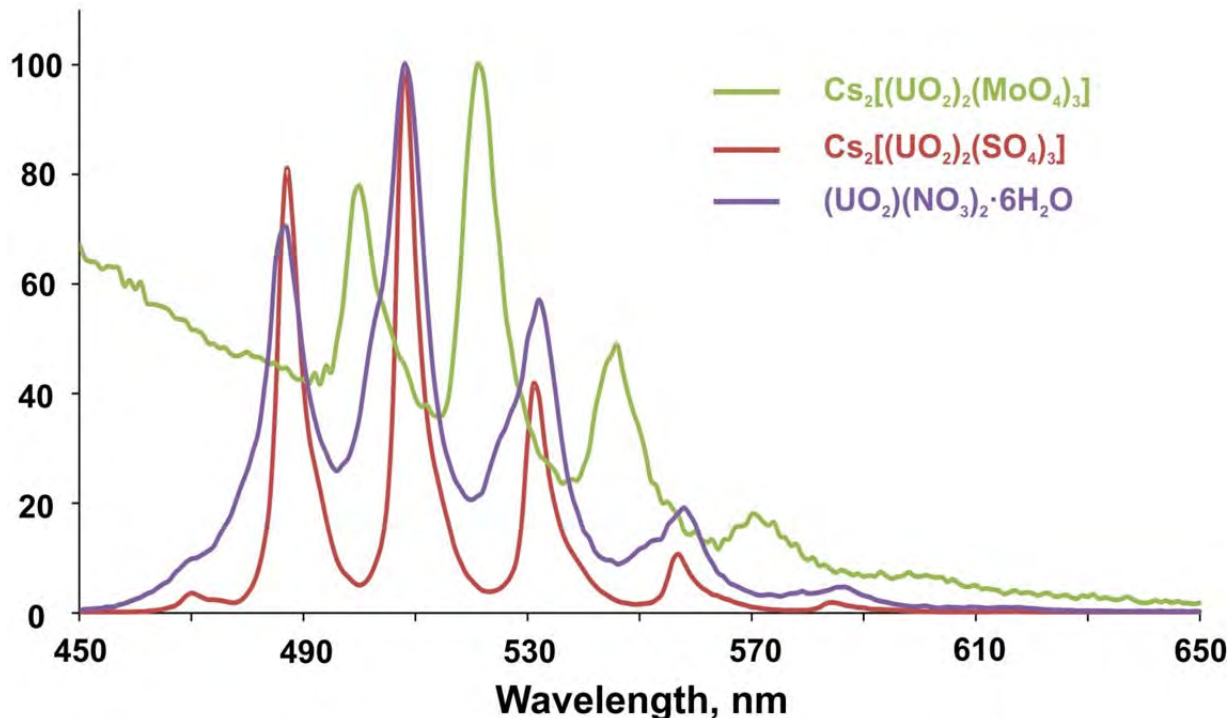


Figure 3.16. Emission spectra (365 nm) for U-bearing compounds.

According to thermal behavior theory (Filatov, 1990, 2011; Hazen and Downs, 2001), the maximal thermal expansion is expected along the direction of the weakest bonding, and this is

confirmed for $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ (where $T = \text{S, Se}$) compounds, which have a layered structural motif. The thermal behaviors of **75** and **83** are essentially anisotropic with the lowest values of the main thermal expansion coefficients (TEC; Table 3.9) within the layers and with maximal expansion observed in the direction perpendicular to the layers (Fig. 3.17). It is noted that the values of TEC for the crystal structures of **75** and **83** within the layers are almost equal, whereas TECs in the direction normal to the layers are slightly higher for the selenate compound **83**.

Table 3.9. The main coefficients of the thermal expansion α_{ii} ($i=1-3$) of the structures of $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ ($\text{An} = \text{U, Np}$; $T = \text{S, Se, Cr, Mo}$) compounds.

Compound	Temp., °C	α_{11}	α_{33}
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$	23	14.9	34.6
	100	14.8	34.5
	200	14.8	34.4
	300	14.8	34.2
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$	23	14.1	39.0
	100	14.1	38.9
	200	14.1	38.8
	300	14.1	38.6
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3]$ [1]	23	19.0	35.8
	100	18.9	35.7
	200	18.9	35.6
	300	18.9	35.4
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ [2]	23	13.0	3.0
	100	13.0	3.0
	200	13.0	3.0
	300	13.0	3.0
$\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ [3]	23	23.1	22.8
	100	23.0	22.8
	200	23.0	22.8
	300	22.9	22.6
$\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ [3]	23	29.2	35.7
	100	29.2	35.6
	200	29.1	35.5
	300	29.0	35.4

α – coefficient of thermal expansion [α_{11} , α_{22} , α_{33} – eigenvalues (main values); $\times 10^{-6}$, $^\circ\text{C}^{-1}$]. [1] – Siidra et al., 2013; [2] – Nazarchuk et al., 2004; [3] – Korniyakov et al., 2019.

Variation of the chemical composition of the family of $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ compounds (where $\text{An} = \text{U, Np}$ and $T = \text{S, Se, Cr, Mo}$) strongly affects the thermal behavior and stability of its members. Thus, the chromate appeared to be the less stable among the U-bearing compounds with its decomposition temperature ~ 425 °C (Siidra et al., 2013), while the most stable is the

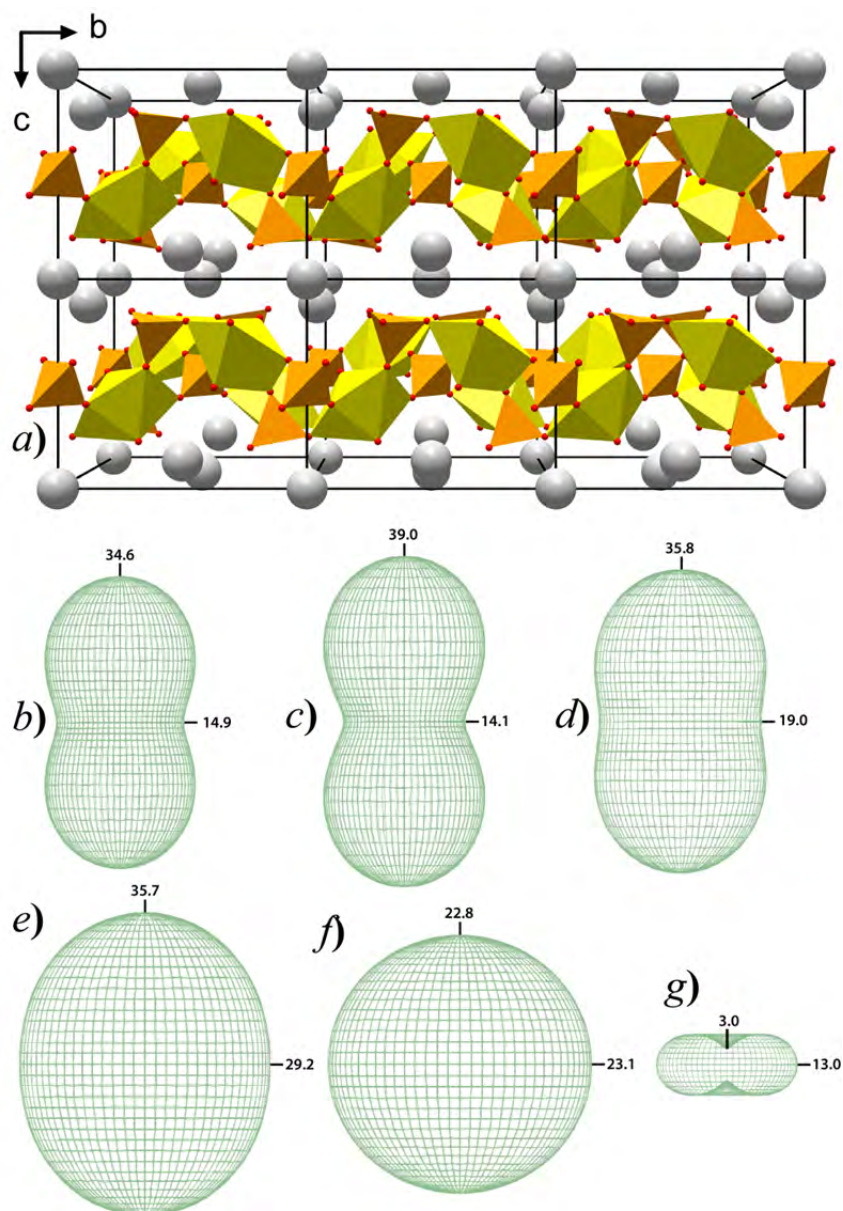


Figure 3.17. Crystal structure of $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ (where $\text{An} = \text{U}, \text{Np}$ and $T = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$) along $[100]$ (a) and the arrangement of figures of thermal expansion coefficients relative to the projection of the structure: uranyl sulfate (**75**) (b), uranyl selenate (**83**) (c), uranyl chromate (d), neptunyl selenate (**89**) (e), neptunyl sulfate (**85**) (f) and uranyl molybdate (g). The unit cell is shown for the cesium uranyl sulfate (compound **75**).

uranyl molybdate, for which the structure remains unchanged to ~ 700 °C (Nazarchuk et al., 2004). Hence, the decomposition temperatures are: Cr (425) \rightarrow Se (560) \rightarrow S (660) \rightarrow Mo (700). The thermal behavior of the cesium uranyl molybdate is remarkably different from the other U-bearing molybdate compound (Fig. 3.17). Its maximal thermal expansion is within the layers and is minimal in the direction perpendicular to the layers. Moreover, the values of TECs are 3-5 times lower in comparison to the other compounds in this group. The thermal behavior of

the cesium neptunyl selenate is similar to that of the uranyl selenate, sulfate and chromate compounds, although the difference between the minimal and maximal TECs is not as large. The thermal behavior of the cesium neptunyl sulfate is almost isotropic with slightly higher uranyl expansion within the layer than perpendicular to it, and this behavior is close to that of the uranyl molybdate.

Obviously, such diversity should be reflected in the geometrical aspects of the structures. Analysis of the primary or mediated geometrical parameters of the structures points to the highly important role of the Cs^+ cations. Thus, the compression of the coordination sphere in the case of the Cs1 sites in the structure of $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ strengthens the interlayered bonds, which in turn changes the thermal expansion character of the structure, and most likely causes the shifts in the luminescence spectra.

Uranyl Sulfate-Selenate compounds with Divalent Cations

Along the line of Se-for-S substitution in uranyl compounds studies M^{2+} cations ($M =$ Mg, Mn, Fe, Co, Ni and Zn) were chosen to investigate the formation of mixed phases. The mixture of uranyl nitrate hexahydrate (0.1 g, 0.2 mmol, $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vekton, 99%), magnesium oxide (0.023 g, 0.55 mmol, MgO, Vekton, 98%) or nickel nitrate hexahydrate (0.085 g, 0.29 mmol, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), or zinc nitrate hexahydrate (0.097 g, 0.33 mmol, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and deionized distilled water (2 ml, 110.2 mmol) had been taken unchanged for each synthetic experiment, while the amounts of selenic acid (40 wt. % in H_2O , Aldrich, 99.95%) and sulphuric acid (Aldrich, 98%) had been taken in different molar Se:S ratios according to the proportions reported in Table 3.10. Unit cell and refinement parameters for **90–114** are listed in Tables S3.3.

Table 3.10. Chemical Formulae and the Details of Synthesis of the compounds **90–114**.

Compound	Formula	$\text{H}_2\text{SeO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ in mL (in mmol)	Se/(Se + S), mol%	
			In solution	In structure
90	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0 : 0.30 (0 : 5.7)	0	0
91	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.87}(\text{SeO}_4)_{0.13}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.03 : 0.27 (0.6 : 5.2)	10.6	6.0
92	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.82}(\text{SeO}_4)_{0.18}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.05 : 0.25 (1.0 : 4.8)	17.6	9.0
93	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.68}(\text{SeO}_4)_{0.32}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.07 : 0.23 (1.4 : 4.4)	24.5	16.0
94	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.56}(\text{SeO}_4)_{0.44}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.12 : 0.18 (2.4 : 3.4)	41.6	22.0
95	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.40}(\text{SeO}_4)_{0.60}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.14 : 0.16 (2.9 : 3.0)	48.3	30.0
96	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.06}(\text{SeO}_4)_{0.94}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.20 : 0.10 (4.1 : 1.9)	68.1	47.0
97	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{0.84}(\text{SeO}_4)_{1.16}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.22 : 0.08 (4.5 : 1.5)	74.6	58.0
98	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{0.71}(\text{SeO}_4)_{1.29}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.24 : 0.06 (4.9 : 1.1)	81.0	64.5
99	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{0.44}(\text{SeO}_4)_{1.56}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.27 : 0.03 (5.5 : 0.6)	90.6	78.0
100	$\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.30 : 0 (6.1 : 0)	100	100
101	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0:0.2 (0:3.8)	0	0
102	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.86}(\text{SeO}_4)_{0.14}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.02:0.18 (0.4:3.4)	10.6	7
103	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.65}(\text{SeO}_4)_{0.35}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.05:0.15 (1.0:2.86)	26.3	16.5
104	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.38}(\text{SeO}_4)_{0.62}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.08:0.12 (1.6:2.3)	41.6	30.5
105	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{1.21}(\text{SeO}_4)_{0.79}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.1:0.1 (2.0:1.9)	51.6	39.5
106	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{0.96}(\text{SeO}_4)_{1.04}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.12:0.08 (2.4:1.5)	61.6	51.5
107	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{0.78}(\text{SeO}_4)_{1.22}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.135:0.065 (2.7:1.2)	68.9	61
108	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{0.61}(\text{SeO}_4)_{1.39}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.15:0.05 (3.0:0.9)	76.2	69.5
109	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{0.43}(\text{SeO}_4)_{1.57}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.165:0.035 (3.4:0.7)	83.4	78
110	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_{0.22}(\text{SeO}_4)_{1.78}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.18:0.02 (3.7:0.4)	90.6	89
111	$\text{Ni}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0.2:0 (4.1:0)	100	100
112	$\text{Zn}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0:0.2 (0:3.8)	0	0
113	$\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0:0.2 (0:3.8)	0	0
114	$\text{Mn}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$	0:0.2 (0:3.8)	0	0

After 1-2 days numerous yellowish-green twinned aggregates form in the Mg-bearing solutions (**90–100**) as well as laminar single crystals of the size (up to 0.2 mm) and quality suitable for the structure analysis (Gurzhiy et al., 2019b). It should be noted, that the shape of crystals changes from rectangular plates to isometric and prismatic crystals with the increase of Se content in the solution (Fig. 3.18). Pure sulfate phase was first reported in (Serezhkin and Serezhkina, 1978), but its crystal structure was not solved and incorrect unit-cell parameters and space group was proposed. Although the pure selenate phase **100** was reported previously as $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (Krivovichev and Kahlenberg, 2005b), we re-investigated its crystal structure for the completeness of the study. It should be noted that after 2-3 months of storage, the recrystallization processes have been detected in the experiments of **92** and **97**, where the crystals of **93–96** type were found.

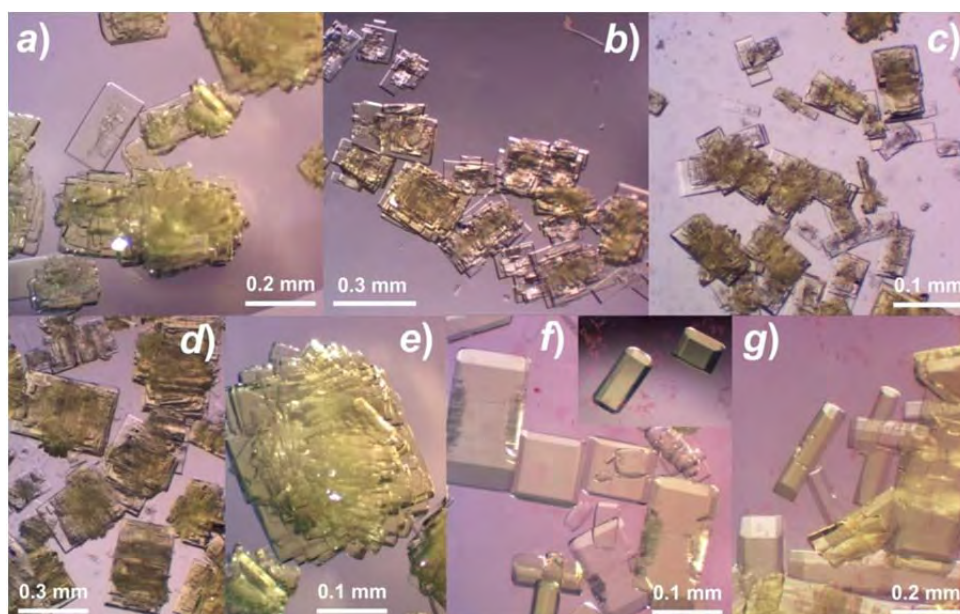


Figure 3.18. Crystals formed in **90–100** experiments: rectangular plates and twinned aggregates formed in S-dominant systems (**90**: a; **92**: b, c); aggregates of twinned crystals formed in **95** (d); thickening of the plates and aggregates in Se-dominant system **99** (e); and prismatic crystals formed in the pure Se experiment **100** (f, g).

The crystallization of Ni-bearing phases (**101–111**) started in 1-2 days, and single crystals large enough for further investigations appeared in solutions no later than in one week (Korniyakov et al., 2021). The Ni-bearing phases grow as yellowish-green twinned aggregates as well as well-shaped laminar single crystals suitable for the single-crystal structure analysis. It should be noted that the amount of twinned aggregates gradually decreases with the increase of Se amount in the solution (Fig. 3.19).

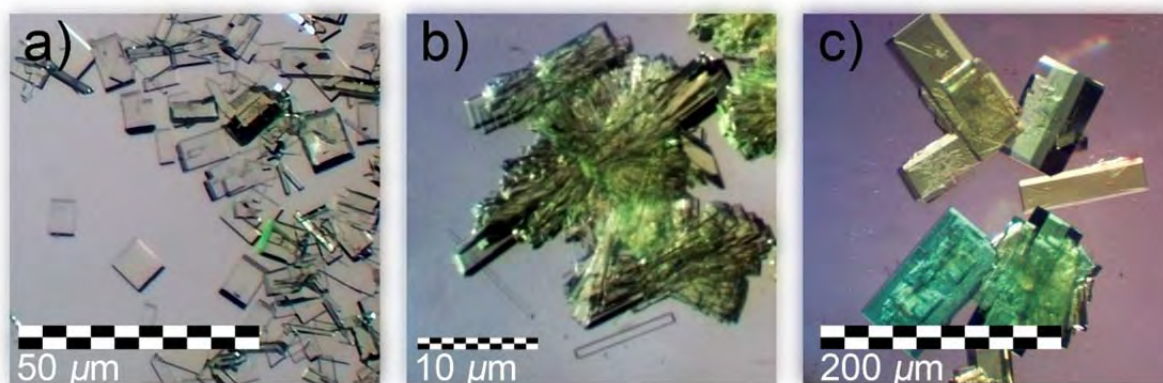


Figure 3.19. Crystals formed in **101** (a), **104** (b) and **111** (c) experiments.

Numerous attempts were made to synthesize the crystalline materials of the $M[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($T = \text{S}, \text{Se}$) family containing other transition metals ($M = \text{Co}^{2+}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+}) following the same synthetic procedure. Despite the usage of different synthesis conditions, including the variations of the temperature ranges of $+8 - +55$ °C, pressure (synthesis in autoclave), evaporation rate, and even replacement of initial M -nitrate reagents by M -oxides, the only Zn-bearing uranyl sulfate (**112**) was synthesized. Crystallization of **112** started in 3-4 weeks. Addition of any quantities of selenic acid to the Zn-bearing synthetic experiments blocks the crystal growth: most of these solutions remained liquid for nearly 6 months, while several were thickened to nearly a tar state with no traces of crystalline material.

The crystal structures of Co- (Alekseev et al., 2005) and Mn-bearing (Tabachenko et al., 1979) uranyl sulfates have been reported previously. While the structure of the Mn compound is adequate though with no H atoms localized, the structure model of the Co compound was rather doubtful. It was refined in a twice smaller unit cell and the orthorhombic space group, the combination of which were unexpected according to our recent observations (Gurzhiy et al., 2019b). Thus, we carried out additional experiments following another protocol. The crystals of $\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (**113**) and $\text{Mn}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (**114**) have been obtained by evaporation at room temperature of 2 ml aqueous solutions of $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g, 0.2 mmol) and $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.081 g, 0.29 mmol) or $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.079 g, 0.33 mmol). Single crystals were formed in 1-2 days.

The original crystal structure of compound **113** was first reported in (Alekseev et al., 2005) as refined in the $Pmc2_1$ space group with the a unit cell parameter equal to *ca.* 6.4 Å, which contradicts the existing data on other orthorhombic members of the $M[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ family with the $Pmn2_1$ space group and the doubled a unit cell parameter of *ca.* 12.8 Å. Alekseev et al. (2005) refined the structure of $\text{Co}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ in a “single” unit cell with superposition of sulfate tetrahedra,

which non-shared vertices oriented *up* and *down* relative to the equatorial planes of U-centered pentagonal bipyramids. This overlay was presented as structural disorder, which, in fact, can be completely eliminated by doubling the *a* unit cell parameter, and with keeping common *Pmn*2₁ symmetry. Reflections that double the unit cell of this phase are rather weak and can be overlooked in a low-intensity data set (Korniyakov et al., 2021), resulting in the misunderstanding of structure symmetry.

The crystal structures of **90–114** contain one symmetrically independent U atom each with two short $U^{6+} \equiv O^{2-}$ bonds forming approximately linear UO_2^{2+} uranyl ion (*Ur*). The coordination sphere of *Ur* is complemented by four oxygen atoms belonging to the $(SO_4)^{2-}$ and/or $(SeO_4)^{2-}$ tetrahedra and one H₂O molecule, arranged in the equatorial plane and forming the $UrO_4(H_2O)$ pentagonal bipyramid. There are two symmetrically non-equivalent T^{6+} ($T = S, Se$) sites, which are tetrahedrally coordinated by four oxygen atoms each. Note that the *T*–O bond lengths are gradually increasing with the increase of the Se substitution. The $(T1O_4)^{2-}$ tetrahedra are two-connected, sharing two vertices with two adjacent *Ur*-bipyramids, while two unshared O atoms serve as weakly bonded acceptors of H-bonds from H₂O molecules. The $(T2O_4)^{2-}$ tetrahedra are four-connected, sharing two vertices with two adjacent *Ur*-bipyramids, and two remaining vertices are shared with M^{2+} -centered polyhedra.

The main building unit in the structures of **90–114** is the $[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ chain (Fig. 3.20) formed by the linkage of the *Ur* bipyramids and (TO_4) tetrahedra *via* common O atoms. The *Ur*-tetrahedral chains are passing along the [001] direction within the orthorhombic structures with the equatorial planes of the *Ur* bipyramids arranged approximately parallel to the (100) plane. The similar chains in the monoclinic structures are extended along [010] with the equatorial planes of *Ur* bipyramids parallel to the (001) plane.

The H-bonding network between the H₂O molecules located in the equatorial planes of the *Ur* bipyramids and the O atoms of the (TO_4) tetrahedra from the adjacent chain results in the formation of pseudo-layered complexes coplanar with the equatorial planes of the $UrO_4(H_2O)$ bipyramids. The formation of the 3D structure occurs due to the linkage to U-bearing pseudo-layers *via* M^{2+} -centered octahedral complexes arranged in the interlayer space through the common O atoms. The M^{2+} cations occupy centers of the $[M^{2+}O_2(H_2O)_4]^{2-}$ octahedra, where two O atoms are arranged at the *trans*-apical vertices shared with the $(T2O_4)$ tetrahedra of the upper and lower U-bearing chains, and all four equatorial vertices are occupied by the H₂O molecules, providing additional stabilization of the whole structure *via* H-bonding network. The topology of $[(UO_2)(TO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ chains (Fig. 3.20b) belongs to the *cc*1–1:2–1 type (Krivovichev, 2008), representing infinite chain of four-membered rings connected through the common black nodes.

This topology is one of the most common and simplest among uranyl compounds, and can be seen in a number of structures (Plášil et al., 2015a; Ginderow and Cesbron, 1983b; Mercier et al., 1985; Gurzhiy et al., 2015a, 2017a; etc.).

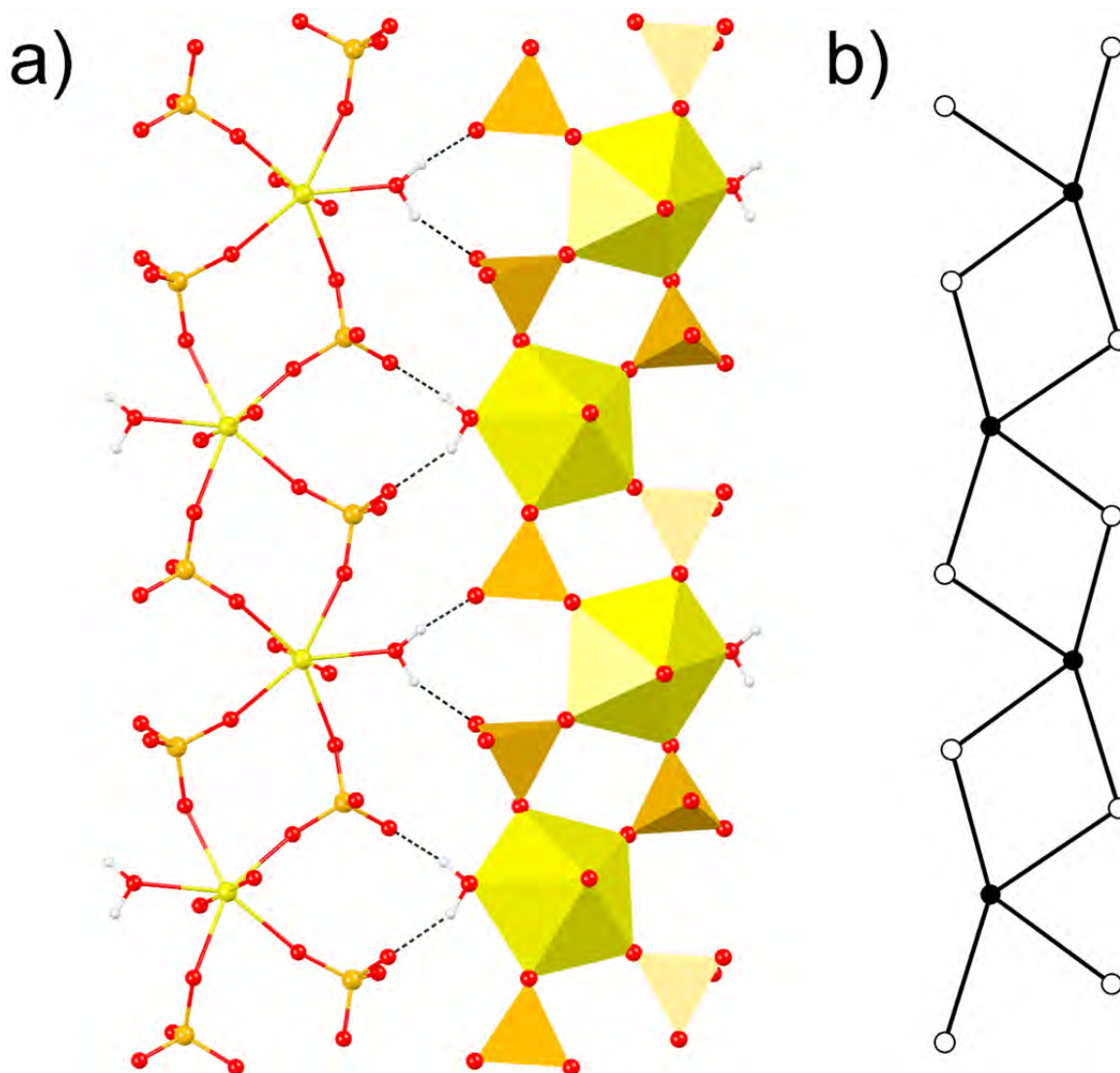


Figure 3.20. The arrangement of the $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ chains into pseudo-2D structure (a) and the topology of its interpolyhedral linkage (b). Legend: U polyhedra and U atoms = yellow, TO_4 polyhedra and T atoms = orange, O atoms = red, H-bonds = dashed black lines, black nodes = U atoms, white nodes = T atoms.

As it can be seen from Table 3.11, Se is primarily incorporated into the T1 site. The (T1O_4) tetrahedron shares no atoms with M^{2+} -centered octahedra and has its three oxygen atoms placed within the plane of the pseudo-sheet and the fourth O atom arranged either *up* or *down* relative to this plane (Fig. 3.21). In the structures that crystallize in $P2_1$ (**90–92**) and $Pmn2_1$ (**93–96**, **101–105**, **112** and **113**) space groups, the $(\text{T1O}_4)^{2-}$ tetrahedra from the adjacent layers have the same positions when viewed from the direction perpendicular to the sheet plane. In **90–92**,

tetrahedra with the same position have the same orientation of their non-shared corners (i.e., either ...-up-up-up... or ...-down-down-down-...), whereas arrangement in the structures of **93–96**, **101–105**, **112** and **113** is exactly on the opposite (i.e., ...up-down-up-down-...). In the structures of **97–100**, **106–110** and **114** the layers are shifted relative to each other by *ca. b/3*. Therefore, the increase of the Se content in the *T1* site induces first the rotation of the $(\text{TlO}_4)^{2-}$ tetrahedra in the adjacent layers and then the displacements of the layers relative to each other.

Table 3.11. Occupancy of the T^{6+} positions by Se atoms (p.f.u.) in the structures of **90–111**.

Compound	<i>T1</i>	<i>T2</i>	Se / (Se+S), mol %	
			in solution	in structure
90	0	0	0	0
91	0.12	0.01	10.6	6.0
92	0.16	0.02	17.6	9.0
93	0.27	0.05	24.5	16.0
94	0.40	0.04	41.6	22.0
95	0.57	0.03	48.3	30.0
96	0.79	0.15	68.1	47.0
97	0.85	0.31	74.6	58.0
98	0.87	0.42	81.0	64.5
99	0.95	0.61	90.6	78.0
100	1.00	1.00	100	100
101	0	0	0	0
102	0.14	0	10.6	7
103	0.33	0.03	26.3	16.5
104	0.48	0.13	41.6	30.5
105	0.61	0.18	51.6	39.5
106	0.71	0.32	61.6	51.5
107	0.78	0.44	68.9	61
108	0.86	0.53	76.2	69.5
109	0.87	0.69	83.4	78
110	0.97	0.81	90.6	89
111	1	1	100	100

Probably one of the most interesting aspects of these systems is the difference in structural architecture of **90–111** as a function of the Se:S ratio. There are three structure types based on the same U-bearing infinite chains and pseudo-layers linked through M^{2+} -centered polyhedra. The difference between the structure types is in the stacking sequence of the layers (Fig. 3.21a,c,d), which may be considered as polytypes (Guinier et al., 1984), though technically the phases have different compositions. The phenomenon of polytypism is well known and has been studied in details for clay minerals (Grathoff and Moore, 1996; Brindley, 1988), micas

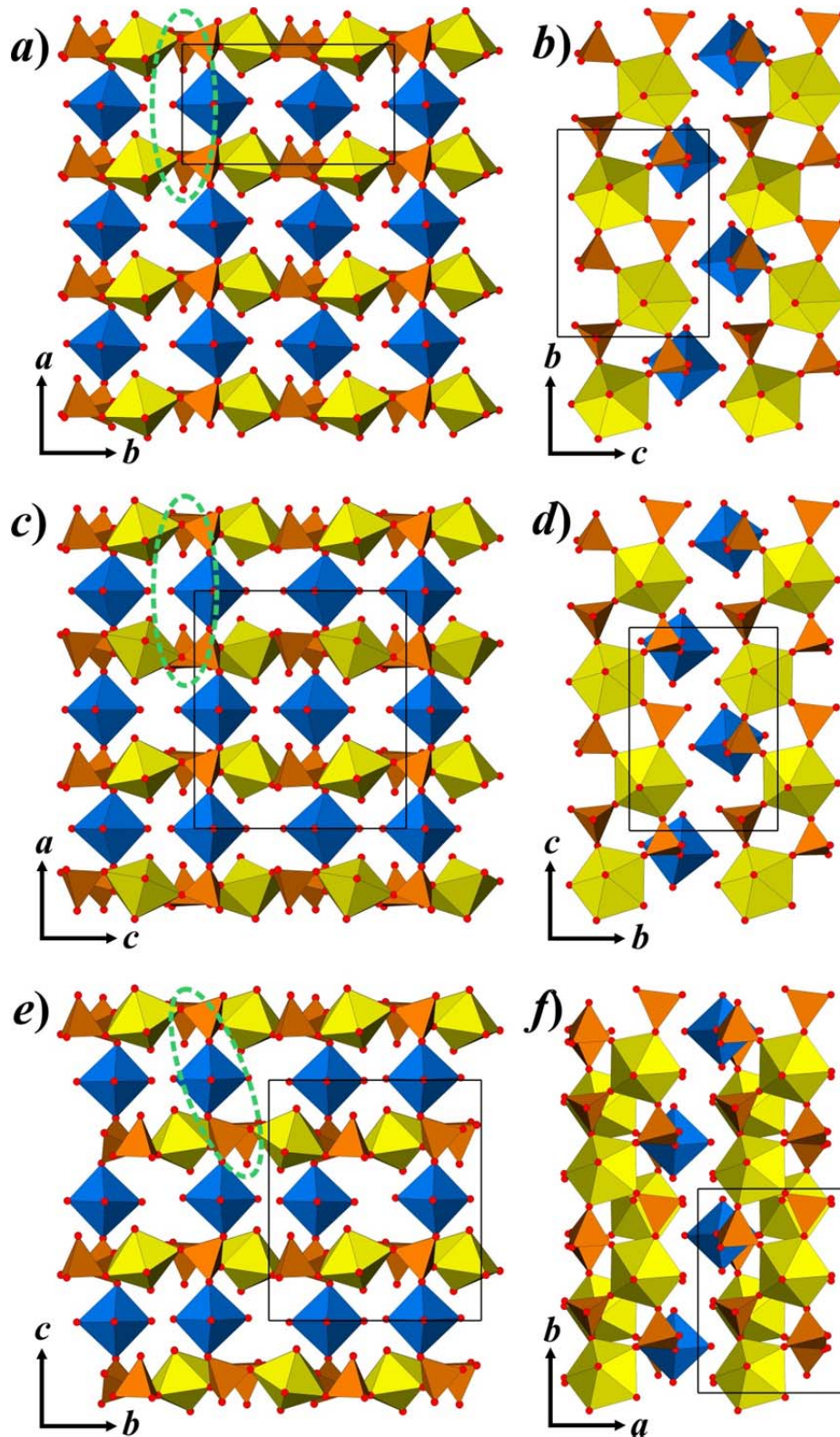


Figure 3.21. The crystal structures of compounds 90–92 (a, b), 93–96, 101–105, 112 and 113 (c, d) and 97–100, 106–110 and 114 (e, f). Legend: see Fig. 3.20; M^{2+} octahedra = blue; dashed green line = mutual arrangement of the TO_4 tetrahedra illustrating polytypism.

(Kotelnikova et al., 1973; Punin and Kotelnikova, 1983), layered double hydroxides (Bookin and Drits, 1993; Mills et al., 2012; Zhitova et al., 2018), silicon carbides (Bechstedt et al., 1997), *etc.* According to the existing nomenclature, the structures of **90–92** could be regarded as belonging to the *1M* polytype (single layered monoclinic structure with the $\cdots A-A-A \cdots$ sequence); the structures of **93–96**, **101–105**, **112** and **113** as belonging to the *2O* polytype (double layered orthorhombic structure with the $\cdots A-B-A-B \cdots$ sequence, where the B and A layers are rotated relative to each other by 180°); and the structures of **97–100**, **106–110** and **114** as belong to the *2M* polytype (double layered monoclinic structure with the $\cdots A-A'-A-A' \cdots$ sequence, where the A and A' layers are shifted relative to each other by *ca. b/3*).

The refinement of the T^{6+} sites occupancies in the structures of **90–111** verifies the selectivity of the Se-for-S substitution (Table 3.11; Figs. S3.1, S3.2). In the structures of **90–111**, there are two *T* sites with different next-neighbour local coordination: one is 2-connected (*T1*, having two oxygen atoms common with adjacent *Ur* bipyramids) and one is 4-connected (*T2*, having two oxygen atoms common with adjacent *Ur* bipyramids and another two oxygen atoms shared with the M^{2+} -centered octahedra). The occupancy (O_T) of the 2-connected *T1* site is nearly directly dependent on the amount of S^{6+} and Se^{6+} atoms in the solution (Table 3.11; Figs. S3.1a, S3.2a). The dependence is very close to linear ($R^2 = 0.98$), but is slightly better defined by the 2nd-degree polynomial function. Another dependence is found for the *T2* site (Figs. S3.1a, S3.2a), which is more constrained, being 4-connected with adjacent two U and two Mg polyhedra. This makes Se incorporation into the *T2* site less easy. Throughout the **91–99** and **102–110** intervals, Se much less accommodates the *T2* site than its content in the solution. The occupancy of the *T2* site could be approximated by the exponential function (Figs. S3.1, S3.2).

It is seen from the correlation graph of the Se:S ratio in the mother solution *vs.* the Se:S ratio in the crystalline phase within Mg-bearing system (**90–100**) that two regions of essentially uneven dependencies between the chemical composition of crystalline phases and solutions separated by the transitional region, where the distribution is almost equal (Fig. 3.22). It should be also noted that, for the K- and Cs-bearing systems (Gurzhiy et al., 2016b, 2017b), changes in structural architecture or some discontinuity of the unit-cell parameters dependence to the variation of Se/S content in the solution were observed at around 60 and 67%, respectively. It can be seen from Figure 3.22, there is a phase transition range between 68 and 74%, which again points to the importance of the above mentioned interval.

Unlike the Mg-bearing mixed uranyl sulfate-selenates (Gurzhiy et al., 2019b) that crystallize in three various structure types, the Ni-bearing uranyl sulfate-selenates crystallize in two space groups, $Pmn2_1$ and $P2_1/c$, depending upon the Se amount (Fig. 3.23). Comparison of

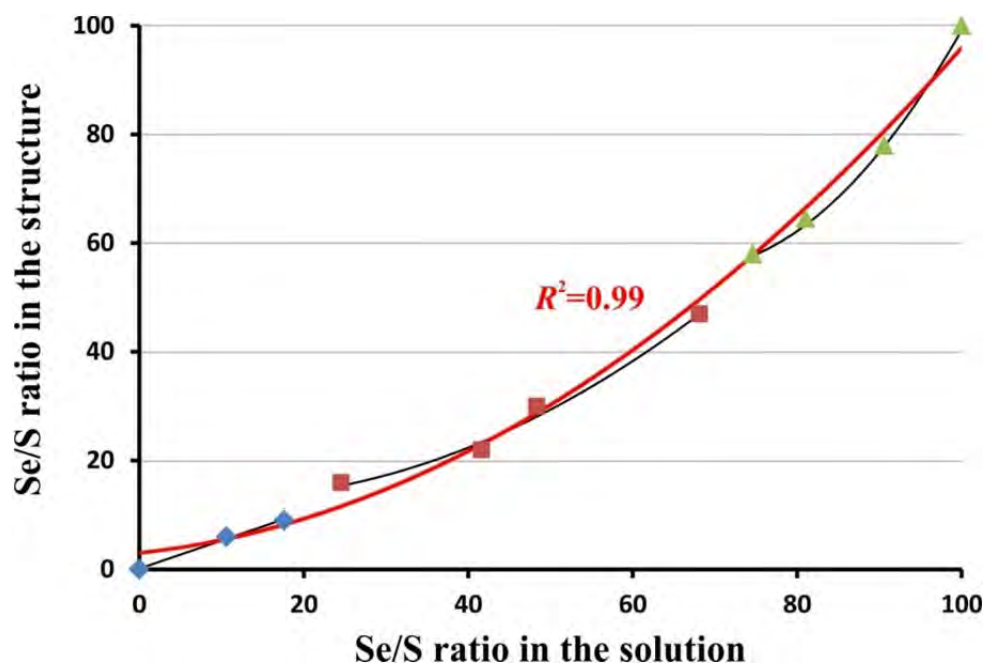


Figure 3.22. Correlation plot of the Se:S ratio in the mother solution and in the resulted crystal structures for the compounds **90–100**. Legend: following from left to right; blue rhombs = compounds **90–92**, dark red squares = compounds **93–96**, green triangles = compounds **97–100**; black lines = trends for each group of compounds, red line = overall polynomial trend, correlation coefficients for each dataset are equal 0.99.

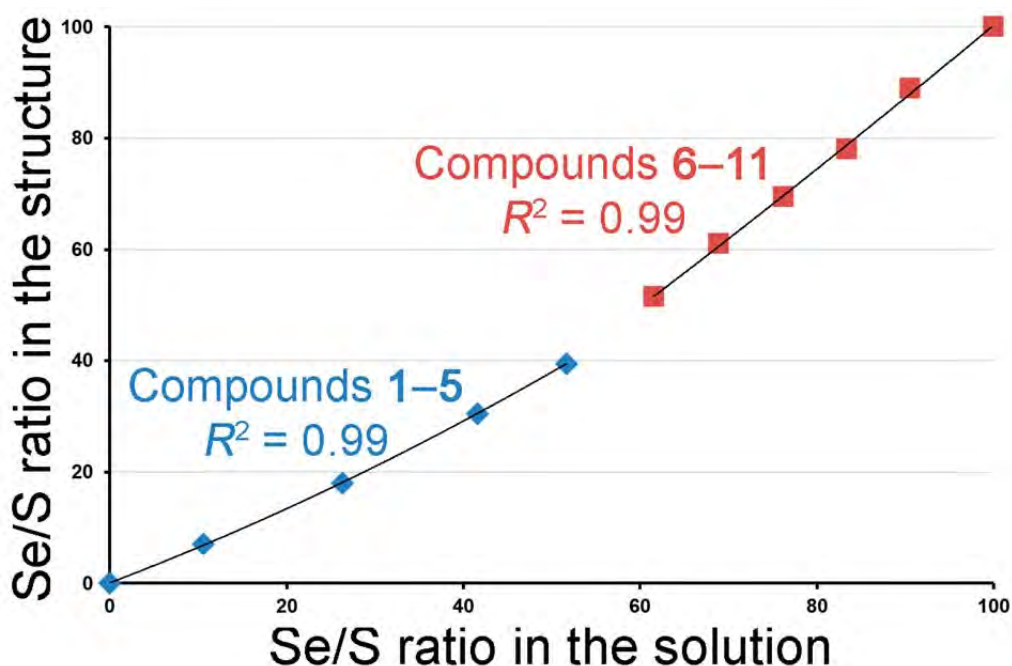


Figure 3.23. Correlation plot of the Se:S ratio in the mother solution and the crystal structures for **101–111**. Legend: Following from left to right; blue rhombs = compounds **101–105**, red squares = compounds **106–111**; black lines = trends for each group of compounds. Correlation coefficients for each data set are equal to 0.99.

the graphs represented on the Figures 3.22 and 3.23, demonstrate that the rates of Se incorporation from solutions into the crystal structures of Mg-bearing uranyl compounds is slightly lower than that for the Ni-bearing sulfate-selenates.

It is of special interest that both pure S (**90**) and Se (**100**) phases in Mg-bearing compounds are monoclinic, and morphotropy transition to the orthorhombic modification occurs with the variation in the Se:S ratio. The similar mechanism was described, for instance, for the solid solution series in paraffins (Filatov et al., 1989; Filatov and Kotelnikova, 1993; Chazhengina et al., 1996). For the triclinic end members ($C_{20}H_{42}$ and $C_{22}H_{46}$), isomorphism is very limited and isomorphous miscibility occurs from both sides of the $C_{20}H_{42} - C_{22}H_{46}$ solid solution series, resulting in the crystallization of the orthorhombic phase. In the case of paraffins such symmetry breaking happens due to the rather significant difference in the lengths of aliphatic chains. The noticeable content of admixed paraffin molecules in the compact triclinic phase causes appearance of local strains and defects, which in turn results in its transformation into a less compact orthorhombic solid solution. Although in our case substitution occurs only in two sites, one of which (*T2*) is much less responsive to compositional variations, it is likely that alteration of the (*T1O*₄) tetrahedra volume acts similarly: changes in tetrahedral volume became crucial for both monoclinic structures, following by the transition of the solid solution into a more stable orthorhombic phase. In the case of compounds **90–92**, the increase of Se content makes “head-to-tail” arrangement of the (*T1O*₄) in the neighboring layers too tight and results in the rotation of tetrahedra in each second layer into “head-to-head” or “tail-to-tail” geometry. In the case of compounds **97–100**, the reduction of the Se content makes the shifted arrangement of *T1* sites too vacant, so the structural architecture transforms into a more appropriate form of **93–96**.

Complexity calculations (Table 3.12) show that the crystal structures of **90–92** should be described as intermediate, while the structures of **93–114** are regarded as complex. It should be noted that the structures of **90–92** and **97–100**, **106–110** and **114** have the same information content per atom, since they crystallize in monoclinic space groups and atoms occupy sites of the same multiplicity, but the information content per unit cell is two times higher for the latter group of compounds due to the twice larger cell volume, and thus the double number of crystallographic orbits (or number of atoms per unit cell).

Table 3.12. Information-based structural complexity parameters for the crystalline phases **90–114**.

Compound	Sp. Gr.	ν	I_G , bits/atom	$I_{G,total}$, bits/cell
Structural complexity of 90–92	$P2_1$	58	4.858	281.763
Structural complexity of 93–96 , 101–105 , 112 and 113	$Pmn2_1$	120	5.074	608.827
Structural complexity of 97–100 , 106–110 and 114	$P2_1/c$	116	4.858	563.526
Topological complexity of the UT chain in 90 – 114 (Gurzhiy et al., 2017a, 2019a; Gurzhiy and Plášil, 2019)	$\not\sim bmm$	32	2.875	92.000

The general trend in evolution of crystallization was recently summarized as follows: topologically more complex structures form at the latest crystallization stages. Thus, the higher complexity of the intermediate modification seems quite reasonable. Both pure S and Se end members have the same information content, and their formation is equally likely for their compositions, whereas mixed phase prefers orthorhombic architecture. This is also confirmed by our further investigations: after 2-3 months, individual crystals of the orthorhombic phase were found in the experiments of **92** and **97**, which indicates the process of recrystallization in to a more stable modification. In this light, recent discovery of the novel uranyl sulfate mineral rietveldite, $\text{Fe}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (Kampf et al., 2017d), looks quite intriguing. Rietveldite crystallizes in the intermediate orthorhombic structure type. Such breaking from the monoclinic sulfate type is probably caused by the reduction of octahedral site volume and, therefore, is following by the same convergence of the layers as in the case of Se-for-S substitution. On the other hand, one could expect discovery of the novel mineral species or technogenic mineral phases with the same or close composition but with the structural architecture, more typical to sulfate compounds.

General principles of Se-for-S substitution in the Structures of Actinide-bearing compounds

The results of phase formation studies in the K^+ -bearing system reveal a rather complicated evolution of the structure and composition of crystalline depending upon the changing Se:S ratio (Gurzhiy et al., 2016b). First of all, the absence of a continuous solid solution should be noted, along with the absence of isotypic sulfates and selenates, which demonstrated that there are crystal-chemical restrictions on the incorporation of Se into the sulfate-containing uranyl compounds. A general description of the basic evolutionary trends may be outlined as follows. In the pure selenate system and for the first phases **60–63**, the U:T ratio ($T = S, Se$) in the solution and the solid state are equal (2:3). The topology of the uranyl selenate-sulfate layer (Fig. 3.5a) is rather dense and contains tridentate TO_4 tetrahedra only. This topology is very common for uranyl selenates, but has very rarely been observed in uranyl sulfates. Due to the difference between the ionic sizes of the Se^{6+} and S^{6+} ions, the SO_4 tetrahedra are essentially smaller than SeO_4 tetrahedra, and their incorporation into the layer topology with tridentate tetrahedra results in the high charge and atomic density of the layer, which most likely make it unstable. This results in the stabilization of the layer topology with bidentate tetrahedra only (phases **64–67**; Fig. 3.5b). However, this means that the U:T compositions of the solution and the solid phase differ considerably (2:3 and 1:2, respectively, i.e. the solution becomes U-enriched). In order to decrease the difference, composition and topology of the crystalline solids changes again to that of the phases **69–74**. For these compounds, the U:T ratio equals 6:11, whereas the layer topology contains both bidentate and tridentate tetrahedra with the Se^{6+} preference for the latter. However, the remarkable feature of the structures of **69–74** is that the layer itself has the U:T ratio of 3:5, whereas there is an additional T site not bonded to U, located in the interlayer space and occupied almost solely by S^{6+} .

The occurrence of the phase **68** deserves special attention. It was found in a very small amount (as few crystals only), which, along with its unusually high structural complexity points out at its possible transitional or even metastable character. The topology of the uranyl-based layers in the crystal structure of **68** is very complex and contains tridentate tetrahedra only, which represent rather stressed configurations for the incorporation of S^{6+} cations instead of Se^{6+} . As a result, the layers are strongly modulated with the large identity period of 57.399 Å. It has been recently observed that very complex structures with giant periods may form as transitional architectures between phases with relatively small structural information amounts (Kovrugin et al., 2015). Therefore we suggest that the phase **68** crystallizes as a transitional state between

different ‘stable’ states of the system exemplified by the **60–63**, **64–67** and **69–74** series of phases.

Cs-bearing uranyl oxysalts represent the solid solution series with variable content of sulfur and selenium (Gurzhiy et al., 2017b). First, no immiscibility is observed between the pure sulfate and selenate compounds. When passing from the sulfate to selenate, shape of crystals undergo alterations, although their structure remains unchanged. Evolution of structure types have been detected for the pure selenate system. Unfortunately, such a phase evolution had not been observed in other synthetic experiments, which probably indicates the transience of process and the necessity of its monitoring under much higher magnification. On the other hand, analysing the structure of **84**, it becomes clear why this structural type has been detected exactly in pure selenate system instead of sulfate or mixed ones. The $[TO_4]^{2-}$ groups in **84** are 2-connected (Fig. 3.11c), and such arrangement is highly preferable by larger Se^{6+} cations as it was shown in (Gurzhiy et al., 2016b). The study of **75–83** shows clearly a preference of S^{6+} to more tightly bonded positions.

Thus, it is the second example of mixed uranyl sulfate-selenates system with alkaline cations (for K^+ see (Gurzhiy et al., 2016b)), that demonstrate highly complicated process of Se-for-S selective substitution, which is certainly playing an important role in the natural processes associated with the formation of uranyl sulfates.

Crystal chemical review and properties of probably the most exceptional family of actinyl-bearing isotypic compounds $Cs_2[(AnO_2)_2(TO_4)_3]$ (where $An = U, Np$ and $T = S, Se, Cr, Mo$) reveal quite interesting tendency. This is the only known to date example of structural type preservation with such a large diversity in chemical composition among the U-bearing compounds. Vertex-sharing way of the polyhedral linkage leaves great opportunity for the structure to reflect the substitution in the oxyanion or actinyl-ion parts. However, the conservation of the structural motif doesn’t mean the maintaining of chemical and physical properties. In the absence of definite dependencies between the angles at the bridged O atoms or volume of An and T polyhedra, which are usually regarded as the most sensitive structural fragments, the coordination of cesium atoms remains the only significant factor. Alteration in the oxyanion composition of the An -bearing layers results in change of the Cs^+ cations local environment, which in turn leads to the increase of its influence on the layered substructural units and on the stability of the structure itself. Such substitution mechanisms could be regarded as an interesting and valuable example of the chemical composition selection for the preparation of compounds with the desired properties.

There are three known structure types for the $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($M^{2+} = \text{Mg}$, Mn , Fe , Co , Ni and Zn ; $T^{6+} = \text{S}$, Se) family of compounds based upon the topologically same U-bearing infinite chains, arrangement of which can be described in terms of polytypism. The Mg^{2+} -bearing compounds, with the increase of Se content in the structure, crystallize in all three types starting from the $1M$ polytype (pure uranyl sulfate, **90**), through $2O$ (uranyl mixed sulfate-selenate) to the $2M$ polytype (pure uranyl selenate, **100**). It was suggested (Gurzhiy et al., 2019b) that the changes in tetrahedral volume results in the transition of both end-member phases to a more stable orthorhombic modification. At the same time, pure Ni-bearing uranyl sulfate (**101**) crystallizes as a $2O$ polytype, and the Ni-bearing pure uranyl selenate (**111**) as a $2M$ polytype. In addition, Zn-bearing pure uranyl sulfate (**112**) also crystallizes as a $2O$ polytype. The difference between the $1M$ and $2O$ polytypes is in the rotation of the $(\text{TlO}_4)^{2-}$ tetrahedra in the adjacent pseudo-layers: “head-to-tail” or “head-to-head” geometry for the $1M$ and $2O$ polytypes, respectively. The obvious explanation of such transition between two polytypes in the Mg-bearing system is the Se-for-S substitution at the $T1$ site (since the $T2$ site is less responsive to compositional variations). However, this assumption has come under question during the comparison of the Se distribution at the $T1$ site within the Mg- and Ni-bearing phases: the dynamics of the Se distribution is the same in both series of compound. Thus, it can be assumed that not only the size of tetrahedral oxyanion, but the radii of divalent M^{2+} metal cations ($M = \text{Ni}$, Mg , Zn , Co , Fe , Mn) are responsible for the crystallization of particular polytypes (Table 3.13).

Table 3.13. Crystallographic Parameters of the M^{2+} -bearing uranyl sulfates and selenates of the $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ family of compounds **90–114**.

Compound	SG	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	M^{2+} cation radii	$\langle M-O \rangle$, Å
<i>Sulfates</i>							
Ni $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (101)	$Pmn2_1$	12.751	8.309	11.293	90	0.690	2.053
Mg $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (90)	$P2_1$	6.388	11.304	8.231	90.345	0.720	2.058
Zn $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (112)	$Pmn2_1$	12.869	8.282	11.292	90	0.740	2.096
Co $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (113)	$Pmn2_1$	12.920	8.299	11.296	90	0.745	2.087
Fe $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ [1]	$Pmn2_1$	12.958	8.318	11.297	90	0.780	2.114
Mn $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (114)	$P2_1$	6.511	11.383	8.344	90.773	0.830	2.179
<i>Selenates</i>							
Ni $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (111)	$P2_1/c$	8.391	11.565	13.121	93.533	0.690	2.046
Mg $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ (100)	$P2_1/c$	8.469	11.641	13.190	91.217	0.720	2.060
Zn $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ [2]	$P2_1/c$	8.449	11.586	13.240	92.382	0.740	2.096

[1] – Kampf et al., 2017d; [2] - Krivovichev and Kahlenberg, 2005b.

As we have found for the Mg^{2+} -bearing series (Gurzhiy et al., 2019b), the increase of the Se amount in the $T1$ site makes a “head-to-tail” arrangement too tight and results in the rotation

of tetrahedra of each second layer into a “head-to-head” geometry. The alteration of the M^{2+} cation radii should obviously affect the structure formation as well. With the passage of time (after 2–3 moths) individual crystals of orthorhombic Mg^{2+} -phases were found in the experiments with the $1M$ and $2M$ polytypes, which allows to suggest that the orthorhombic modification is the most stable polytype among all three modifications, keeping in mind variations of chemical composition.

The crystallization of pure Ni-bearing uranyl sulfate took a time interval comparable to the Mg system. The multiple repetition of the experiment revealed the absence of the crystals of the $1M$ polytype. Thus, it can be assumed that the introduction of the smallest Ni^{2+} cations from the row Ni, Mg, Zn, Co, Fe, Mn into the system works similarly to the incorporation of Se atoms: the lower the ionic radii, the more tight the arrangement of tetrahedral oxyanions appears to be. The larger Mg^{2+} ions shift the pseudo-layered complexes, allowing crystallization of the tightest $1M$ polytype structures.

The crystallization of the $1M$ polytype in the Zn-uranyl-sulfate system was not detected. It can be assumed that this phase is metastable at the studied conditions, at least to form visible crystals. It is likely that, prior to the formation of large and stable crystals of the $2O$ polytype, system needs stabilization, which takes several weeks. The structure of the Fe-bearing uranyl sulfate phase was determined from the natural sample of mineral rietveldite (Kampf et al., 2017d). In the structure of rietveldite, the Fe^{2+} cations occupy M^{2+} sites along with Zn^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} (with ~ 0.8 portion accounted for Fe^{2+}), which makes the direct comparison less obvious. However, these findings do not contradict the theory of structural evolution within the $M^{2+}[(UO_2)(T^{6+}O_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ family of compounds: the crystallization of metastable $1M$ polytype, which is hard to obtain even under laboratory condition, is much less expected to be found in nature. The only point deviating from the trend is the Mn-bearing uranyl sulfate, which was described as a $1M$ polytype (Alekseev et al., 2005). According to the synthetic experiment reported by Tabachenko et al. (Tabachenko et al., 1979), these crystals were obtained from an aqueous solution of uranyl and manganese sulfates, which the increase the pH to 2.5–3.0 in contrast to 0–1.0 in our systems. In order to reveal the role of pH in the crystallization in these systems, we have conducted synthetic experiments with uranyl nitrate and respective sulfate salts of various M^{2+} metals. The powder XRD analyses have shown that crystallization starts with the same polytypes that were detected under more acidic conditions: *i.e.* the Mg-bearing uranyl sulfate crystallizes in a $1M$ polytype, while the Ni-, Zn- and Co-bearing compounds grow as $2O$ polytypes, though the crystal growth starts much faster at the higher pH values (1-2 days vs. 2-3 weeks).

It can be suggested that the increase of the pH of initial solution creates more appropriate conditions for the $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ phase formation with M^{2+} cation radii larger than 0.72 Å. It can be assumed that rietveldite most likely was grown from the solutions with pH of 2–4. Moreover, the results of our experimental work have shown that the structural architecture and crystallization of particular polytypes within the family of $M^{2+}[(\text{UO}_2)(T^{6+}\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni}$ and Zn ; $T^{6+} = \text{S, Se}$) compounds is governed by the interplay of the ionic radii of M^{2+} and T^{6+} cations, while pH of the initial solution affects the rate of crystallization.

Thus, it can be summarized that these examples show obvious crystal-chemical restrictions on the incorporation of Se into the sulfate-bearing uranyl compounds, and general principles can be formulated as following: (a) smaller S^{6+} cations tend to incorporate themselves into more tightly bonded arrangements than the larger Se^{6+} cations; (b) the interlayer species are preferentially occupied by S^{6+} cations; (c) incorporation of Se^{6+} ions may leads to the formation of new structural topologies and changes in the general structural architecture (in particular, polytypic transformations).

3.2. Organically Templated Uranyl compounds

Mixed organic-inorganic compounds are of interest due to the combination in the same compound of organic and inorganic substructures with their specific structure and properties. The important problem is the nature of synergetic interactions between organic and inorganic components. From this point of view, uranyl compounds are of special interest due to their unique crystal chemistry. Over the past 20 years several hundreds of U^{6+} -containing compounds have been reported with structures based upon the complexes of uranyl ions linked via oxygen atoms to high-valent cations such as P^{3+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} , Se^{4+} , Se^{6+} , Mo^{6+} , etc., and separated by organic molecules of different shape and charge (Burns and Finch, 1999; Burns and Sigmon, 2013; Krivovichev et al., 2007a, 2007b, 2011; Krivovichev, 2013b). Careful analysis of structural architectures of these compounds has revealed a number of fundamental principles describing interactions between organic and inorganic substructures. Exploration of novel structures largely confirms the proposed rules, but subtle details can still be found in a particular chemical system.

The Principle of Hydrophilic and Hydrophobic Zones

During investigations of phase formation in the aqueous uranyl selenate and uranyl sulfate systems with a simple heterocyclic ring system, azetidine, three novel uranyl compounds templated by azetidinium molecules and its derivatives have been obtained (Gurzhiy et al., 2018a): $(C_3H_8N)_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$ (**115**), $(C_6H_{16}N_2)[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)](H_2O)$ (**116**) and $(C_6H_{16}N_2)(H_5O_2)[(UO_2)_2(SO_4)_3(HSO_4)]$ (**117**). The unit-cell parameters for **115**–**117** are reported in Table S3.4.

Single crystals of **115** and **116** have been prepared by evaporation from aqueous solutions of 0.1 g (0.2 mmol) of uranyl nitrate, 0.2 ml (3.8 mmol) of selenic acid, 0.01 ml (0.15 mmol) of azetidine in 2 ml of deionized water. Single crystals of **117** have been prepared by evaporation from aqueous solution containing 0.1 g (0.2 mmol) of uranyl nitrate, 0.2 ml (3.7 mmol) of sulphuric acid, 0.01 ml (0.15 mmol) of azetidine in 2 ml of deionized water. For the synthesis of **115**, a newly obtained azetidine reagent have been used, whereas compounds **116** and **117** have been synthesized using azetidine reagent from storage (~1 year).

The U and Se coordination polyhedra in **115** polymerize by sharing common O atoms to form two-dimensional uranyl selenate $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]^{2-}$ anionic layers (Fig. 3.24a) arranged parallel to (001). Two protonated azetidine cations $[C_3H_8N]^+$ are arranged between the

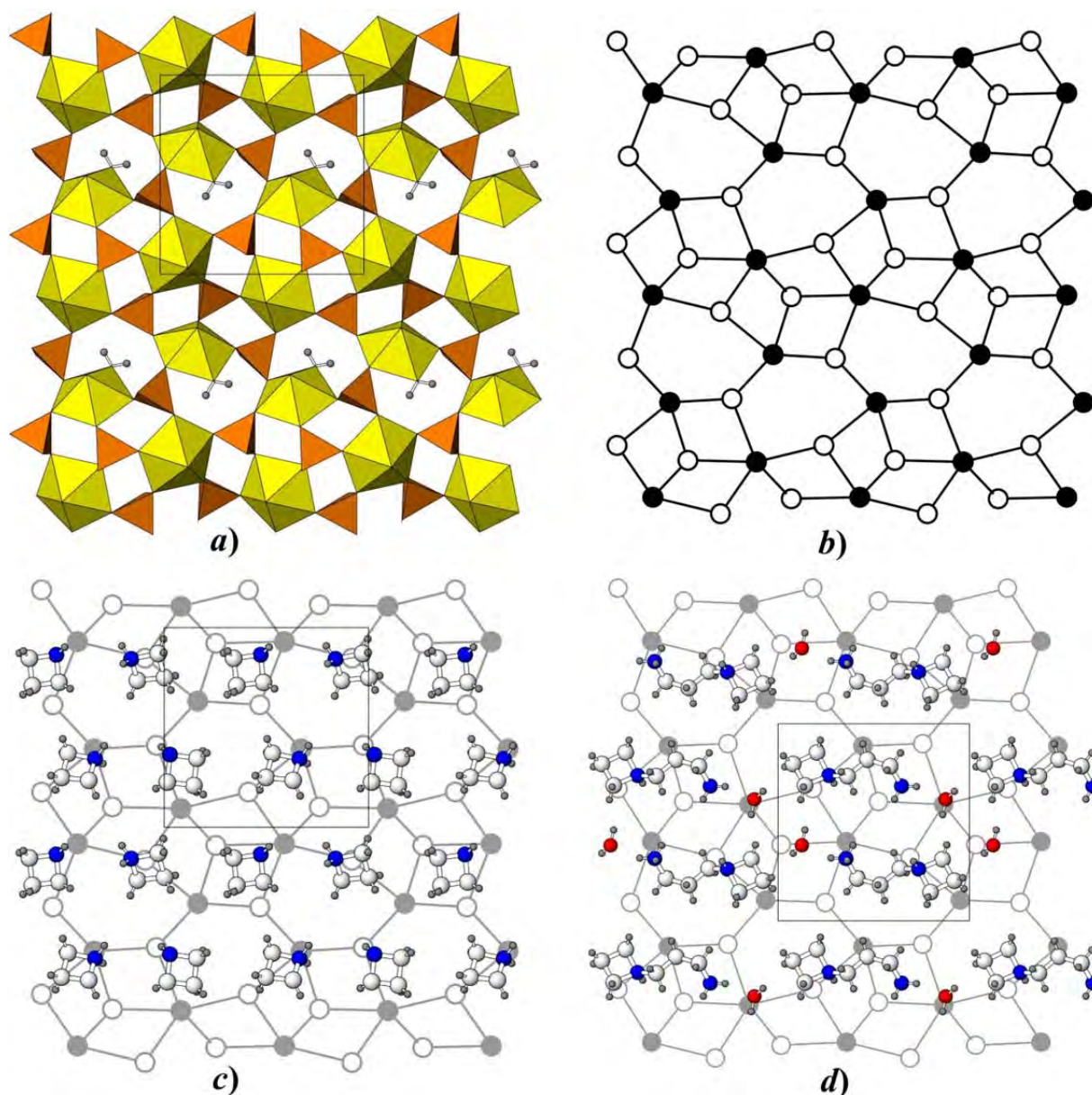


Figure 3.24. Uranyl selenate layer in the structures of **115** and **116** (a), its graphical representation (b); location of the interlayer species in the structures of **115** (c) and **116** (d) relative to the black-and-white graph of the inorganic layer. Legend: U polyhedra = yellow; Se polyhedra = orange; C, N and O atoms are white, blue and red, respectively; hydrogen atoms are small grey circles; black nodes = U atoms, white nodes = Se atoms.

layered complexes and provide their linkage into a three-dimensional structure. Uranyl selenate layers the structure of **115** (Fig. 3.24b) belongs to the *cc2-2:3-4* type (graph is built of large six-membered rings share edges to form infinite chains separated by highly dense chains of four-membered rings), which is quite common in the crystal chemistry of U^{6+} and has been observed before in organically templated uranyl compounds, for examples see (Krivovichev et al., 2009a).

Linkage of the U and Se coordination polyhedra in the structure of **116** results in the $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ layers formation (Fig. 3.24a) arranged parallel to (001). One protonated 1-azetidinepropanamine molecule and one H_2O molecule are in between the uranyl selenate layers. The topology of 2D uranyl selenate units in the structure of **116** belongs to the same $cc2-2:3-4$ type as the layers in **115** (Fig. 3.24b). Moreover, the uranyl selenate layers in **115** and **116** belongs to the same geometrical isomer (the same system of *up* or *down* orientations of three-connected tetrahedra relative to the plane of the layer) (Krivovichev and Burns, 2003a; Gurzhiy et al., 2015a).

The linkage of the U and S coordination polyhedra in the structure of **117** results in the formation of the $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{HSO}_4)]^{3-}$ layers (Fig. 3.25a) oriented parallel to (101). There are four S^{6+} positions in the structure of **117** tetrahedrally coordinated by four O^{2-} atoms each [$\langle \text{S}-\text{O} \rangle = 1.47 \text{ \AA}$ for all S sites]. There is one elongated bond $\text{S4} - \text{O20} = 1.510(3) \text{ \AA}$ within all four tetrahedra, which is the result of protonation of the O20 site. The asymmetric geometry of $[\text{HS}^{\text{VI}}\text{O}_4]^-$ sulphate tetrahedra for protonated groups is typical and have been observed in the structures of inorganic compounds as $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Worzala et al., 1991), $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ (Kemnitz et al., 1991), as well as in the structure of organically templated uranyl sulfate $(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3)[(\text{UO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_3(\text{HSO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{4.5}$ (Norquist et al., 2003c). Protonation of the tetrahedral complexes in uranyl-containing compounds is much more common for uranyl selenites and uranyl selenates (Almond and Albrecht-Schmitt, 2002a; Gurzhiy et al., 2015a, 2015b) than for sulfates. The negative charge of the layers in **117** is compensated by protonated 1-azetidinepropanamine molecules and Zundel cations arranged in the interlayer space. Appearance of protonated water molecules as $(\text{H}_3\text{O})^+$ or $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ is common for the structures of uranyl compounds growing under highly acidic conditions ($\text{pH} \sim 0-1$) and usually occurs at the latest stage of crystallization (Gurzhiy et al., 2015a, 2016a). The topology of the uranyl sulfate layers in the structure of **117** belongs to the $cc2-1:2-13$ type (Fig. 3.25b). The graph of the layer is built by highly condensed chains of 4-membered cycles alternating with hollow 12-membered rings. Topology is novel for uranyl sulfates but has been observed previously in the structure of $(\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2)_3(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_4)_8](\text{H}_2\text{O})_5$ (Krivovichev et al., 2005b) templated by protonated 1,12-diaminododecane molecules.

Arrangement of the protonated azetidine (in **115**) and 1-azetidinepropanamine (in **116** and **117**) molecules is governed by the principle of hydrophilic and hydrophobic zones (Krivovichev et al., 2006b, 2009a), which can be summarized as follows: aliphatic components of the amine molecules associate with the large (6- and 12-membered) rings of the graph, whereas hydrophilic amine groups associate with dense (4-membered) rings. Arrangement of the

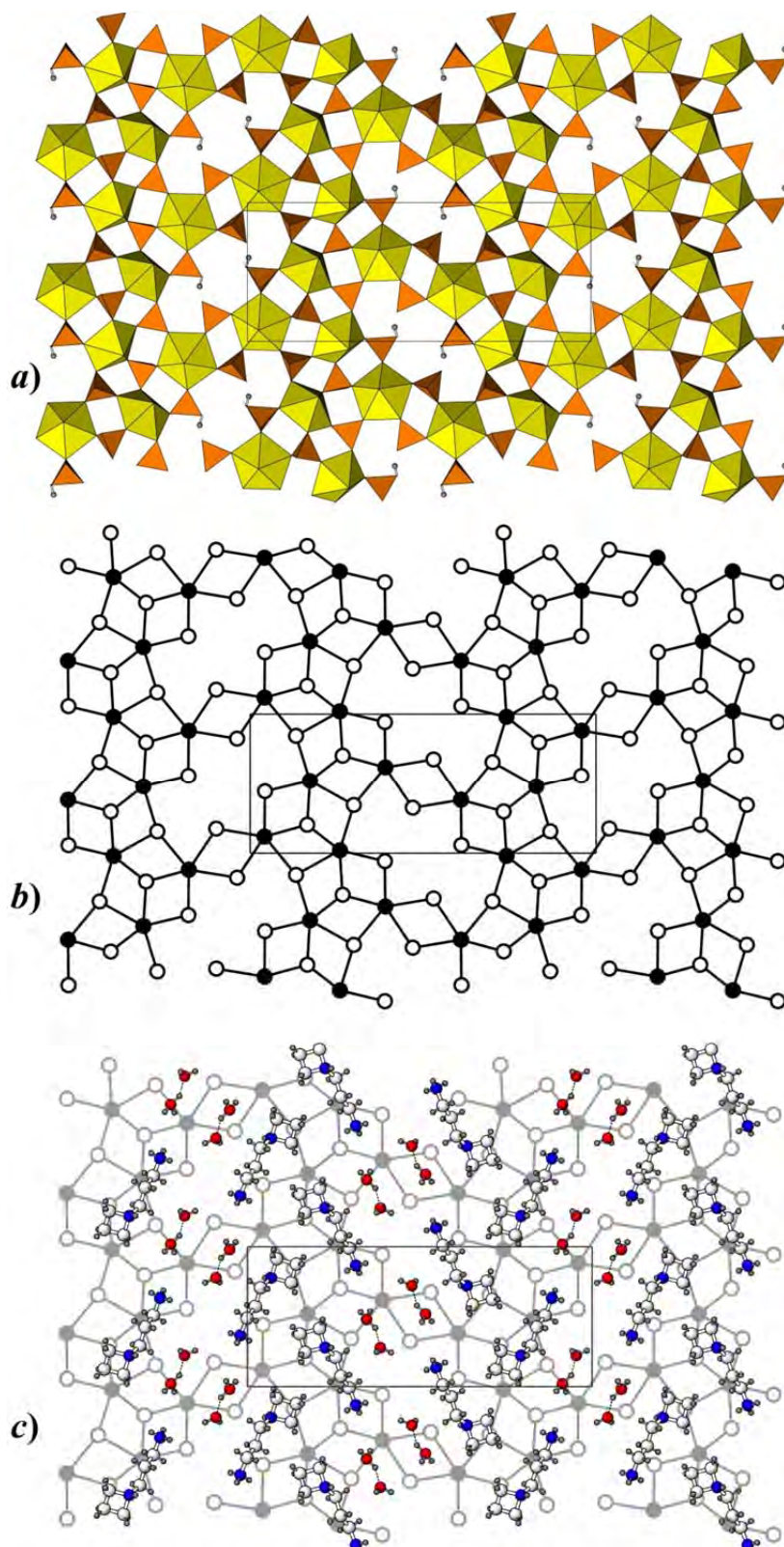


Figure 3.25. Uranyl selenate layer in the structure of **117** (a), its graphical representation (b); location of the interlayer species in the structures of **117** (c) relative to the black-and-white graph of the inorganic layer. Legend: see Fig. 3.24.

azetidinium molecules in the structure of **115** occurs according to this rule (Fig. 3.24c), wherein the organic molecules from the interlayer space of the structures **116** and **117** are complemented with water molecules (Fig. 3.24d) and Zundel cations (Fig. 3.25c).

The proximity of the unit-cell parameters of the crystal structures **115** and **116** as well as the identity of the uranyl selenate layer topologies indicates a close role of organic molecules in the formation of crystal structures, even despite the size differences. As a derivative of azetidine, the 1-azetidinepropanamine molecules inherit some similarities in their structure. However, hydrogen bonding net changes significantly: two bonding centers (N atoms) making two H bonds each in **115** vs. two N atoms, making three and one H bonds in **116**. Different linking geometry of molecules should result in different inorganic layers architecture, which nevertheless does not happen. From the arrangement of molecules along the *b* axis, it becomes obvious that N atoms in the structures of **115** and **116** occupy almost the same positions maintaining the N1–N2 distance [4.180(14) and 4.279(8) Å, in **115** and **116**, respectively], whereas arrangements of hydrocarbon fragments remain suitable for the association with 6-membered rings. Voids in the organic layer remaining after the imagined azetidine → 1-azetidinepropanamine alteration are filled with additional H₂O molecules (Fig. 3.26).

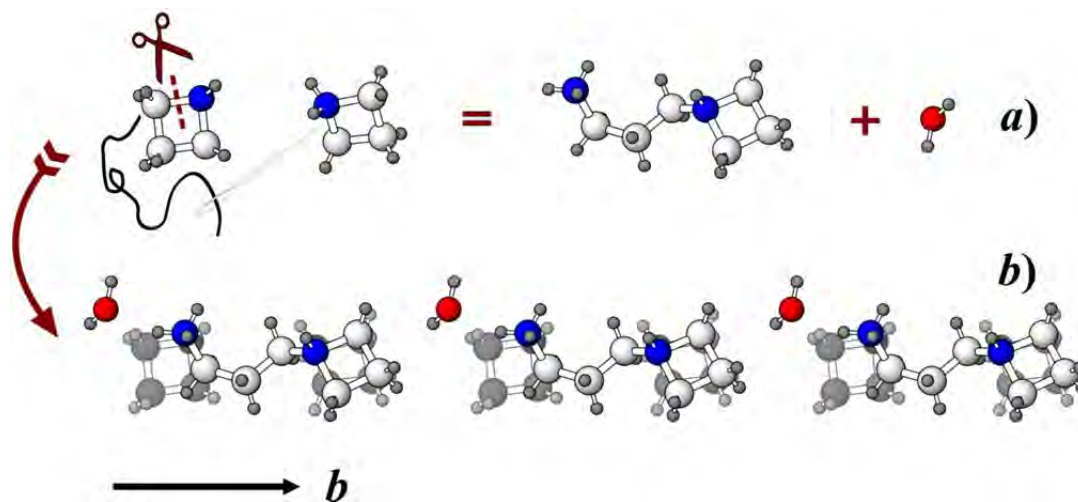


Figure 3.26. Scheme of azetidine molecules alteration (a); superposition of azetidine and 1-azetidinepropanamine molecules in the structures of **115** and **116**, respectively (b).

Formation of significantly different topology of the uranyl sulfate layer in the structure of **117** more likely follows from the inclusion of larger in size than H₂O and positively charged (H₅O₂)⁺ molecules in the interlayer space that stretches the propanamine ‘tail’ [N1–N2 = 4.922(1) Å] and shifts the neighboring molecules (Fig. 3.25c).

Compounds **116** and **117** should be regarded as the first structurally characterized examples of crystalline materials with isolated 1-azetidino-propanamine dication. Arrangement

of azetidinium (in **115**) and 1-azetidinoopropanamine (in **116** and **117**) cations in between the uranyl selenate and uranyl sulfate layers is governed by the principle of hydrophilic and hydrophobic zones (Krivovichev et al., 2006b, 2009a). Additional water molecules do not affect the topological changes and even help to constrain more simple topology (compounds **115** and **116**), whereas protonated Zundel cations (compound **117**) saturate the interlayer space with H-bonding centers and thus cause the alteration of the uranyl sulfate layer topology.

It should be noted that similar mechanisms of organic molecules and U-bearing layers interaction, which follow the principle of hydrophilic and hydrophobic zones, have been observed previously in compounds with various organic cations: methylamine (Kovrugin et al., 2012b), diethylamine, diethylenetriamine (Gurzhiy et al., 2015a), choline (Tyumentseva et al., 2013), *etc.*

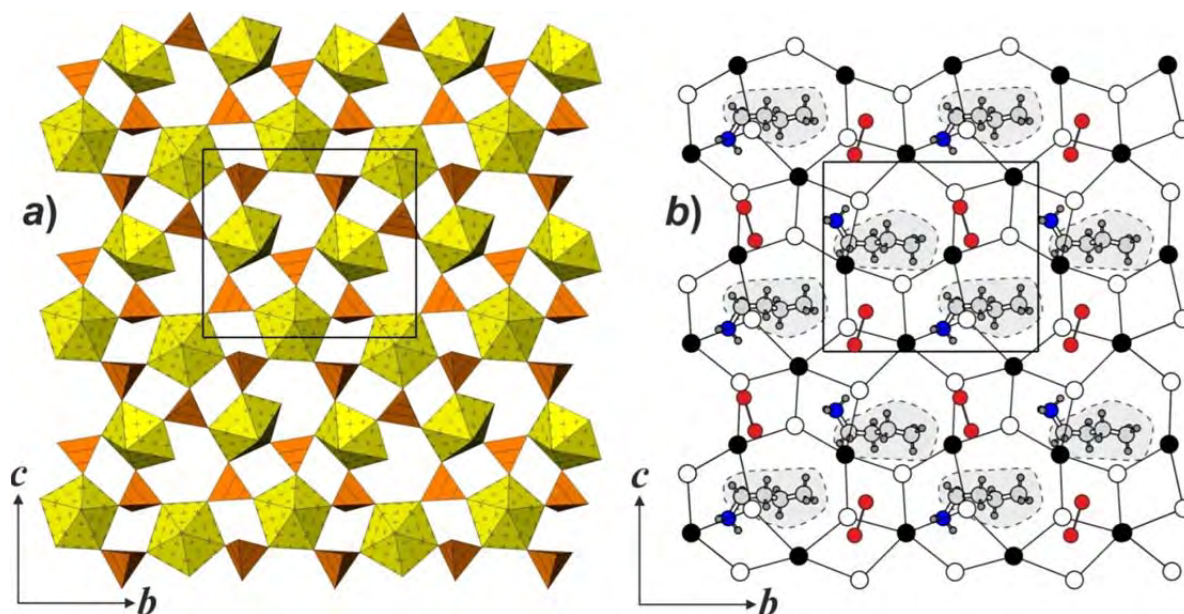


Figure 3.27. Uranyl-selenate layer in the structure of **118** (a) and the graph of this layer (b) overlaid with the protonated 1-butylamine molecules (the dashed line indicates the hydrocarbon parts of the molecules) and the Zundel cations (shown as red circles). Legend: see Fig. 3.24.

Thus, the crystal structure of $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**118**) (Tab. S3.5) is based on the layered complexes of $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ composition that are built by the combination *via* bridged O atoms of U- and Se-centered polyhedra, and which are arranged parallel to (100) plane (Gurzhiy et al., 2012b). The negative charge of the U-bearing layers is compensated by protonated molecules of 1-butylamine and the Zundel cations $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ located in the interlayer space. Uranyl-selenate layer in the structure of **118** belongs to the *cc2*-2:3-10 type (Fig. 3.27). Hydrocarbon fragments of the organic molecules form a hydrophobic zone

arranged along the b axis, while the hydrophilic NH_3 terminal groups are associated with the Zundel cations and form the zones elongated in the same direction. When comparing the graph of the inorganic layer and the packing of organic molecules, it becomes apparent that chains of six-membered rings within the inorganic layer are also arranged along the b axis, and their location corresponds to the location of hydrophobic zones. At the same time, the hydrophilic zones of interlayer packing are associated with the set of the dense 4-membered rings.

Symmetry Reduction of Uranyl Compounds Induced by the H-bond Interactions

Single crystals of guanidinium uranyl selenate $[\text{CH}_6\text{N}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (**119**) and methylammonium uranyl sulfate $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (**120**) have been prepared from aqueous solutions by evaporation under room-temperature conditions (Tab. S3.6). The crystal structures of **119** and **120** (Gurzhiy et al., 2014c) are based upon the $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ uranyl selenate (**119**) or sulfate (**120**) layers formed by linkage of U and respective T coordination polyhedra *via* common O atoms. The charge of the $[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ inorganic layer is compensated by organic cations arranged in the interlayer space that link adjacent uranyl-bearing layers through the system of H-bonds. Such type of arrangement is quite common for hybrid organic-inorganic uranyl compounds (Krivovichev et al., 2009a, 2009b, 2010, 2011; Gurzhiy et al., 2010). The linkage topology of the U and T coordination polyhedra corresponds to the $cc2-2:3-14$ type. This topological type of heteropolyhedral units was discussed in details in the Chapter 3.1.

An interesting fact is that all the compounds that possess the $cc2-2:3-14$ topological type, except for $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Kovrugin et al., 2012b), crystallize in tetragonal or orthorhombic space groups. Crystal structure of **119** is monoclinic, whereas the symmetry of heavy atoms – U and Se – correspond to the $P2_12_12$ space group (it is noteworthy that $[(\text{NpO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_4$ (Alcock et al., 1982) has the same orthorhombic symmetry). The structure of **119** was refined in $P2_12_12$ space group as well, but the crystallographic data appeared to be much worse in comparison to the original refinement (Tab. S3.6): $R_1 (|F_o| \geq 4\sigma_F) = 10.29$; $R_{\text{int}} = 15.77$; $\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}} = -8.175, 6.268 \text{ e}/\text{\AA}^3$; there are 22 of $h00$ and $0k0$ type reflections with $2n+1$ values. The guanidinium molecules are arranged in the interlayer space and are highly ordered as well. The orthorhombic symmetry is violated due to the tilting of selenate tetrahedra (Fig. 3.28) that correspond to the shift of the O atoms from the ideal location towards protonated amine groups of guanidine molecules, with which they form a moderate H-bonds.

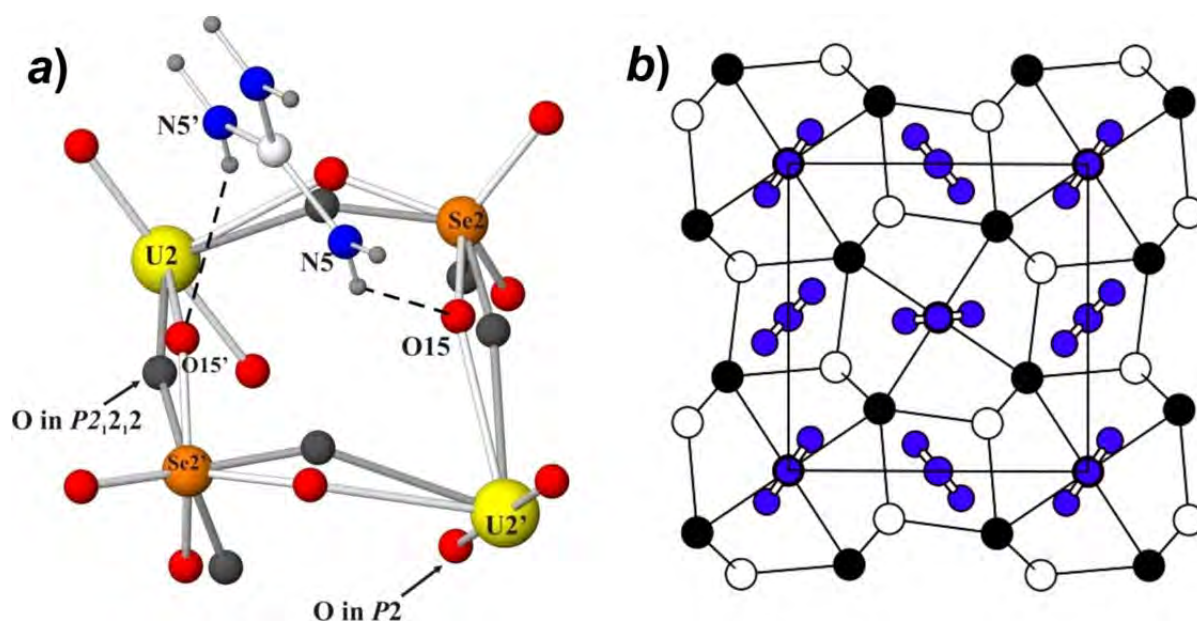


Figure 3.28. Scheme of the selenate tetrahedra tilting under the hydrogen bonding with guanidinium molecules in the structure of **119** (a), and an implication of guanidinium cations over the black-and-white graph of the inorganic layer (b). Legend: U atoms = yellow; S atoms = orange; O atoms = red; N atoms = blue; C atoms = white; H atoms = small light-grey spheres; H bonds = dashed lines; flags “O in $P2$ ” and “O in $P2_12_12$ ” indicate the position of oxygen atoms at structure refinement in $P2$ and $P2_12_12$ space groups, respectively.

Another case was found in the structure of $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]$ (**120**). The total structure of **120** has low triclinic symmetry, whereas positions of the U and S atoms could be refined in the higher monoclinic group $P2_1$. Oxygen atoms of uranyl cations and non-bridging O atoms of sulfate tetrahedra are highly ordered and correspond to the $P2_1$ and $P2/c$ space groups, respectively. In contrast, positions of carbon atoms of the methylammonium molecules obey the Pm symmetry. The structure of **120** was also refined in $P2_1$ space group, and as it was found for the structure of **119**, crystallographic data became much worse in comparison to the original refinement (Tab. S3.6): $R_1 (|F_o| \geq 4\sigma_F) = 9.01$; $R_{\text{int}} = 12.96$; $\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}} = -10.580, 12.759 \text{ e}/\text{\AA}^3$; there are 23 of $0k0$ type reflections with $2n+1$ values. Reduction of symmetry from monoclinic to triclinic is governed by the mutual shifts of the U-Se bridging O atoms and N atoms of the organic molecules towards each other due to the formation of weak hydrogen bonds (Fig. 3.29).

It is worthy to note that compound **120** is isotopic to the recently described uranyl selenate $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3]$ (Kovrugin et al., 2012b) that was refined in the $P2_1$ space group.

In general, the maximal layer symmetry group of the $[(\text{AO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]^{2-}$ layers ($A = \text{U, Np}$; $T = \text{S, Se, Mo}$) in actinyl oxysalts is $p-42_1m$. The crystal structures of **119** and **120** show that

even weak hydrogen-bond interactions between O atoms of uranyl-based inorganic units and amine headgroups of organic cations may have a profound influence upon the symmetry of the whole structure. Despite the fact that, in this particular case, the topology of the structure is not controlled by organic molecules, interactions between organic complexes and inorganic layers result in significant symmetry reduction, which was not observed in purely inorganic materials (Gurzhiy et al., 2017b; Korniyakov et al., 2019).

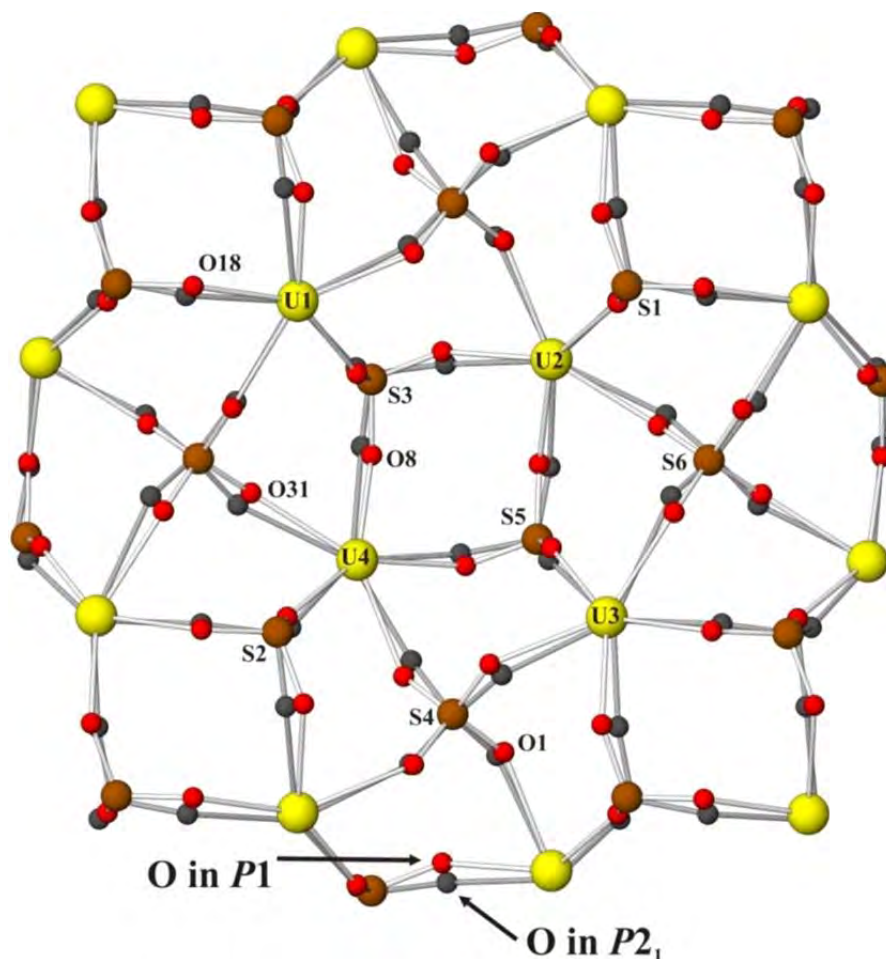


Figure 3.29. Superposition of uranyl sulfate layers refined in $P1$ (O atoms = red) and $P2_1$ (O atoms = dark grey) space groups in the structure of **120**. Legend: see Fig. 3.28; S atoms = orange.

Complex Organic Cations for Complex Topologies in Uranyl Compounds

The unique diversity of uranyl sulfates and selenates materials can be explained by the high topological and structural adaptability of uranyl-based structural units to the charge and shape of organic and/or inorganic complexes that compensate for the negative charge of the uranyl complexes. Due to the small energetic differences between distinct topologies with the same overall composition, the structures of uranyl-based units may adapt to a particular template

through topological and geometrical variations, thus demonstrating considerable structural flexibility. The interesting problem that appears in this regard is how complexity of a particular topological structure is related to the shape and complexity of templating ions.

Single crystals of two novel uranyl sulfates and two novel uranyl selenates with protonated cyclen and 3-aminotropane molecules, $((C_8H_{24}N_4)[(UO_2)_3(SO_4)_5](H_2O)_3)$ (**121**), $(C_8H_{24}N_4)(H_5O_2)(H_3O)[(UO_2)_4(SeO_4)_7(H_2O)](H_2O)_{6.6}$ (**122**), $(C_8H_{18}N_2)(H_5O_2)(H_3O)[(UO_2)_3(SO_4)_5(H_2O)](H_2O)_{0.5}$ (**123**), and $(C_8H_{18}N_2)(H_5O_2)(H_3O)[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)](H_2O)_2$ (**124**) have been prepared by isothermal evaporation from aqueous solutions (Gurzhiy et al., 2018b). In both series of synthetic experiments all reagents were taken in similar molar proportions. The yellowish-green flattened crystals of **121** formed in couple days; crystals of **122** formed in three weeks; crystals of **123** and **124** formed in two months. The unit-cell and refinement parameters for **121–124** are reported in Table S3.6.

The U and S coordination polyhedra in the structure of **121** polymerize to form two-dimensional uranyl sulfate $[(UO_2)_3(SO_4)_5]^{4-}$ anionic layers (Fig. 3.30) arranged parallel to (010). One protonated cyclen cation $[C_8H_{24}N_4]^{4+}$ along with three additional water molecules are arranged between the layered complexes, compensating their negative charge and providing their linkage into a three-dimensional structure. The topology of the uranyl sulfate layers in the structure of **121** belongs to the $cc2-3:5-1$ type. The graph is built of 6- and 4-membered cycles. Arrangement of the 6-membered rings corresponds to the closest packing of spheres, where each 6-membered ring has six neighbors within the layer and the space between the rings is filled by the edge-sharing 4-membered cycles. This topological type is rather rare and has been observed in the structures of several as pure inorganic as organically templated actinyl compounds with various tetrahedral oxyanions: $[C_3H_{12}N_2](H_3O)_2[(UO_2)_3(MoO_4)_5]$ (Halasyamani et al., 1999), $Na_6[(Np^{5+}O_2)_2(Np^{6+}O_2)(MoO_4)_5](H_2O)_{13}$ (Grigor'ev et al., 2003), α - $Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ (Krivovichev and Kahlenberg, 2004), $M_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ ($M = Co, Zn$) (Krivovichev and Kahlenberg, 2005c). All of the (TO_4) tetrahedra ($T = S, Se, Mo$) within these structures are three-connected that results in the appearance of different geometrical isomers. It is of interest that the sheets in the selenate, molybdate and sulfate compounds correspond to different geometrical isomers (Gurzhiy et al., 2018b).

Linkage of the U and Se coordination polyhedra in the structure of **122** results in the formation of the $[(UO_2)_4(SeO_4)_7(H_2O)]^{6-}$ layer (Fig. 3.31) arranged parallel to (100). One protonated cyclen molecule, hydronium and Zundel cations, and partially occupied H_2O sites are arranged in between the uranyl selenate layers. Topology of the $[(UO_2)_4(SeO_4)_7(H_2O)]^{6-}$ layer in

the structure of **122** belongs to the novel $cc2-4:7-3$ type that is unprecedented for the structural chemistry of inorganic oxysalts. Topology consists of complex chains of $\dots-6-8-4-8-6-4-6-\dots$ membered cycles: if the 6- and 4-membered rings and their combination are quite common for vertex-sharing structures, the combination of 4- and 8-membered rings is of great rarity.

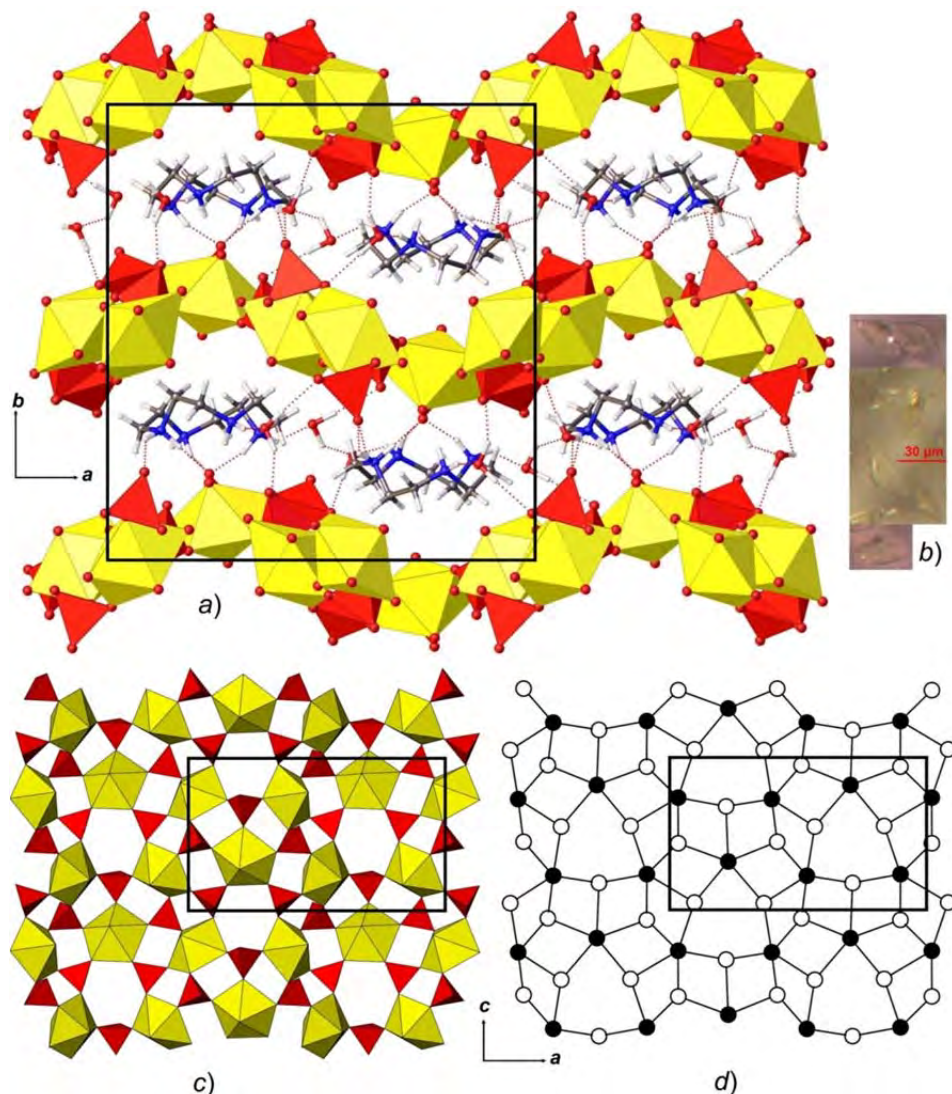


Figure 3.30. The crystal structure projected along the c axis and crystals of **121** (a, b); uranyl sulfate layer in the structure of **121** (c) and its graphical representation (d). Legend: U polyhedra = yellow; S polyhedra = orange; C, N and O atoms are grey, blue and red, respectively; hydrogen atoms are small white circles; black nodes = U atoms, white nodes = Se atoms.

The crystal structures of **123** and **124** are isotypic with the slight increase of all unit-cell parameters due to the substitution of sulfate oxyanions by larger selenate groups. The linkage of the U and T coordination polyhedra results in the formation of the $[(\text{UO}_2)_3(\text{TO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ layers (Fig. 3.32) oriented parallel to (010). The negative charge of the layers in **123** and **124** is

compensated by protonated 3-aminotropane molecules, hydronium and Zundel cations arranged in the interlayer space with additional H₂O molecules. The layered complexes in the structures of **123** and **124** belong to the same novel topological type *cc2-3:5-5* that is also unprecedented for inorganic or organically templated oxysalts. Topology of the sheets is quite unusual due to presence of irregular “comma”-shaped 8-membered cycles.

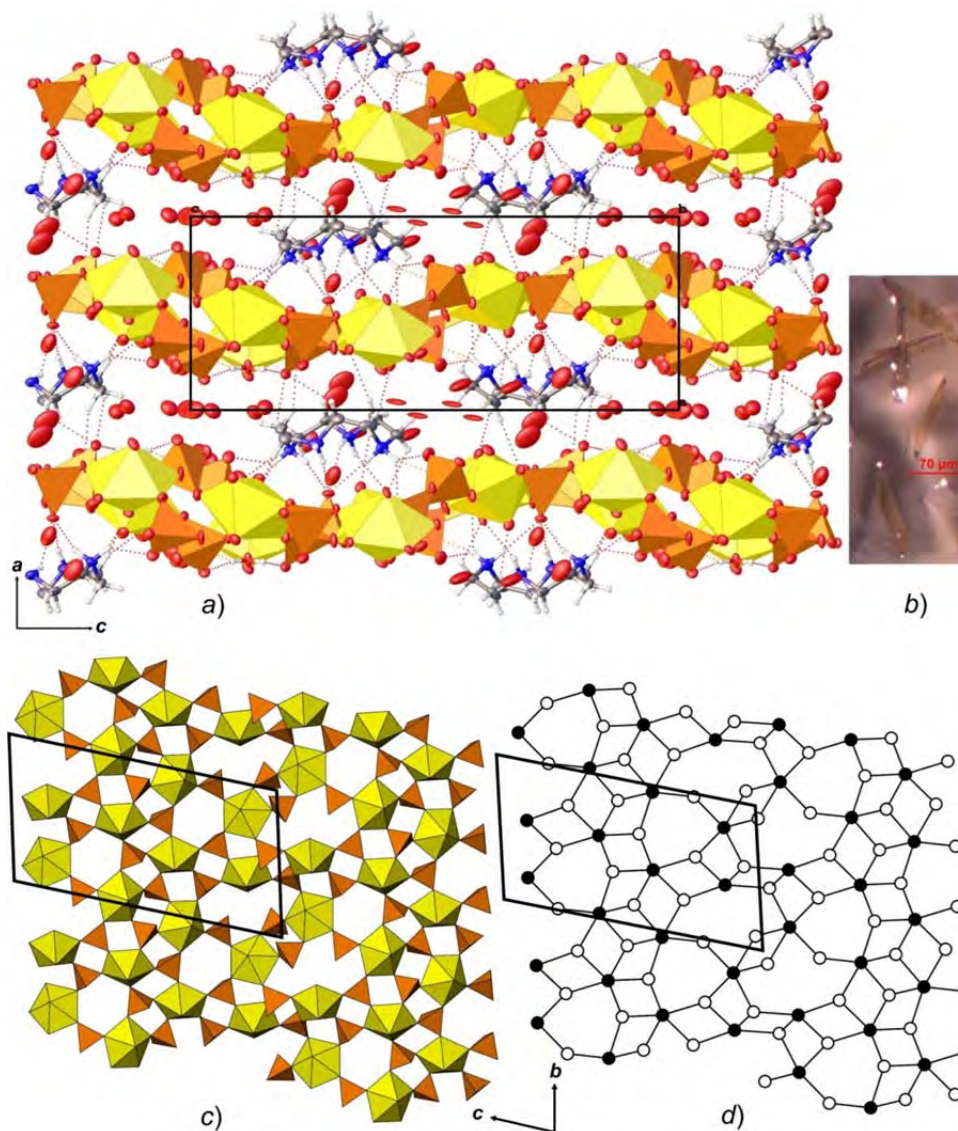


Figure 3.31. The crystal structure projected along the *b* axis and crystals of **122** (a, b); uranyl selenate layer in the structure of **122** (c) and its graphical representation (d). Legend: see Fig. 3.30.

It should be noted, that, except for the structure of **121**, where positions of all atoms are fully occupied, positions of O atoms in the interlayer spaces of the structures **122** – **124** are strongly disordered with various site-occupation factors. It is of interest that positions of hydronium molecules are less disordered and those of the organic molecules are not disordered at all, owing to their involvement into the system of strong hydrogen bonds. It is also worth

noting that the appearance of the $(\text{H}_3\text{O})^+$ or $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ complexes is common for the structures of uranyl compounds that crystallize under highly acidic conditions at the latest stage of crystallization (Gurzhiy et al., 2017a). This observation explains the absence of hydronium ions in the structure of **121**, since its crystals appeared in the solution much earlier than others.

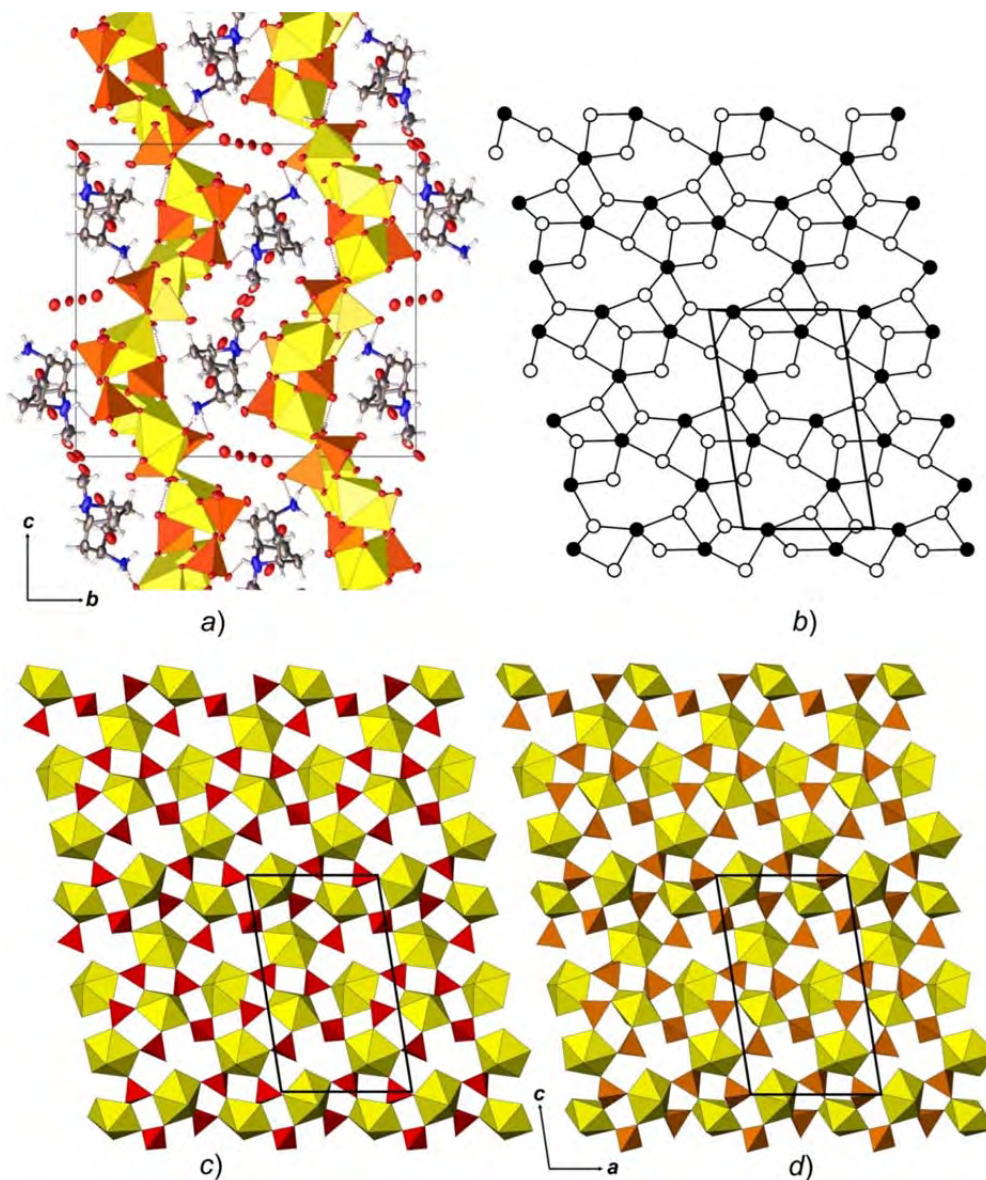


Figure 3.32. The crystal structure of **124** projected along the a axis (a); uranyl sulfate (c) and uranyl selenate (d) layer in the structures of **123** and **124**, respectively, and its graphical representation (b). Legend: see Fig. 3.30.

The information-based complexity parameters for the 2D uranyl complexes in the structures of **121**–**124** are given in Table 3.14. Calculation has been performed in several stages. First, the structural complexity of the units has been analyzed taking into account its real layer symmetry group (LG). Second, the topological complexity (according to the maximal layer

symmetry group) has been calculated. It should be taken into account, that positions of all atoms (including H) have been determined for the compound **121** only.

Table 3.14. Information-based topological and structural complexity parameters for **122–124**.

Compound	Structural complexity of the U-bearing layers			Topological complexity of the U-bearing layers			Complexity parameters for the crystal structure		
	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$
121	68	5.087	345.948	68	3.592	244.231	316	6.304	1991.995
122	100	5.644	564.386	100	5.644	564.386	202	6.658	1344.959
123	74	5.209	385.499	74	5.209	385.499	280	6.129	1716.199
124	74	5.209	385.499	74	5.209	385.499	284	6.150	1746.528

The structural information for the layer in the structure of **121** is higher than the topological information by the factor of *ca.* 1.4, while structural symmetry of the layers in the structures of **122–124** is equal to their topological symmetry (Fig. 3.33), taking into account the observed isomeric variations. It is of interest that most common topological types of layers in uranyl sulfates and selenates (Krivovichev, 2008; Krivovichev et al., 2009a) are *cc2–2:3–4* and *cc2–2:3–10* (Fig. 3.34). Their LG symmetry is described by the same $p2_1$ group and is invariably equal to their real structural symmetry. The complexity parameters for these layers are $I_G = 4.585$ bits/atom and $I_{G,total} = 220.080$ bits/cell. Therefore, the structural complexities of the uranyl-based layers in the structures of **122–124** are higher than those that are most frequently observed in uranyl sulfates and selenates. However, topological complexity of the layer in **121** is smaller than topological complexities of the layers shown in Figure 3.34.

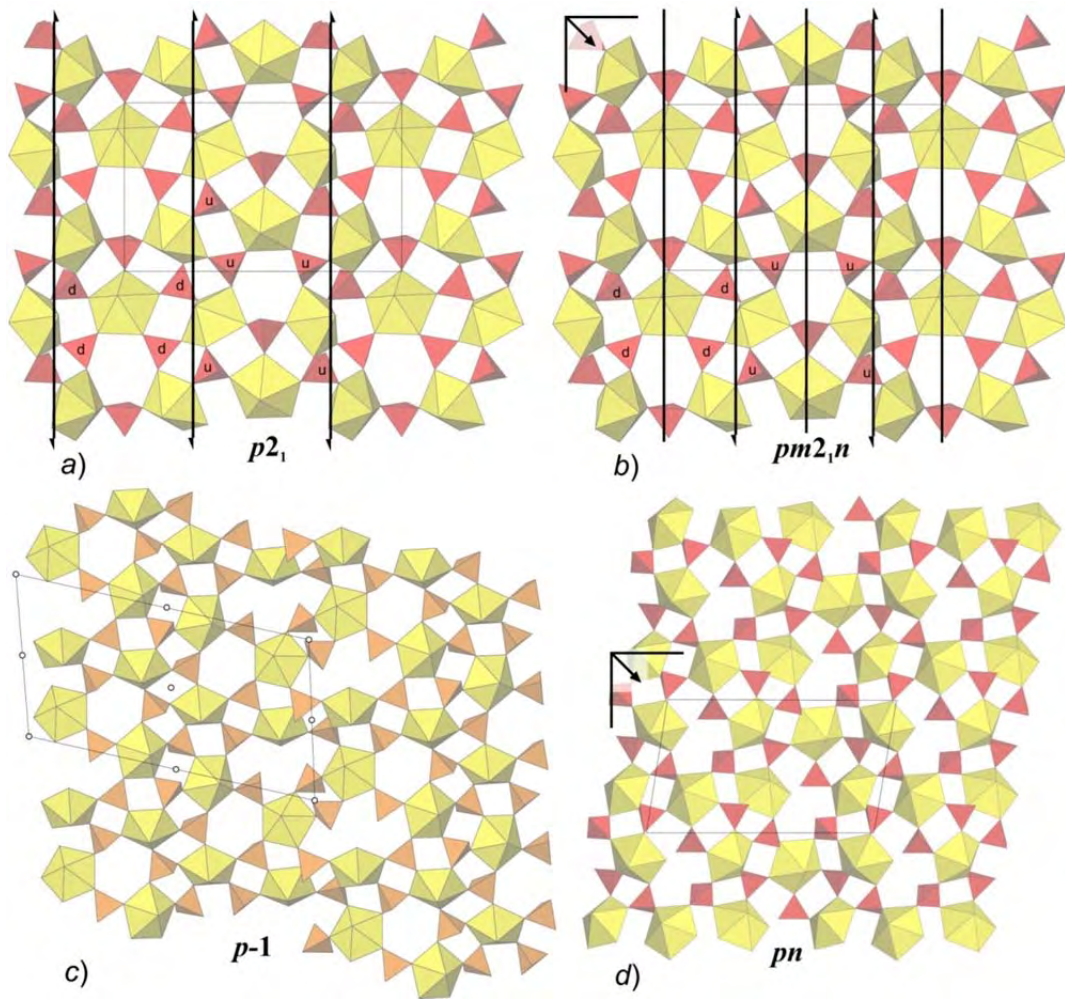


Figure 3.33. Layer- symmetry of the uranyl-bearing layers in the structures of **121** (a), **122** (c), and **124** (d) and the maximal $pm2_1m$ layer symmetry group (b) for the $cc2-3:5-1$ topological type. Legend: see Fig. 3.30.

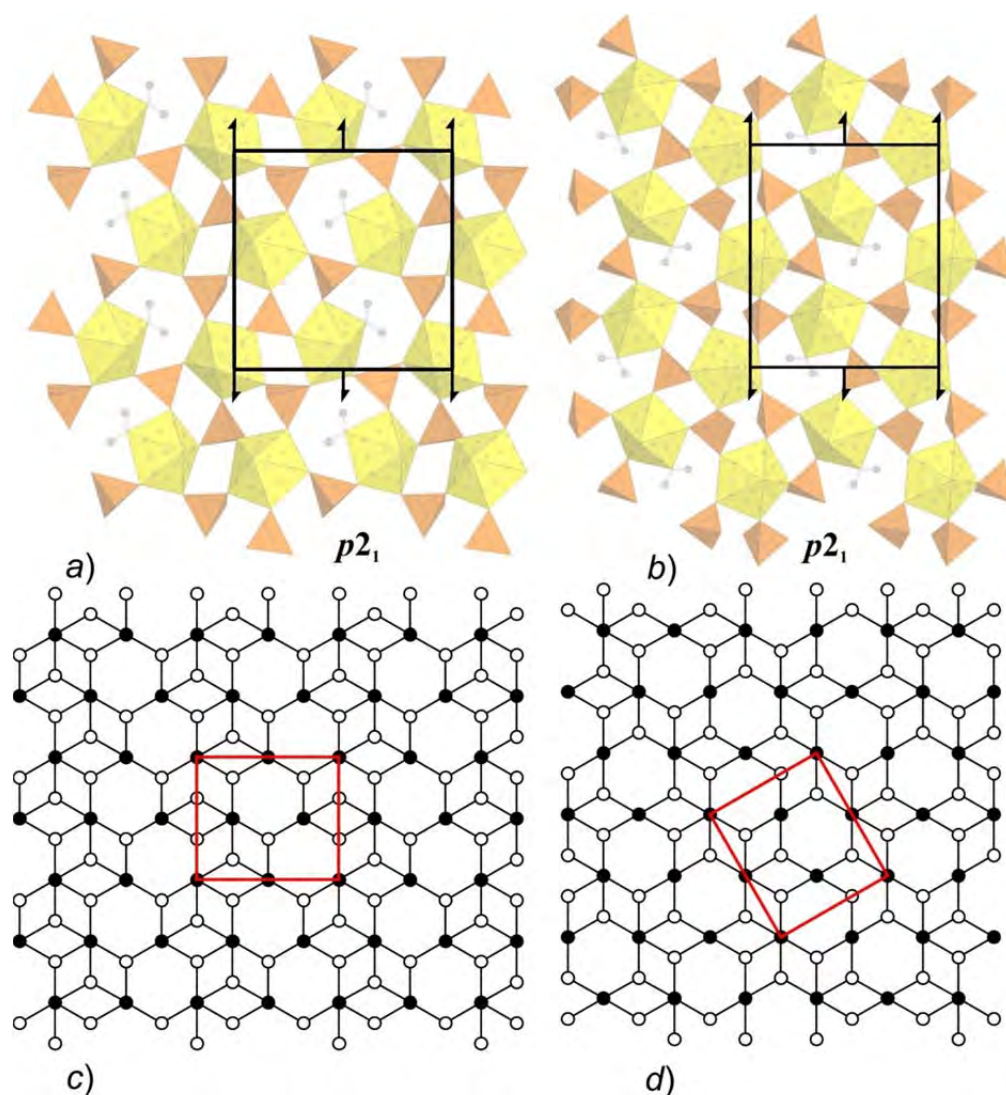


Figure 3.34. Layer group symmetry of the uranyl-bearing layers of $cc2-2:3-4$ (a) and $cc2-2:3-10$ (b) topological types and ideal graphs for these topologies (c and d, respectively). Legend: see Fig. 3.30.

Dehydration-Driven Evolution of Topological Complexity in Ethylammonium Uranyl Selenates

High solubility and ability to form single crystals of good size and quality allows considering uranyl selenite and selenate systems as a model for the studies of natural and technological processes involving uranyl-bearing compounds. In general, particular chemical composition of a crystalline phase corresponds to a single synthetic experiment, but sometimes synthetic systems demonstrate expanded diversity. Thus, the following case can be considered as unprecedented.

Single crystals of four novel uranyl selenate and selenite-selenate oxysalts with protonated ethylamine molecules, $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_2[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (**125**), $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_3[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)]$ (**126**), $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)]$ (**127**), and $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**128**) have been prepared by isothermal evaporation from aqueous solution within the single experiment (Gurzhiy et al., 2017a). The unit-cell and refinement parameters for **125–128** are reported in Table S3.7.

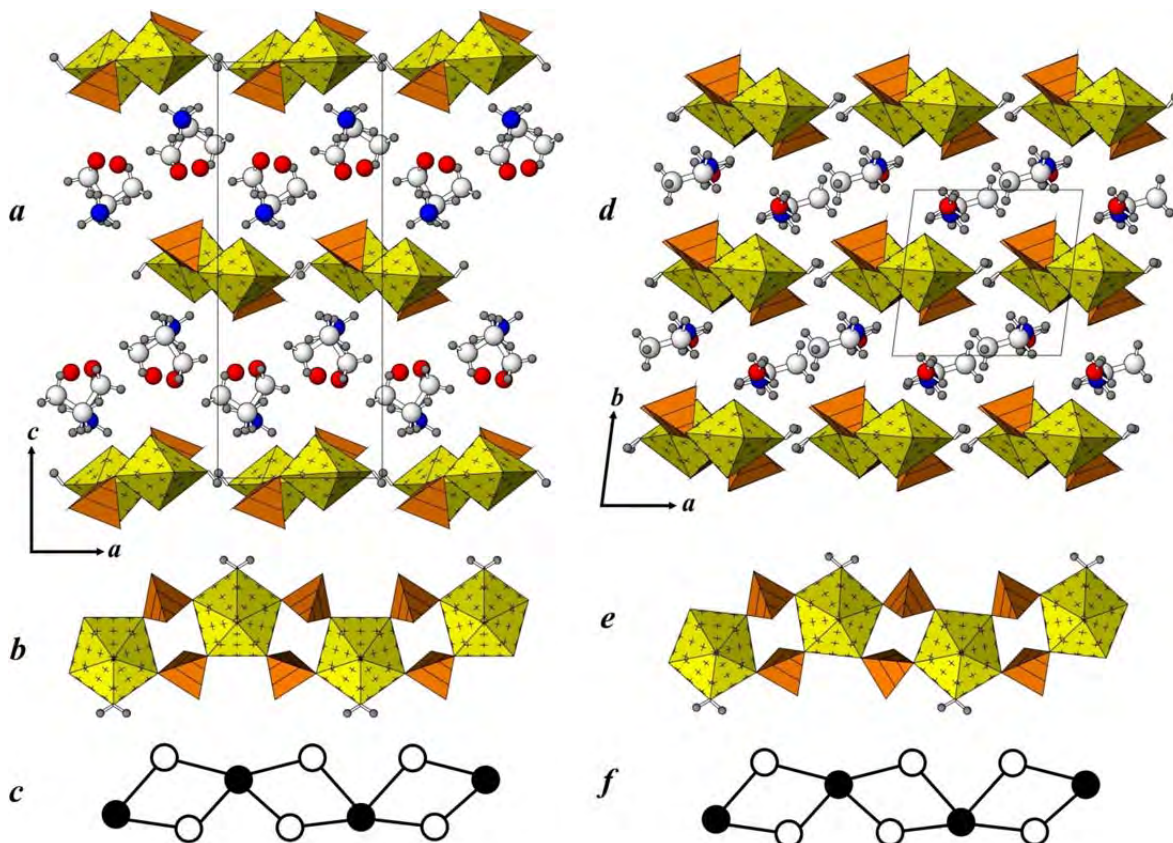


Figure 3.35. The crystal structure of **125** projected along the b axis (a), the $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ chain in the crystal structure of **125** (b), and its graphical representation (c); the crystal structure of **128** projected along the c axis (d), the uranyl selenate chain in the crystal structure of **128** (e), and its graphical representation (f); Legend: U polyhedra = yellow; Se polyhedra = orange; C, N and O atoms are white, blue and, respectively; hydrogen atoms are small grey circles; black nodes = U atoms, white nodes = Se atoms.

The U and Se coordination polyhedra in the structure of **125** polymerize by sharing common O atoms to form one-dimensional uranyl selenate $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ anionic chains (Fig. 3.35) running along the b axis. The chains are arranged into pseudo layers parallel to the (001) plane *via* hydrogen bonding between the ‘uranyl’ H_2O_6 molecules and terminal O5 atoms of selenate tetrahedra from the neighboring chains. One protonated ethylamine cation $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}]^+$ and one H_2O molecule are arranged between the pseudo-layers and provide their

linkage into a three-dimensional structure. Topology of the uranyl selenate chains in the structures of **125** and **128** (Fig. 3.35c, f) belongs to the $cc1-1:2-1$ type (graph is a vertex-sharing infinite chain of 4-membered rings). This topological type is one of the simplest and the most common chain topology in uranyl compounds with the $[TO_4]^{n-}$ tetrahedra ($T = S, Se, P, As$). See Chapter 3.1 for examples.

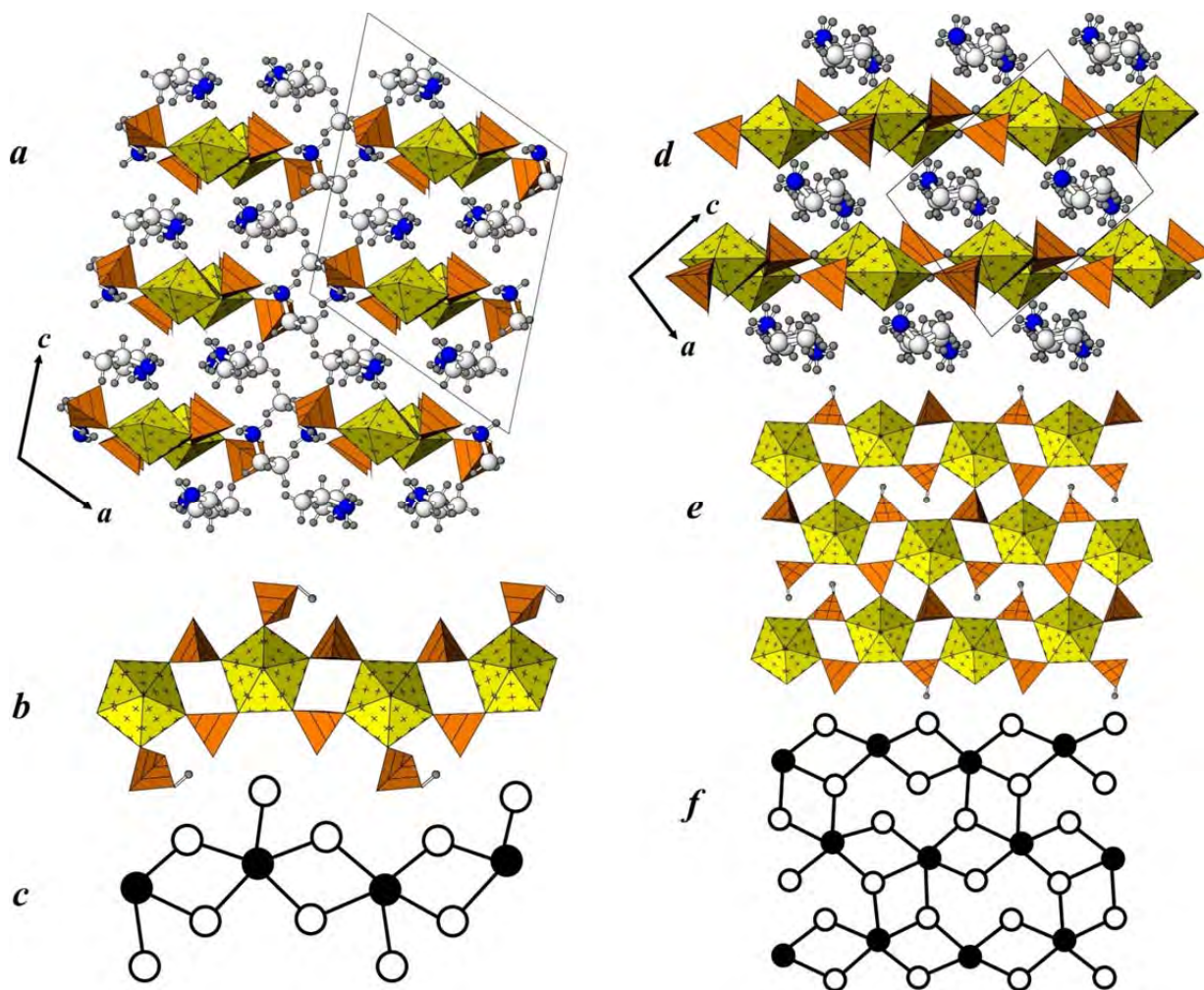


Figure 3.36. The crystal structures of **126** (a) and **127** (d) projected along the b axis; projection of uranyl selenate chain in **126** (b) and layer in **127** (e), and their graphs (c) and (f), respectively. Legend: see Fig. 3.35; Se^{6+} polyhedra = lined, Se^{4+} polyhedra = reticulated.

Linkage of the U and Se coordination polyhedra in the structure of **126** results in the formation of the $[(UO_2)(SeO_4)_2(HSeO_4)]^{3-}$ chains (Fig. 3.36b) arranged into pseudo-layers (as in **125**) parallel to the (-102) plane. However, in the crystal structure of **126**, there is no direct H-bonding linkage between the neighboring chains. The presence of monodentate tetrahedra shifts the chains relative to one another, making large gaps in between that are occupied by protonated ethylamine molecules, which provides the linkage between the neighboring chains via the $O \cdots H-N-H \cdots O$ bonding system. Another two ethylamine molecules are arranged in between

the pseudo layers. Topology of the $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)]^{3-}$ chain in the structure of **126** belongs to the $cc1-1:3-2$ type and the graph could be described as a chain of vertex-sharing 4-membered rings (as the topology of **125**) with branches represented by additional white vertices one-connected to the black vertices. This topological type is quite rare in uranyl compounds and has been previously observed in the structure of $(\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4)[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)]$ (Ling et al., 2009).

The crystal structure of **127** is based upon the $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)]^-$ layers (Fig. 3.36e) parallel to (10-1). The negative charge of the layers is compensated by the protonated ethylamine molecules arranged in the interlayer space. The topology of the layers in the structure of **127** belongs to the $cc2-1:2-4$ type (Fig. 3.36f), one of the most representative among the layered uranyl compounds. Topology consists of condensed 4-membered rings and rather large 8-membered cycles. It should be noted, that almost all uranyl-based sheets with selenium of this topology contain protonated $[\text{HSeO}_3]^-$ or $[\text{HSeO}_4]^-$ groups, whereas uranyl molybdates and chromates do not: for instance, $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0.5}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$ (Almond and Albrecht-Schmitt, 2003), $(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2)[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_2\text{OH})](\text{NO}_3)$ (Gurzhiy et al., 2010), $[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2][(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})$ (Halasyamani et al., 1999), $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2][(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ (Krivovichev and Burns, 2003f) and $\text{Tl}_2[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2]$ ($T = \text{Cr}, \text{Mo}$) (Krivovichev et al., 2005c).

Condensation of the $[\text{UO}_6(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ pentagonal bipyramids and $[\text{SeO}_4]^{2-}$ tetrahedra in the structure of **128** leads to formation of infinite chains (Fig. 3.35e) running along the c axis. The chains form layered-like structure by making hydrogen bonds between the ‘uranyl’ H_2O molecule and terminal O atoms of the selenate tetrahedra from the neighboring chains. Layers are arranged parallel to (010). Negative charge of the uranyl selenate chains is compensated by the ethylamine and hydronium molecules arranged in between the pseudo layers. Distance of the interlayer space is about 4 Å, being calculated as the distance between the terminal O atoms of the adjacent layers.

The information-based complexity parameters for the 1D and 2D uranyl complexes in the structures of **125–128** are given in Table 3.15. Calculation has been performed in several stages. First, the structural complexity of the units has been analyzed taking into account its real layer group (LG) symmetry. Second, the topological complexity (according to the maximal LG symmetry) has been calculated. Fig. 3.37a shows the real LG symmetry ($p2_1/m$) of the uranyl selenate chains in the structure of **125**. To calculate the topological complexity parameters, a maximal symmetry of the chain should be taken into account. Such an ideal symmetry ($pbmm$, Fig. 3.37b) could be obtained if two non-shared O atoms of selenate tetrahedra would be arranged one above another along the c direction, so the mirror plane would pass through the

equatorial planes of uranyl bipyramids. Thereby, the *pbmm* LG will be the maximal symmetry group for each chain of $[(\text{UO}_2)(\text{T}^{6+}\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ composition and the *cc1-1:2-1* topological type, whereas the structural symmetry could vary significantly. For instance, Fig. 3.37c shows the real LG symmetry (*p-1*) of the uranyl selenate chain of the same topological type in the structure of **128**. The structural symmetry of the chain in the structure of **126** is described by the *p2₁* group (Fig. 3.38). But there are two possibilities of the ideal symmetry. Centrosymmetric *p2₁/m* group requires slight rotation of the one-connected (HSeO_4) tetrahedra, so that OH group should get into the mirror plane. Non-centrosymmetric *pbm2* LG option requires more alteration: rotation of all tetrahedra to one side of the chain's horizontal plane. Such rotations would affect neither chain's topology, nor formation of another topological isomer. The distinctive feature is that the topological complexity in both ideal cases is the same. Analysis of the uranyl selenite-selenate layer symmetry in the structure of **128** (Fig. 3.39) reveals that in this case the structural *p2₁/a* symmetry group is equal to the topological symmetry of the layer, so the maximal symmetry is realized in the crystal structure of **128**. Rotation of three-connected selenate tetrahedra or replacement of selenite for selenate groups could increase the symmetry but such alteration will give another topological isomer, so is not totally correct.

Table 3.15. Information-based topological and structural complexity parameters for **125–128**.

Compound	Structural complexity of the USe unit			Topological complexity of the USe unit			Complexity parameters for the crystal structure		
	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$	ν	I_G	$I_{G,total}$
125	32	3.571	114.286	32	2.875	92.000	184	4.611	848.335
126	38	4.248	161.421	38	3.616	137.421	208	5.700	1185.691
127	52	3.701	192.423	52	3.701	192.423	96	4.585	440.156
128	32	4.000	128.000	32	2.875	92.000	62	4.954	307.160

Topological similarities of the uranyl selenate structural units with consideration of chemical composition along with the complexity calculations allow to suggest two dehydration-driven evolution branches of the crystalline compounds in the aqueous system of uranyl nitrate – selenic acid – ethylamine (Fig. 3.40). As it was recently shown (Kovrugin et al., 2012b; Gurzhiy et al., 2015c) the reduction of H_2O content in the structure increases dimensionality of the structural unit. Therefore, the first evolution branch **125** → **126** → **127** could be regarded as a transition from the chain in **125** to the more complex chain in **126** with the release of H_2O and subsequent substitution for the hydrogenselenate group. The second stage in this branch is

merging of the chains in **126** into the layered structure in **127** through the replacement of $(\text{HSeO}_4)^-$ tetrahedra by $(\text{HSeO}_3)^-$ groups.

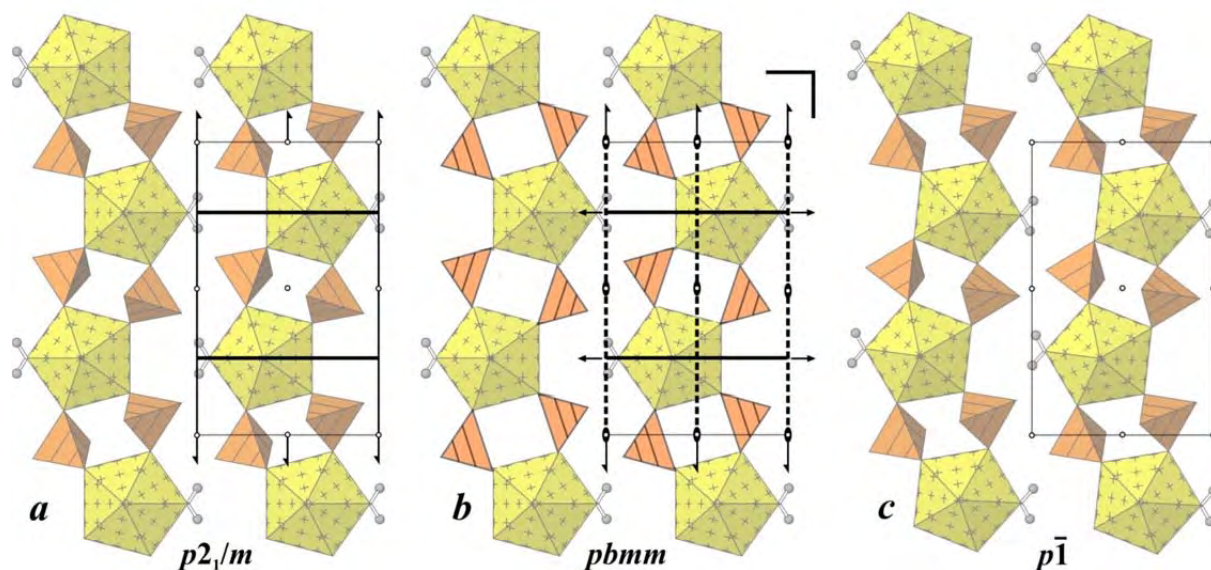


Figure 3.37. Layer group symmetry of the uranyl selenate chains in **125** (a) and **128** (c) and the maximal $pbmm$ layer symmetry group (b) for this topological type.

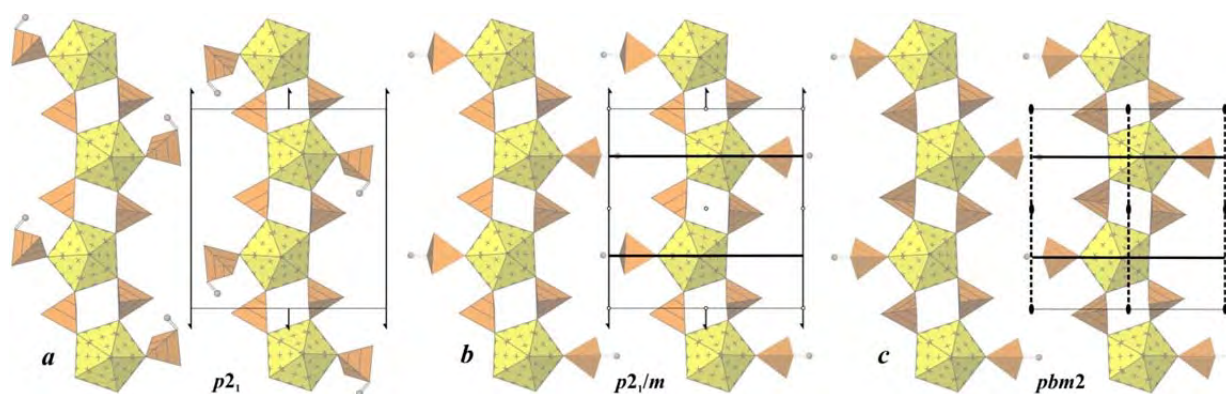


Figure 3.38. Layer group symmetry of the uranyl selenate chains in **126** (a) and two options of the idealized chain symmetry: centrosymmetric (b) and non-centrosymmetric (c).

Another evolution branch has the ‘structural’ character, because it links topologically the same compounds **125** and **128**, and transition is followed by the replacement of the interlayer H_2O molecules by protonated hydronium $(\text{H}_3\text{O})^+$ ions accompanied by the removal of one protonated ethylammonium molecule. Inclusion of the protonated H_2O complexes such as hydronium or Zundel cations in the crystal structures of uranyl compounds is well known (Gurzhiy et al., 2015a, 2016a; Krivovichev et al., 2006a) and usually occurs at the latest stage of crystallization process, which makes the direction of transition **125** \rightarrow **128** rather obvious and

identifies the compound **125** as a starting phase for both evolution branches, in agreement with the experimental observations.

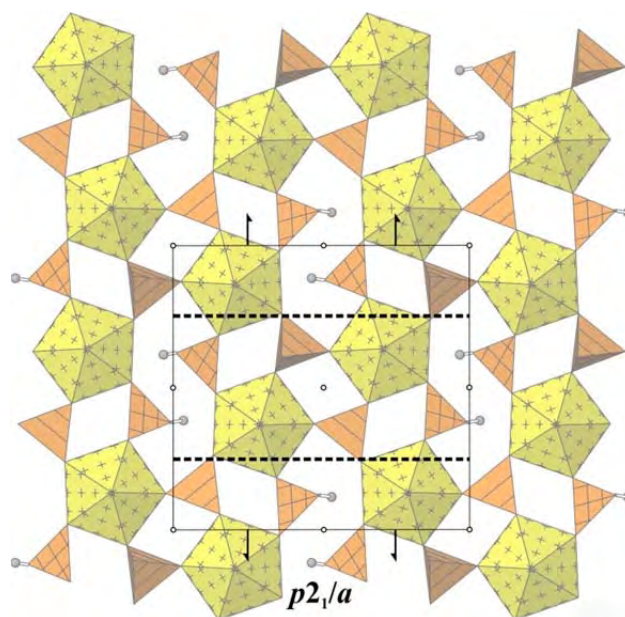


Figure 3.39. Symmetry of the uranyl selenite-selenate layers in **127**.

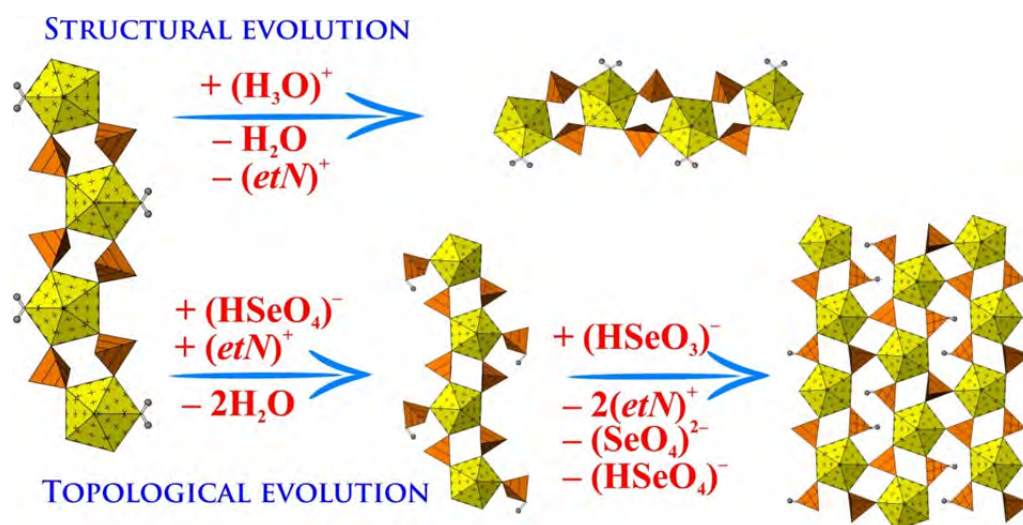


Figure 3.40. Scheme of structural and topological evolution in the aqueous ethylamine (*etN*) – uranyl – selenate system.

Simultaneous discovery of the **125–128** phases in the same solution is unprecedented and more likely indicates the high sensitivity of the system to the local changes in organic (inorganic) substance concentrations and pH. Thus, structural analysis and information-based topological complexity calculations shed the light on the possible sequence of crystalline phases formation, showing both topological and structural branches of evolution.

Dimensional Reduction in Uranyl Oxysalts

The principle of dimensional reduction states that incorporation of an ionic reagent and H₂O molecules into parent salts results in derivative compounds with decreasing dimensionality of the structural unit. This principle was proposed in (Long et al., 1996) for the description of decreasing dimensionality of chalcogenide structural units in *REE* sulphides and selenides. This principle was applied to various materials, including a wide class of ternary compounds (Tulsky and Long, 2001), organic-inorganic composites (Haddad et al., 2003), and some inorganic-oxysalt-based systems (Krivovichev, 2008). The Chapter reports further extension of the dimensional reduction principle onto wide class of uranyl oxysalts containing monovalent organic and inorganic cations that play the role of reduction agents in complex uranyl-bearing systems (Kovrugin et al., 2012b). This idea came from the structural studies of eight novel uranyl selenate compounds with protonated methylamine molecules: (CH₃NH₃)₂[(UO₂)(SeO₄)₂(H₂O)](H₂O) (**129**), (CH₃NH₃)₂[(UO₂)(SeO₄)₂(H₂O)] (**130**), (CH₃NH₃)₂[(UO₂)₂(SeO₄)₃] (**131**), (CH₃NH₃)(H₃O)[(UO₂)₂(SeO₄)₃(H₂O)](H₂O) (**132**), (CH₃NH₃)₄[(UO₂)₃(SeO₄)₅](H₂O)₄ (**133**), (CH₃NH₃)(H₅O₂)(H₃O)₂[(UO₂)₃(SeO₄)₅](H₂O)₄ (**134**), (CH₃NH₃)₄(H₃O)₂[(UO₂)₅(SeO₄)₈(H₂O)](H₂O)₄ (**135**), and (CH₃NH₃)_{1.5}(H₅O₂)_{1.5}(H₃O)₃[(UO₂)₅(SeO₄)₈(H₂O)](H₂SeO₄)_{2.6}(H₂O)₃ (**136**). All crystals were obtained from the synthetic experiments, in which uranyl nitrate, selenic acid, methylamine and deionized distilled water were taken in various proportions. Crystallographic data and refinement parameters for **129–136** are listed in Tables S3.8 and S3.9.

As it can be seen from the crystal chemical formulae, compounds **129–136** can be divided according to the U:Se ratio into 4 groups: 1:2 (**129, 130**), 2:3 (**131, 132**), 3:5 (**133, 134**), and 5:8 (**135, 136**). In addition, these structures have various dimensionalities of U-bearing complexes. Thus the structure of compound **129** is built on 1D units of [(UO₂)(SeO₄)₂(H₂O)]²⁻ composition and *cc1-1:2-1* topological type. The crystal structure of **130** has the same composition, but increased 2D dimensionality of U-bearing complexes with *cc2-1:2-3* topology. The crystal structures of **131–136** are based on layered complexes. Besides, the crystal structures of **133, 134** and **135, 136** are based upon topologically similar inorganic sheets with [(UO₂)₃(SeO₄)₅]⁴⁻ and [(UO₂)₅(H₂O)(SO₄)₈]⁶⁻ compositions, respectively, but which represent various geometric isomers. Nevertheless, all eight novel compounds can be described by the general formula [CH₃NH₃]_{*n*}(UO₂)_{*p*}(TO₄)_{*q*}(H₂O)_{*r*}. In order to investigate the chemistry-structure relationships, we employ the dimensional reduction principle (Long et al., 1996; Tulsky and Long, 2001; Haddad et al., 2003; Alekseev et al., 2007). In order to put the study in more general context, the whole

range of the compounds with the general formula $A_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q(\text{H}_2\text{O})_r$ (A = monovalent cation; $T = \text{S, Se, Cr, Mo}$; $n = 2(q - p)$) has been analyzed. It was supposed that the basic highly-polymerized 3-dimensional parent structure is that of $(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)$, whereas the role of reducing agents is played by $A_2(\text{TO}_4)$ and H_2O . As a consequence, the relationships between different compositions and structures may be visualized using the $\text{UO}_2\text{TO}_4 - A_2\text{TO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ compositional diagram (Fig. 3.41). Table S3.10 summarizes formulas and dimensional characteristics of the structures of respective compounds that were used for analysis in (Kovrugin et al., 2012b). The diagram shown in Figure 3.41 may be divided into regions, where structures have the same dimensionality values (0 = finite clusters, 1 = chains, 2 = sheets, 3 = frameworks). Definition of the borders between the fields is not unambiguous and is rather tentative in character. For instance, due to the presence of only one point [35] (Krivovichev and Burns, 2001, 2002a, 2002b, 2003d) corresponding to the 0D phases, the borders between the 0D and 1D fields are hypothetical. We suppose these borders are subparallel to the borders between 1D-and-2D, 2D-and-3D fields, and are in agreement with the principle of dimensional reduction for inorganic oxysalts. However, some deviations are observed. The points [20] (Blatov et al., 1988; Kuchumova et al., 1989) and [22] (Baeva et al., 2006) are located within the 2D field, but correspond to the 3D framework structures with the $A_6(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$ and $A_6(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{7.5}$ compositions, respectively. We attribute these deviations to the double role of H_2O : in most cases, it acts as reducing agent, whereas, in the cases of [20] and [22], it simply fills cavities of the uranyl-based framework.

For more detailed demonstration of the principle of dimensional reduction in the system, one may consider the line originating from the left and ending at the top corner of the diagram. The line describes compounds with the composition $A_n(\text{UO}_2)_p(\text{TO}_4)_q$. The points [23] (Krivovichev and Burns, 2007), [29] (**133**, Kovrugin et al., 2012b), [27] (Krivovichev and Burns, 2003b), and [35] (Krivovichev and Burns, 2001, 2002a, 2002b, 2003d) correspond to the structures with dimensionalities equal to 3, 2, 1, and 0, respectively. The points [16] (**131**; Ross and Evans, 1960; Norquist et al., 2003b; Krivovichev and Burns, 2007; Krivovichev et al., 2002b; Nazarchuk et al., 2005) and [8] (Krivovichev and Burns, 2002b, 2003e, 2005; Krivovichev et al., 2002a, 2005c; Sadikov et al., 1988) are located on the borders between 2D-and-3D, 1D-and-2D fields, respectively. Thus, the dimensionality of the structural unit is decreasing from the points [23] (Krivovichev and Burns, 2007) to [35] (Krivovichev and Burns, 2001, 2002a, 2002b, 2003d), which is in agreement with the principle of dimensional reduction.

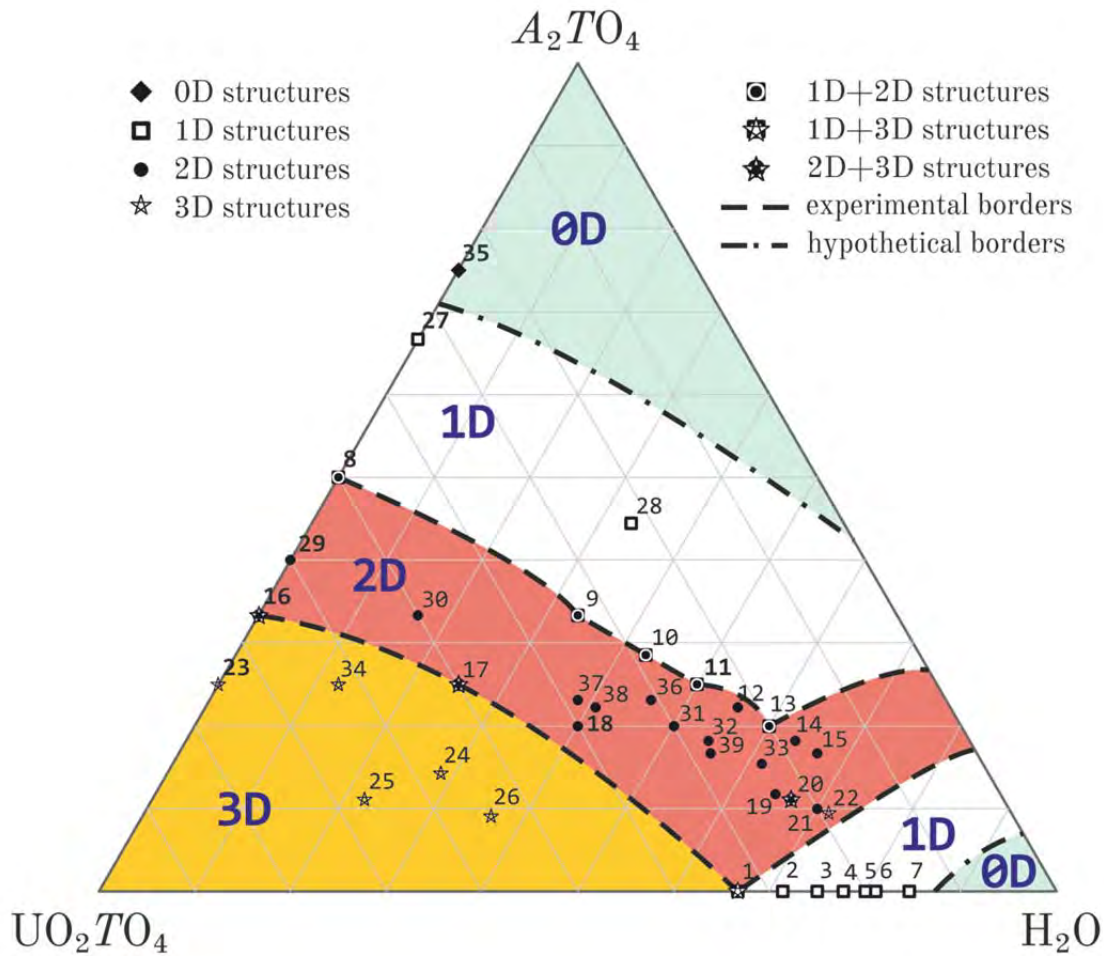


Figure 3.41. Dimensional fields on the compositional diagram of the $\text{UO}_2\text{TO}_4 - \text{A}_2\text{TO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{monovalent cation}; T = \text{S, Se, Cr, Mo}; n = 2(q - p)$) system. See Table S3.10 for the list of compounds and (Kovrugin et al., 2012b) for references.

Since the paper (Kovrugin et al., 2012b) has been published, structural data for compounds within the named system significantly increased. And new data belong to both natural and synthetic groups of compounds: for example, Na-bearing mineral geschieberite (Plášil et al., 2015b), K-bearing minerals fermiite, oppenheimerite (Kampf et al., 2015b), klaprothite, ottohahnite, and péligotite (Kampf et al., 2017b); recently studied K-bearing synthetic systems (Gurzhiy et al., 2016b; Korniyakov et al., 2020), and novel synthetic uranyl selenate phases with protonated ethylammonium cations (Gurzhiy et al., 2017a). It is of interest that novel structural data in general fully correspond to the ternary diagram suggested in (Kovrugin et al., 2012b) and makes only minor adjustments at the borders between 0D – 1D, and 2D – 3D dimensional fields (Fig. 3.42).

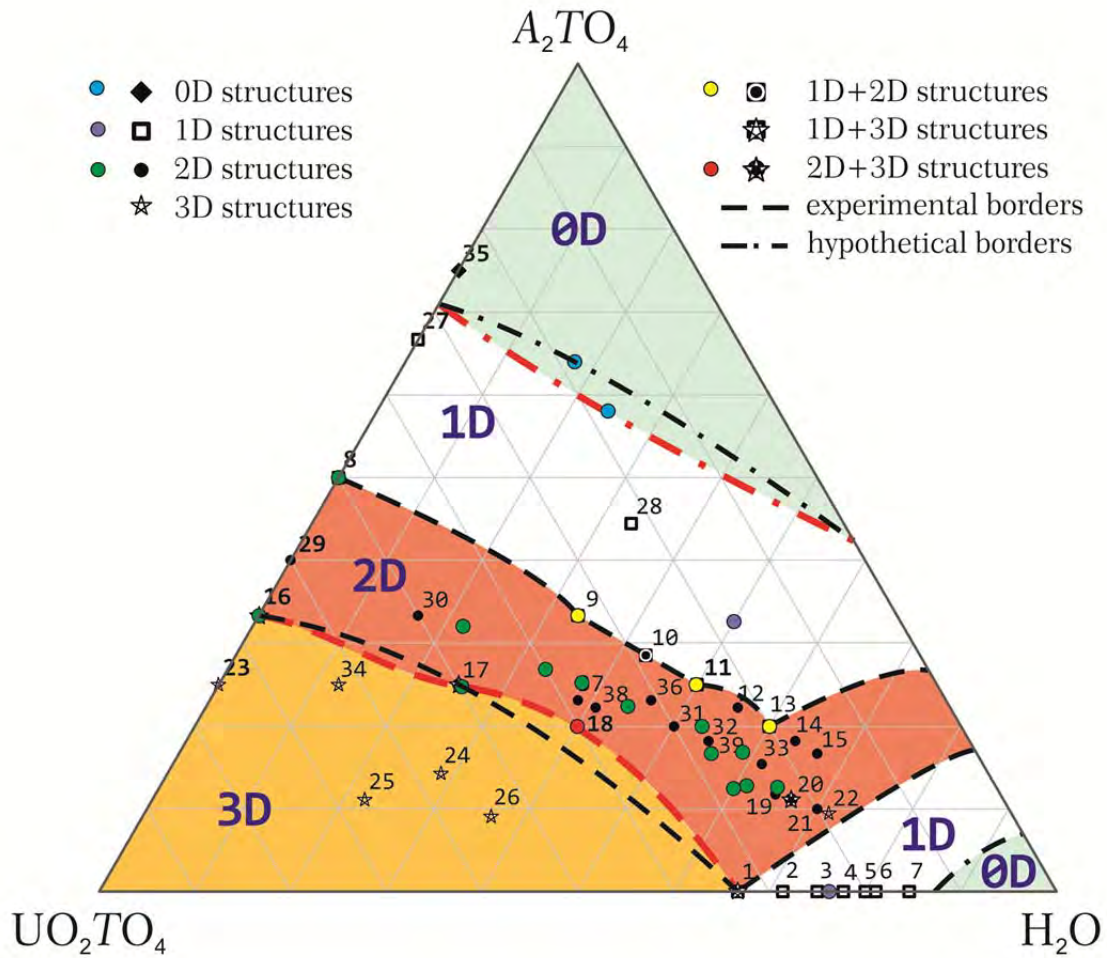


Figure 3.42. Corrected dimensional fields (red lines) on the compositional diagram of the $\text{UO}_2\text{TO}_4 - \text{A}_2\text{TO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{monovalent cation}$; $T = \text{S, Se, Cr, Mo}$; $n = 2(q - p)$) system according to the structural data reported since (Kovrugin et al., 2012b).

Conclusion

In the course of the dissertation work implementation, all the tasks were completed on compiling systematic crystal-chemical reviews on natural and synthetic uranyl sulfates, selenites and selenates, conducting experiments on the synthesis of analogs of natural uranyl compounds, and studying the stability of the crystal structures of uranyl compounds.

The following main results were obtained.

1. The crystal structures of novel 117 U(VI)-bearing compounds containing Se in various oxidation states and S were obtained and investigated; the structural models of 4 known synthetic uranyl compounds were refined.

2. The structures of 4 natural U(VI)-bearing phases were solved or refined.

3. The crystal structures of 6 actinide-bearing phases have been examined using X-ray diffraction method at non-ambient temperatures.

4. Comparison of the isotopic natural and synthetic uranyl-bearing compounds suggests that formation of uranyl selenite and significant portion of uranyl sulfate minerals requires heating, which most likely, keeping in mind their surface or near-surface occurrence conditions, can be attributed to the radioactive decay. The presence of edge-sharing uranyl bipyramids (for instance, structures with phosphuranylite anion topology), most likely pointed to the temperatures of higher than 100 °C, and the crystal growth should apparently occur directly in hydrothermal conditions. The linkage of sulfate tetrahedra with uranyl polyhedra through the common edges also involves elevated temperatures, but of less values (~ 70–100 °C) than in the previous case, which could be achieved by cooling the system. Moreover, in the second case, crystallization might start much later at environmental conditions but from the initially heated solutions. The enriched solution might pass some way along the cracks in the bedrock, transferring (*ex. klaprothite-like*) clusters in the dissolved form.

5. The complexity of the uranyl-sulfate, -selenate and -selenite structural units varies significantly and it is highly dependent on the relative density of the layer (chain or cluster, respectively), which in turn depends on the connectivity of the U-, S- and Se-polyhedra: the more connectivity within the layer, the higher density is; and further the larger complexity parameters related to such structures. Two-connected arrangement of the S- and Se-centered tetrahedra or pyramids more likely enables easier possible rotation of these groups, which should make the structure less stable. In contrast, three-connected arrangement has a less degree of freedom, and thus it is more stable. The distribution of the complexity parameters confirms this observation.

6. Structural complexity studies revealed that the majority of synthetic compounds have the topological symmetry of uranyl-sulfate, -selenate and -selenite building blocks equal to the structural symmetry, which means that the highest symmetry of uranyl complexes is preserved regardless of the interstitial filling of the structures. Whereas the real symmetry of U-bearing complexes in the structures of minerals is lower than their topological symmetry, which means that interstitial cations and H₂O molecules significantly affect the structural architecture of natural compounds. At the same time, structural complexity parameters for the whole structure are usually higher for the minerals than that for synthetic compounds of a similar or close organization, which probably indicates the preferred existence of such natural-born architectures.

7. Studies of thermal behavior of crystal structures of a number of uranium-bearing minerals and synthetic compounds shows that uranyl complexes are one of the most stable and rigid blocks in the structural architecture of natural and synthetic uranyl compounds, which governs the thermal behavior of the whole structure regardless of the dimensionality of U⁶⁺-bearing substructural units and both the arrangement and the chemical composition of an interlayer structure.

8. The crystal-chemical review of a family of Cs₂[(AnO₂)₂(TO₄)₃] (where An = U, Np; T = S, Se, Cr, Mo) compounds have been prepared, supported with the results of spectroscopic and thermal characteristics measurements that were not studied previously. It was shown that the preservation of the structural motive does not mean the preservation of chemical and physical properties, an alteration of which is the result of a change in the local coordination of Cs + cations.

9. The crystal-chemical review of a family of M²⁺[(UO₂)(T⁶⁺O₄)₂(H₂O)](H₂O)₄ (where M = Ni, Mg, Zn, Co, Fe, Mn; T = S, Se) compounds have been prepared, in which a relationship between the crystallization of various polytype modifications, and the size of the tetrahedral oxoanion and the ionic radius of the divalent metal cation was found. It was shown that the intermediate in composition orthorhombic modification among them is the most stable, and an increase of the initial pH creates more acceptable conditions for phase formation in these systems with a radius of divalent metal ions of more than 0.72 Å.

10. As the result of phase formation studies in mixed sulfate-selenate uranyl-bearing systems with various mono- and divalent cations, the presence of crystal-chemical restrictions on the incorporation of Se into the structures of uranyl sulfates was found, which in some cases affected the absence of a continuous solid solution along with the absence of isostructural sulfate and selenate phases. Selective Se-S substitution was demonstrated, depending on the coordination state of the tetrahedral oxyanion.

11. In the crystal structures of uranyl-bearing compounds templated by amine molecules, the structure formation is regulated by systems of hydrogen bonds and the arrangement of hydrophobic and hydrophilic parts of molecules relative to voids and dense fragments of inorganic complexes. The proposed principle of molecules' organization in the interlayer space of compounds can be summarized as follows: the hydrophobic zones of an organic complex (a packing or a single molecule) are associated with the space of large hollow rings of an inorganic complex, whereas hydrophilic zones tend to tight aggregates of small rings. Based on the structural studies of uranyl compounds with cyclic polyamines, it has been shown that templated structures with large and multi-charged organic cations lead to the formation of rare and much more complex topologies of structural complexes than in more common crystall structures.

References

1. Alcock N.W., Roberts M.M. Actinide Structural Studies. Part 1. Crystal and Molecular Structures of Dinitratodioxobis(triphenylphosphine oxide)neptunium(VI), Dinitratodioxobis(triphenylphosphine oxide)uranium(VI), and Dichlorodioxo(triphenylphosphine oxide)neptunium(VI) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**. V. 1982. P. 25–31.
2. Alcock N.W., Roberts M.M., Brown D. Actinide structural studies. Part 3. The crystal and molecular structures of $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $2\text{NpO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Dalton Trans.* **1982**. V. 1982. P. 869–873.
3. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Fukin G.K. Crystal structure of $\text{CoUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 293 K // *Crystallogr. Rep.* **2005**. V. 50. P. 914–917.
4. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Marychev M.O., Ivanov V.A., Fukin G.K. Crystal Structure and Nonlinear Optical Properties of the $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Compound at 293 K // *Crystallogr. Rep.* **2006**. V. 51. P. 29–33.
5. Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Armbruster T., Depmeier W., Suleimanov E.V., Chuprunov E.V., Golubev A.V. Dimensional Reduction in Alkali Metal Uranyl Molybdates: Synthesis and Structure of $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)\text{O}(\text{MoO}_4)]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**. V. 633. P. 1979–1984.
6. Almond P., Albrecht-Schmitt T.E. Hydrothermal syntheses, structures, and properties of the new uranyl selenites $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$, $\text{M}[(\text{UO}_2)(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), and $\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2$ // *Inorg. Chem.* **2002a**. V. 41. P. 1177–1183.
7. Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Expanding the remarkable structural diversity of uranyl tellurites: Hydrothermal preparation and structures of $\text{KUO}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})$, $\text{Tl}_3\{(\text{UO}_2)_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{Te}_2\text{O}_6)\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Tl}_2(\text{UO}_2(\text{TeO}_3))_2$, and $\text{Sr}_3((\text{UO}_2)(\text{TeO}_3))_2(\text{TeO}_3)_2$ // *Inorg. Chem.* **2002b**. V. 41. P. 5495–5501.
8. Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Do secondary and tertiary ammonium cations act as structure-directing agents in the formation of layered uranyl selenites? // *Inorg. Chem.* **2003**. V. 42. P. 5693–5698.
9. Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Hydrothermal synthesis and crystal chemistry of the new strontium uranyl selenites, $\text{Sr}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]$ // *Am. Mineral.* **2004**. V. 89. P. 976–980.

10. Almond P.M., Peper S., Bakker E., Albrecht-Schmitt T.E. Variable dimensionality and new uranium oxide topologies in the alkaline-earth metal uranyl selenites $AE[(UO_2)(SeO_3)_2]$ ($AE=Ca, Ba$) and $Sr[(UO_2)(SeO_3)_2] \cdot 2H_2O$ // *J. Solid State Chem.* **2002**. V. 168. P. 358–366.
11. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. Completion and refinement of crystal structures with *SIR92* // *J. Appl. Cryst.* **1993**. V. 26. P. 343-350.
12. Baeva E.E., Virovets A.V., Peresykina E.V., Serezhkina L.B. Crystal Structure of $Na_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2] \cdot 6.5H_2O$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**. V. 51. P. 210–219.
13. Bechstedt F., Kackell P., Zywietz A., Karch K., Adolph B., Tenelsen K., Furthmüller J. Polytypism and Properties of Silicon Carbide // *Phys. Stat. Sol.* **1997**. V. 202. P. 35–62.
14. Becquerel H. Sur les radiations émises par phosphorescence // *Comptes Rendus.* **1896a**. V. 122. P. 420–421.
15. Becquerel H. Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents // *Comptes Rendus.* **1896b**. V. 122. P. 501–503.
16. Blatov V.A., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N., Trunov V.K. Crystal structure of uranyl selenate, $2UO_2SeO_4 \cdot H_2SeO_4 \cdot 8H_2O$ // *Koord. Khim.* **1988**. V. 14. P. 1705–1708. (in Russian).
17. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* **2014**. V. 14. P. 3576–3586.
18. Boeyens J.C.A., Ichharam V.V.H. Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ // *Z. Kristallogr.* **2002**. V. 217. P. 9–10.
19. Bragg W.L. The structure of silicates // *Z. Kristallogr.* 1930. V. 74. P. 237-305.
20. Brindley G.W. X-Ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite // *Clays Clay Miner.* **1988**. V. 36(3). P. 193-213.
21. Brugger J., Meisser N., Burns P.C. Contribution to the mineralogy of acid drainage of uranium minerals: marecottite and the zippeite-group // *Amer. Miner.* **2003**. V. 88. P. 676–685.
22. Bruker *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **2009a**.
23. Bruker AXS. *Topas V4.2*. Karlsruhe, Germany. **2009b**.
24. Bookin A.S., Drits V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals i. possible polytypes and their diffraction features // *Clays Clay Miner.* **1993**. V. 41(5). P. 551–557.
25. Burakov B.E., Strykanova E.E., Anderson E. Secondary uranium minerals on the surface of Chernobyl “Lava” // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**. V. 465. P. 1309–1311.

26. Burns P.C. The crystal chemistry of uranium. In: Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, P.C. Burns and R.C. Ewing, Eds. Mineralogical Society of America and Geochemical Society. Rev. Mineral. Geochem. **1999**. V. 38. P. 23–90.
27. Burns P.C. A new uranyl phosphate chain in the structure of parsonsite // Am. Mineral. **2000**. V. 85. P. 801–805.
28. Burns P.C. A new uranyl sulfate chain in the structure of uranopilite // Canadian Mineralogist. **2001**. V. 39. P. 1139–1146.
29. Burns P.C. U⁶⁺ minerals and inorganic compounds: Insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures // Canadian Mineralogist. **2005**. V. 43. P. 1839–1894.
30. 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.
31. Burns P.C., Hayden L.A. A uranyl sulfate cluster in Na₁₀[(UO₂)(SO₄)₄](SO₄)₂·3H₂O // Acta Crystallogr. **2002**. V. C58. P. i121–i123.
32. Burns W.L., Ibers J.A. Syntheses and structures of three f-element selenite/hydroselenite compounds // J. Solid State Chem. **2009**. V. 182. P. 1457–1461.
33. Burns P.C., Sigmon G.E. Uranium: Cradle to Grave // Mineralogical Association of Canada, Short Course Series. **2013**. V. 43. 437 p.
34. Burns P.C., Miller M.L., Ewing R.C. U⁶⁺ minerals and inorganic phases: a comparison and hierarchy of structures // Can. Mineral. **1996**. V. 34. P. 845–880.
35. Burns P.C., Ewing R.E., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of hexavalent Uranium: polyhedron geometries, bond-valence parameters, and polymerization of polyhedra // Can. Mineral. **1997**. V. 35. P. 1551–1570.
36. Burns P.C., Deely K.M., Hayden, L.A. The crystal chemistry of the zippeite group // Can. Mineral. **2003**. V. 41. P. 687–706.
37. Čejka J., Sejkora J., Mrázek Z., Urbanec Z., Jarchovský T. Jáchymovite, (UO₂)₈(SO₄)(OH)₁₄·13H₂O, a new uranyl mineral from Jáchymov, the Krusné hory Mts., Czech Republic, and its comparison with uranopilite // N. Jb. Mineral. Abh. **1996**. V. 170. P. 155–170.
38. Čejka J., Sejkora J., Deliens M. To the infrared spectrum of haynesite, a hydrated uranyl selenite, and its comparison with other uranyl selenites // Neues Jahrbuch Mineral. Monatshefte. **1999**. V. 6. P. 241–252.
39. Cesbron F., Bachet B., Oosterbosch R. La demesmaeckerite, sélénite hydraté d'uranium, cuivre et plomb // Bulletin B. Soc. Fr. Minéral. Cr. **1965**. V. 88. P. 422–425.

40. Cesbron F., Oosterbosch R., Pierrot R. Une nouvelle espèce minérale: La marthozite. Uranyl-sélénite de cuivre hydrate // B. Soc. Fr. Minéral. Cr. **1969**. V. 92. P. 278–283.
41. Cesbron F., Pierrot R., Verbeek T. La derriksite, $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, une nouvelle espèce minérale // B. Soc. Fr. Minéral. Cr. **1971**. V. 94. P. 534–537.
42. Charykova M.V., Krivovichev V.G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores – a review // Mineral. Petrol. **2017**. V. 111. P. 121–134.
43. Chazhengina S.Yu., Kotelnikova E.N., Filatov S.K. Solid solutions of normal paraffins // J. Struct. Chem. **1996**. V. 37(5). P. 791–799.
44. Chen F., Burns P.C., Ewing R.C. ^{79}Se : Geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms // J. Nucl. Mater. **1999**. V. 275. P. 81–88.
45. Christ C.L., Clark J.R., Evans H.T.Jr. Crystal structure of rutherfordine, UO_2CO_3 . *Science* **1955**, 121, 472–473.
46. Chukanov N.V., Pushcharovsky D.Y., Pasero M., Merlino S., Barinova A.V., Möckel S., Pekov I.V., Zadov A.E., Dubinchuk V.T. Larisaite, $\text{Na}(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl selenite mineral from Repete mine, San Juan County, Utah, U.S.A. // Eur. J. Mineral. **2004**. V. 16. P. 367–374.
47. Cooper M.A., Hawthorne F.C. The crystal structure of guilleminite, a hydrated Ba–U–Se sheet structure // Can. Mineral. **1995**. V. 33. P. 1103–1109.
48. Cooper M.A., Hawthorne F.C. Structure topology and hydrogen bonding in marthozite, $\text{Cu}^{2+}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_8$, a comparison with guilleminite, $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2](\text{H}_2\text{O})_3$ // Can. Mineral. **2001**. V. 39. P. 797–807.
49. *CrysAlisPro* Software System, versions 1.171.36.32 (**2013**) - 1.171.40.71a (**2020**); Rigaku Oxford Diffraction: Oxford, UK.
50. Deliens M., Piret P. La haynesite, sélénite hydraté d'uranyle, nouvelle espèce minérale de la Mine Repete, Comté de San Juan, Utah // Can. Mineral. **1991**. V. 29. P. 561–564.
51. Deliens M., Piret P. La rabejacite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nouveau sulfate d'uranyle et de calcium des gîtes du Lodévois, Hérault, France // Eur. J. Mineral. **1993**. V. 5. P. 873–877.
52. Demartin F., Diella V., Donzelli S., Gramaccioli C.M., Pilati T. The importance of accurate crystal structure determination of uranium minerals. I. Phosphuranylite $\text{KCa}(\text{H}_3\text{O})_3(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. **1991**. V. B47. P. 439–446.
53. Diefenbach K., Lin J., Cross J.N., Dalal N.S., Shatruck M., Albrecht-Schmitt T.E. Expansion of the rich structures and magnetic properties of neptunium selenites: Soft ferromagnetism in $\text{Np}(\text{SeO}_3)_2$ // Inorg. Chem. **2014**. V. 53. P. 7154–7159.

54. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* **2009**. V. 42. P. 339-341.
55. Doran M.B., Norquist A.J., O'Hare D. Exploration of Composition Space in Templated Uranium Sulfates // *Inorg. Chem.* **2003**. V. 42. P. 6989–6995.
56. Farrugia L.J. *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Cryst.* **1999**. V. 32. P. 837-838.
57. Farrugia L.J. *WinGX* and *ORTEP* for Windows: an update // *J. Appl. Cryst.* **2012**. V. 45. P. 849-854.
58. Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Grigor'ev M.S., Bessonov A.A., Astafurova L.N., Lapitskaya T.S., Krupa J.C. Sulfate Compounds of Hexavalent Neptunium and Plutonium // *Radiochim. Acta.* **1999**. V. 86. P. 17–22.
59. Fernandes H.M., Veiga L.H.S., Franklin M.R., Prado V.C.S., Taddei, J.F. Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: a study case at the Pocos de Caldas uranium mining and milling site, Brazil // *J. Geochem. Explor.* **1995**. V. 52. P. 161-173.
60. Filatov S.K. Visokotemperaturnaia Kristallohimia (High-Temperature Crystal Chemistry, in Russian) // Nedra, Leningrad, Russia. **1990**. 288 p.
61. Filatov S.K. Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case // *Phys. Stat. Sol.* **2008**. V. B245. P. 2490–2496.
62. Filatov S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature // *Crystallogr. Rep.* **2011**. V. 56. P. 953–961.
63. Filatov S.K., Kotelnikova E.N. Limits of isomorphous substitution of molecules in normal paraffins as a function of temperature // *J. Struct. Chem.* **1993**. V. 34(4). P. 593–601.
64. Filatov S.K., Kotelnikova E.N., Golynskaya O.A.. Limits of isomorphous substitution of C_nH_{2n+2} chains in paraffins as a function of temperature // *Z. Kristallogr.* **1989**. V. 188. P. 161–167.
65. Finch R.J., Ewing R.C. The corrosion of uraninite under oxidizing conditions // *J. Nucl. Mater.* **1992**. V. 190. P. 133–156.
66. Finch R.J., Murakami T. Systematics and paragenesis of uranium minerals. In: Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, P.C. Burns and R.C. Ewing, Eds. Mineralogical Society of America and Geochemical Society. *Rev. Mineral. Geochem.* **1999**. V. 38. P. 91–179.

67. Finch R.J., Cooper M.A., Hawthorne F.C., Ewing R.C. Refinement of the crystal structure of rutherfordine. *Can. Mineral.* **1999**, 37, 929–938.
68. Forbes T.Z., Burns P.C. Structures and syntheses of four Np⁵⁺ sulfate chain structures: Divergence from U⁶⁺ crystal chemistry // *J. Solid State Chem.* **2005**. V. 178. P. 3455–3462.
69. Forbes T.Z., Goss V., Jain M., Burns P.C. Structure Determination and Infrared Spectroscopy of K(UO₂)(SO₄)(OH)(H₂O) and K(UO₂)(SO₄)(OH) // *Inorg. Chem.* **2007**. V. 46. P. 7163–7168.
70. Frondel C. Studies of uranium minerals (X): Uranopilite // *Amer. Mineral.* **1952**. V. 37. P. 950–959.
71. Frondel C., Ito J., Honea R.M., Weeks A.M. Mineralogy of the zippeite group // *Can. Mineral.* **1976**. V. 14. P. 429–436.
72. Frost R.L., Weier M.L., Reddy B.J., Čejka J. A Raman spectroscopic study of the uranyl selenite mineral haysenite // *J. Raman Spectrosc.* **2006**. V. 37. P. 816–821.
73. Gelfort E. Nutzung der spaltprodukte nach aufarbeitung ausgedienter brennelemente // *Atomwirtsch. Atomtech.* **1985**. V. 30. P. 32–36.
74. Ginderow D., Cesbron F. Structure de la demesmaekerite, Pb₂Cu₅(SeO₃)₆(UO₂)₂(OH)₆·2H₂O // *Acta Crystallogr.* **1983a**. V. C39. P. 824–827.
75. Ginderow D., Cesbron F. Structure de la derriksite, Cu₄(UO₂)(SeO₃)₂(OH)₆ // *Acta Crystallogr.* **1983b**. V. C39. P. 1605–1607.
76. Grathoff G.H., Moore D.M. Illite polytype quantification using wildfire calculated X-Ray diffraction patterns // *Clays Clay Miner.* **1996**. V. 44(6). P. 835–842.
77. Grechishnikova E.V., Virovets A.V., Peresypkina E.V., Serezhkina L.B. Synthesis and crystal structure of the (C₂N₄H₇O)[UO₂(SO₄)(OH)]·0.5H₂O // *Zh. Neorg. Khim.* **2005**. V. 50. P. 1800–1805. (in Russian).
78. Grigor'ev M.S., Charushnikova I.A., Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Yanovskii A.I., Struchkov Y.T. Crystal and molecular structure of neptunium(V) complex molybdate K₃NpO₂(MoO₄)₂ // *Radiokhim.* **1992**. V. 34. P. 7–12. (in Russian).
79. Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Yanovskii A.I., Struchkov Yu.T., Krot N.N. Synthesis, crystal and molecular structure of complex neptunium(V) sulfates (Co(NH₃)₆)(NpO₂(SO₄)₂)·2H₂O and (Co(NH₃)₆) H₈O₃(NpO₂(SO₄)₃) // *Radiokhim.* **1999**. V. 33. P. 54–60. (in Russian).
80. Grigor'ev M.S., Fedoseev A.M., Budantseva N.A. Crystal Structure of the Mixed-Valence Neptunium Compound Na₆[(Np^VO₂)₂(Np^{VI}O₂)(MoO₄)₅] · 13H₂O // *Russ. J. Coord. Chem.* **2003**. V. 29. P. 877–879.

81. Guesdon A., Chardon J., Provost J., Raveau B. A copper uranyl monophosphate built up from CuO_2 infinity chains: $\text{Cu}_2\text{UO}_2(\text{PO}_4)_2$ // *J. Solid State Chem.* **2002**. V. 165. P. 89–93.
82. Guinier A., Bokij G.B., Boll-Dornberger K., Durovic S., Jagodzinski H., Krishna P., De Wolff P.M., Zvyagin B.B., Cox D.E., Goodman P., Hahn Th., Kuchitsu K., Abrahams S.C. Nomenclature of polytype structures // *Acta Cryst.* **1984**. V. A40. P. 399-404.
83. Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. Synthesis and crystal structure of new uranyl selenate $\text{Ni}_2(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_{16}$ // *Vestnik of St. Petersburg University, Ser. 7. Geology and Geography.* **2008**. V. 2008. № 3. P. 33-40. (in Russian).
84. Gurzhiy V.V., Plášil J. Structural complexity of natural uranyl sulfates // *Acta Crystallographica Section B.* **2019**. V. B75. P. 39-48.
85. Gurzhii V.V., Bessonov A.A., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Armbruster T., Myasoedov B.F. Crystal Chemistry of Selenates with Mineral-Like Structures: VIII. Butlerite Chains in the structure of $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ // *Geology of Ore Deposits.* **2009**. V. 51. №. 8. P. 833-837.
86. Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Supramolecular templates for the synthesis of new nanostructured uranyl compounds: Crystal structure of $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_2\text{OH})](\text{NO}_3)$ // *Radiochem.* **2010**. V. 52. P. 1–6.
87. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Synthesis and structural study of new potassium uranyl selenates $\text{K}_2(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{K}_3(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ // *Radiochem.* **2011**. V. 53. №6. P. 569-575.
88. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Synthesis and structural studies of a new potassium uranyl selenate $\text{K}(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ with strongly deformed layers // *Radiochem.* **2012a**. V. 54. №1. P. 43-47.
89. Gurzhiy V.V., Mikhailenko P.A., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Synthesis and structure of a new uranyl selenate complex with 1-butylamine $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ // *Russ. J. Gen. Chem.* **2012b**. V. 82. No. 1. P. 23-26.
90. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. The role of potassium atoms in the formation of uranyl selenates: the crystal structure and synthesis of two novel compounds // *J. Geosci.* **2014a**. V. 59. №2. P. 123-133.

91. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Novel type of molecular connectivity in one-dimensional uranyl compounds: $[K@(18\text{-crown-6})(H_2O)][(UO_2)(SeO_4)(NO_3)]$, a new potassium uranyl selenate with 18-crown-6 ether // *Inorg. Chem. Commun.* **2014b**. V. 45. P. 93–96.
92. Gurzhiy V.V., Tyshchenko D.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Symmetry reduction in uranyl compounds with $[(UO_2)_2(TO_4)_3]^{2-}$ ($T = Se, S, Mo$) layers: crystal structures of the new guanidinium uranyl selenate and methylammonium uranyl sulfate // *Z. Kristallogr.* **2014c**. V. 229. P. 368-377.
93. Gurzhiy V.V., Kovrugin V.M., Tyumentseva O.S., Mikhailenko P.A., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Topologically and geometrically flexible structural units in seven new organically templated uranyl selenates and selenite–selenates // *J. Solid State Chem.* **2015a**. V. 229. P. 32–40.
94. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Hybrid one-dimensional 15-crown-5-ether-uranyl-selenate polymers in $[K@(C_{10}H_{20}O_5)][(UO_2)(SeO_4)(HSeO_4)(H_2O)]$: synthesis and characterization // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015b**. V. 641. №6. P. 1110-1113.
95. Gurzhiy V.V., Al-Shuray A.A., Britvin S.N., Krivovichev S.V. $Cu_3(SeO_4)_2(SeO_3OH)_2(H_2O)_{16}$ – The First Example of a Linear Octahedral-Tetrahedral Heptamer in Inorganic Compounds // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015c**. V. 2015. P. 5311-5313.
96. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Tyshchenko D.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Crown-ether-templated uranyl selenates: Novel family of mixed organic-inorganic actinide compounds // *Mendeleev Commun.* **2016a**. V. 26. P. 309–311.
97. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Tananaev I.G. Mixed uranyl sulfate-selenates: variable composition and crystal structures // *Cryst. Growth Des.* **2016b**. V. 16. P. 4482–4492.
98. Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Dehydration-driven evolution of topological complexity in ethylammonium uranyl selenates // *J. Solid State Chem.* **2017a**. V. 247. P. 105–112.
99. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Selective Se-for-S substitution in Cs-bearing uranyl compounds // *J. Solid State Chem.* **2017b**. V. 248. P. 126–133.
100. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Ring opening of azetidine cycle: First examples of 1-azetidinepropanamine molecules as a template in hybrid organic-inorganic compounds // *J. Mol. Struct.* **2018a**. V. 1151. P. 88–96.

101. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Cyclic polyamines as templates for novel complex topologies in uranyl sulfates and selenates // *Z. Kristallogr.* **2018b**. V. 233. P. 233–245.
102. Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Izatulina A.R., Sigmon G.E., Krivovichev S.V., Burns P.C. Structure refinement and thermal stability studies of the uranyl carbonate mineral andersonite, $\text{Na}_2\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3] \cdot (5+x)\text{H}_2\text{O}$ // *Minerals*. **2018c**. V. 8. P. 586.
103. Gurzhiy V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M., Murashko M.N., Kasatkin A.V., Plášil J. Crystal Chemistry and Structural Complexity of Natural and Synthetic Uranyl Selenites // *Crystals*. **2019a**. V. 9. №12. P. 639.
104. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Izatulina A.R., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Chemically induced polytypic phase transitions in the $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($T = \text{S}, \text{Se}$) system // *Inorg. Chem.* **2019b**. V. 58. P. 14760–14768.
105. Gurzhiy V.V., Tyumentseva O.S., Belova E.V., Krivovichev S.V. Chemically induced symmetry breaking in the crystal structure of guanidinium uranyl sulfate // *Mendeleev Commun.* **2019c**. V. 29. №4. P. 408-410.
106. Gurzhiy V.V., Korniyakov I.V., Szymanowski J.E.S., Felton D., Tyumentseva O.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V., Burns P.C. Chemically-induced structural variations of a family of $\text{Cs}_2[(\text{AnO}_2)_2(\text{TO}_4)_3]$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}$; $T = \text{S}, \text{Se}, \text{Cr}, \text{Mo}$) compounds: thermal behavior, calorimetry studies and spectroscopy characterization of Cs uranyl sulfate and selenate // *J. Solid State Chem.* **2020**. V. 282. P. 121077.
107. Gurzhiy V.V., Izatulina A.R., Krzhizhanovskaya M.G., Murashko M.N., Spiridonova D.V., Shilovskikh V.V., Krivovichev S.V. Thermal behavior of uranyl selenite minerals derriksite and demesmaekerite // *J. Geosci.* **2020b**. V. 65. №4. P. 249-259.
108. Haddad S., Awwadi F., Willet R.D. A Planar Bibringed $\text{Cu}_{10}\text{Br}_{22}^{2-}$ Oligomer: Dimensional Reduction and Recombination of the CuBr_2 Lattice via the $\text{N-H} \cdots \text{Br}^-$ and the $\text{C-Br} \cdots \text{Br}^-$ Synthons // *Cryst. Growth. Des.* **2003**. V. 3. №4. P. 501–505.
109. Halasyamani P.S., Francis R.J., Walker S.M., O'Hare D. New Layered Uranium(VI) Molybdates: Syntheses and Structures of $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_5$, $\text{C}(\text{NH}_2)_3(\text{UO}_2)(\text{OH})(\text{MoO}_4)$, $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2$, and $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* **1999**. V. 38. P. 271–279.
110. Hathaway B.J. A new look at the stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper(II) ion. In: *Complex Chemistry. Structure and Bonding, Volume 57* // Springer: Berlin, Heidelberg. **1984**. P. 55–118.

111. Hawthorne F. C. Graphical enumeration of polyhedral clusters // *Acta Crystallogr.* **1983**. V. A39. P. 724-736.
112. Hawthorne F. C. Towards a structural classification of minerals: the ${}^{\text{vi}}\text{M}^{\text{iv}}\text{T}_2\Phi_n$ minerals // *Am. Miner.* **1985**. V. 70. P. 455-473.
113. Hawthorne F. C. Structural hierarchy in $\text{M}^{[6]}\text{T}^{[4]}\Phi_n$ minerals // *Z. Kristallogr.* **1990**. V. 192. P. 1-52.
114. Hawthorne F.C., Ferguson R.B. Refinement of the crystal structure of kroehnkite // *Acta Crystallogr.* **1975**. V. B31. P. 1753–1755.
115. Hayden L.A., Burns P.C. The sharing of an edge between a uranyl pentagonal bipyramid and sulfate tetrahedron in the structure of $\text{KNa}_5[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4](\text{H}_2\text{O})$ // *Canad. Mineral.* **2002a**. V. 40. P. 211–216.
116. Hayden L.A., Burns P.C. A novel uranyl sulfate cluster in the structure of $\text{Na}_6(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ // *J. Solid State Chem.* **2002b**. V. 163. P. 313–318.
117. Hazen R.M., Downs R.T. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Volume 41: High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry // Mineralogical Society of America, Washington, DC, USA. **2001**. 596 p.
118. Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Kuz'mina M.A., Leoni M., Frank-Kamenetskaya O.V. Hydrated Calcium Oxalates: Crystal Structures, Thermal Stability and Phase Evolution // *Cryst. Growth Des.* **2018**. V. 18. P. 5465–5478.
119. Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Chukanov N.V., Panikorovskii T.L. Thermal behavior and phase transition of uric acid and its dihydrate form, the common biominerals uricite and tinnunculite // *Minerals.* **2019**. V. 9. P. 373.
120. Janeczek J. Natural fission reactors. In: Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, P.C. Burns and R.C. Ewing, Eds. Mineralogical Society of America and Geochemical Society. *Rev. Mineral. Geochem.* **1999**. V. 38. P. 321-392.
121. Johnson D.B. Chemical and Microbiological Characteristics of Mineral Spoils and Drainage Waters at Abandoned Coal and Metal Mines // *Water, Air, & Soil Pollution: Focus.* **2003**. V. 3. P. 47–66.
122. Johnson D.B. and Hallberg K.B. Acid mine drainage remediation options: a review // *Sci. Total. Environ.* **2005**. V. 338 P. 3–14.
123. Jouffret L.J., Wylie E.M., Burns P.C. Influence of the organic species and Oxoanion in the synthesis of two uranyl sulfate hydrates, $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and a uranyl Selenate-Selenite $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_3)]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**. V. 638. P. 1796–1803.

124. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J. Belakovskiite, $\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$, a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2014**. V. 78. P. 639–649.
125. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J. Bobcookite, $\text{NaAl}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{18}$, and wetherillite, $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, two new uranyl sulfate minerals from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineral. Mag.* **2015a**. V. 79. P. 695–714.
126. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J., Čejka J. Fermiite, $\text{Na}_4(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and oppenheimerite, $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, two new uranyl sulfate minerals from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2015b**. V. 79. P. 1123–1142.
127. Kampf A.R., Kasatkin A.V., Čejka J., Marty J. Plášilite, $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *J. Geosci.* **2015c**. V. 60. P. 1–10.
128. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J., Čejka J., Lapčák L. Shumwayite, $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new uranyl sulfate mineral from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2017a**. V. 81. P. 273–285.
129. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Marty J., Čejka J. Klaprothite, péligotite and ottohahnite, three new sodium uranyl sulfate minerals with bidentate $\text{UO}_7\text{-SO}_4$ linkages from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2017b**. V. 81. P. 753–779.
130. Kampf A.R., Plášil J., Čejka J., Marty J., Škoda R., Lapčák L. Alwilkinsite-(Y), a new rare-earth uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineral. Mag.* **2017c**. V. 81. P. 895–907.
131. Kampf A.R., Sejkora J., Witzke T., Plášil J., Čejka J., Nash B.P., Marty J. Rietveldite, $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$, a new uranyl sulfate mineral from Giveaway-Simplot mine (Utah, USA), Willi Agatz mine (Saxony, Germany) and Jáchymov (Czech Republic) // *Journal of Geosciences*. **2017d**. V. 62. P. 107–120.
132. Kampf A.R., Plášil J., Olds T.A., Nash B.P., Marty J. Ammoniozippeite, a New Uranyl Sulfate Mineral from the Blue Lizard Mine, San Juan County, Utah, and the Burro Mine, San Miguel County, Colorado, USA // *Canadian Mineralogist*. **2018a**. V. 56. P. 235–245.
133. Kampf A.R., Plášil J., Nash B.P., Marty J. Meitnerite, $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl-sulfate mineral with a sheet structure // *European Journal of Mineralogy*. **2018b**. V. 30. P. 999–1006.

134. Kampf A.R., Plášil J., Nash B.P., Marty J. Greenlizardite, $(\text{NH}_4)\text{Na}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral with phosphuranylite-type uranyl sulfate sheets from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2018c**. V. 82. P. 401–411.
135. Kampf A.R., Plášil J., Nash B.P., Marty J. Ammoniomathesiusite, a new uranyl sulfate–vanadate mineral from the Burro mine, San Miguel County, Colorado, USA // *Mineralogical Magazine*. **2019a**. V. 83. P. 115–121.
136. Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Marty J., Perry S.N. Feynmanite, a new sodium uranyl sulfate mineral from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2019b**. V. 83. P. 153–160.
137. Kampf A.R., Plášil J., Kasatkin A.V., Nash B.P., Marty J. Magnesioleydetite and straßmannite, two new uranyl sulfate minerals with sheet structures from Red Canyon, Utah // *Mineral. Mag.* **2019c**. V. 83. P. 349–360.
138. Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Nash B.P., Marty J. Lussierite, a new sodium uranyl sulfate mineral with bidentate $\text{UO}_7\text{--SO}_4$ linkage from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Miner. Mag.* **2019d**. V. 83. P. 799–808.
139. Kemnitz E., Werner C., Stiewe A., Worzala H., Trojanov S. Synthese und Struktur von $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ // *Z. Naturforsch.* **1996**. V. 51b. P. 14–18.
140. King B. Some Aspects of Structure and Bonding in Binary and Ternary Uranium(VI) Oxides // *Chem. Mater.* **2002**. V. 14. P. 3628–3635.
141. Klaproth M.G. Chemische Untersuchung des Uranits, einer neuentdeckten metallischen Substanz // *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arznei-gelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen*. **1789**. №2. P. 387–403.
142. Korniyakov I.V., Gurzhiy V.V., Szymanowski J.E.S., Zhang L., Perry S.N., Krivovichev S.V., Burns P.C. A Novel family of Np(VI) oxysalts: crystal structures, calorimetry, thermal behaviour and comparison with U(VI) compounds // *Cryst. Growth Des.* **2019**. V. 19. №5. P. 2811–2819.
143. Korniyakov I.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V. Dimensional evolution in hydrated K^+ -bearing uranyl sulfates: from 2D-sheets to 3D-frameworks // *CrystEngComm*. **2020**. V. 22. P. 4621–4629.
144. Korniyakov I.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Gurzhiy V.V. Crystal chemistry of the $M^{2+}[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $T = \text{S}, \text{Se}$) compounds: the interplay between chemical composition, pH and structural architecture // *CrystEngComm*. **2021**. V. 23. P. 1140–1148.

145. Kotelnikova E.N., Frank-Kamenetskiy V.A., Anikin I.N. Investigation of polytypism and microtwinning of synthetic fluorophlogopites // *Rentgeografia mineralnogo syria*. Nedra, Leningrad. **1973**, 102-106. (in Russian).
146. Kovrugin V.M., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Unprecedented layer topology in the crystal structure of a new organically templated uranyl selenite-selenate // *Mendeleev Commun.* **2012a**. V. 22. P. 11–12.
147. Kovrugin V.M., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V. Structural topology and dimensional reduction in uranyl oxysalts: eight novel phases in the methylamine–(UO₂)(NO₃)₂–H₂SeO₄–H₂O system // *Structural Chemistry.* **2012b**. V. 23. №6. P. 2003-2017.
148. Kovrugin V.M., Colmont M., Terryn C., Colis S., Siidra O.I., Krivovichev S.V., Mentre O. pH controlled pathway and systematic hydrothermal phase diagram for elaboration of synthetic lead nickel selenites // *Inorg. Chem.* **2015**. V. 54. P. 2425–2434.
149. Kovrugin V.M., Colmont M., Siidra O.I., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Mentre O. Pathways for synthesis of new selenium-containing oxo-compounds: Chemical vapor transport reactions, hydrothermal techniques and evaporation method // *J. Cryst. Growth.* **2017**. V. 457. P. 307–313.
150. Koskenlinna M., Valkonen J. Ammonium uranyl hydrogen selenite selenite // *Acta Crystallogr.* **1996**. V. 52. P. 1857–1859.
151. Koskenlinna M., Mutikainen I., Leskela T., Leskela M. Low-temperature crystal structures and thermal decomposition of uranyl hydrogen selenite monohydrate, [(UO₂)(HSeO₃)₂](H₂O) and diammonium uranyl selenite hemihydrate, [NH₄]₂[(UO₂)(SeO₃)₂](H₂O)_{0.5} // *Acta Chem. Scand.* **1997**. V. 51. P. 264–269.
152. Krivovichev S.V. Combinational topology of salts of inorganic oxoacids: zero-, one- and twodimensional uniys with corner-sharing between coordination polyhedra // *Crystallogr. Rev.* **2004**. V. 10. P. 185-232.
153. Krivovichev S.V. *Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts* // Oxford University Press: Oxford, UK. **2008**. 303p.
154. Krivovichev S.V. Crystal chemistry of selenates with mineral-like structures: VII. The structure of (H₃O)[(UO₂)(SeO₄)(SeO₂OH)] and some structural features of selenite-selenates // *Geol. Ore Depos.* **2009**. V. 51. P. 663–667.
155. Krivovichev S.V. Actinyl compounds with hexavalent elements (S, Cr, Se, Mo) - structural diversity, nanoscale chemistry, and cellular automata modeling // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**. V. 2010. P. 2594–2603.

156. Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: Quantitative approach // *Acta Crystallogr.* **2012**. V. A68. P. 393–398.
157. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world // *Mineral. Mag.* **2013a**. V. 77. P. 275–326.
158. Krivovichev S.V. Crystal Chemistry of Uranium Oxides and Minerals, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, eds. J. Reedijk and K. Poeppelemeier // Elsevier, Oxford. **2013b**. P. 611–640.
159. Krivovichev S.V. Which inorganic structures are the most complex? // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**. V. 53. P. 654–661.
160. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals and mineral parageneses: Information and its evolution in the mineral world. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*; Danisi, R., Armbruster, T., Eds.; Walter de Gruyter GmbH: Berlin, Germany; Boston, MA, USA, **2015**. P. 31–73.
161. Krivovichev S.V. Structural complexity and configurational entropy of crystalline solids // *Acta Crystallogr.* **2016**. V. B72. P. 274–276.
162. Krivovichev S.V. Ladders of information: What contributes to the structural complexity in inorganic crystals // *Z. Kristallogr.* **2018**. V. 233. P. 155–161.
163. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. III. New structural themes in the structures of $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$ and $\text{K}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$ // *Can. Mineral.* **2001**. V. 39. P. 197–206.
164. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. VI. New uranyl molybdate units in the structures of $\text{Cs}_4[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2(\text{MoO}_5)]$ and $\text{Cs}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$ // *Can. Mineral.* **2002a**. V. 40. P. 201–209.
165. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal Chemistry of Rubidium Uranyl Molybdates: Crystal Structures of $\text{Rb}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Rb}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ and $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ // *J. Solid State Chem.* **2002b**. V. 168. P. 245–258.
166. Krivovichev S.V., Burns P.C. Geometrical isomerism in uranyl chromates II. Crystal structures of $\text{Mg}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{CrO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_{17}$ and $\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{CrO}_4)_5](\text{H}_2\text{O})_{19}$ // *Z. Kristallogr.* **2003a**. V. 218. P. 683–690.
167. Krivovichev S.V., Burns P.C. First sodium uranyl chromate, $\text{Na}_4[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_3]$: Synthesis and crystal structure determination // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003b**. V. 629. P. 1965–1968.

168. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of K uranyl chromates: Crystal structures of $K_8[(UO_2)(CrO_4)_4](NO_3)_2$, $K_5[(UO_2)(CrO_4)_3](NO_3)(H_2O)_3$, $K_4[(UO_2)_3(CrO_4)_5](H_2O)_8$ and $K_2[(UO_2)_2(CrO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_4$ // *Z. Kristallogr.* **2003c**. V. 218. P. 725–732.
169. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. VIII. Crystal structures of $Na_3Ti_3[(UO_2)(MoO_4)_4]$, $Na_{13}Ti_3[(UO_2)(MoO_4)_3]_4(H_2O)_5$, $Na_3Ti_5[(UO_2)(MoO_4)_3]_2(H_2O)_3$ and $Na_2[(UO_2)(MoO_4)_2](H_2O)_4$ // *Can. Mineral.* **2003d**. P. 41. P. 707–720.
170. Krivovichev S.V., Burns P.C. Synthesis and crystal structure of $Li_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$, a uranyl molybdate with chains of corner-sharing uranyl square bipyramids and MoO_4 tetrahedra // *Solid State Sci.* **2003e**. V. 5. P. 481–485.
171. Krivovichev S.V., Burns P.C. Combinatorial topology of uranyl molybdate sheets: syntheses and crystal structures of $(C_6H_{14}N_2)_3[(UO_2)_5(MoO_4)_8](H_2O)_4$ and $(C_2H_{10}N_2)[(UO_2)(MoO_4)_2]$ // *J. Solid State Chem.* **2003f**. V. 170. P. 106–117.
172. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal Chemistry of Uranyl Molybdates. XI. Crystal Structures of $Cs_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$ and $Cs_2[(UO_2)(MoO_4)_2](H_2O)$ // *Can. Mineral.* **2005**. V. 43. P. 713–720.
173. Krivovichev S.V., Burns P.C. Actinide compounds containing hexavalent cations of the VI group elements (S, Se, Mo, Cr, W). In: *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*; Krivovichev, S.V., Burns, P.C., Tananaev, I.G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2007**. P. 95–182.
174. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Synthesis and Crystal Structures of α - and β - $Mg_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**. V. 630. P. 2736–2742.
175. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Structural diversity of sheets in Rb uranyl selenates: Synthesis and crystal structures of $Rb_2[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)$, $Rb_2[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)_2](H_2O)_4$, $Rb_4[(UO_2)_3(SeO_4)_5(H_2O)]$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005a**. P. 631. P. 739–744.
176. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Preparation and Crystal Structures of $M[(UO_2)(SeO_4)_2(H_2O)](H_2O)_4$ ($M = Mg, Zn$) // *Z. Naturforsch.* **2005b**. V. 60(5). P. 538–542.
177. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Synthesis and crystal structures of $M_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{16}$ ($M = Co, Zn$) // *J. Alloys Compd.* **2005c**. V. 395. P. 41–47.
178. Krivovichev S.V., Plášil J. Mineralogy and crystallography of uranium. In: *Uranium: from cradle to grave*; Burns P.C. and Sigmon G.E., Eds. MAC Short Courses. **2013**. V. 43. P. 15–119.

179. Krivovichev S.V., Finch R., Burns P.C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. V. Topologically different uranyl molybdate sheets in structures of $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ and $\text{K}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})$ // *Can. Mineral.* **2002a**. V. 40. P. 193–200.
180. Krivovichev S.V., Cahill C.L., Burns P.C. Syntheses and Crystal Structures of Two Topologically Related Modifications of $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ // *Inorg. Chem.* **2002b**. V. 41. P. 34–39.
181. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Amine-Templated Uranyl Selenates with Layered Structures. I. Structural Diversity of Sheets with a U:Se ratio of 1:2 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005a**. V. 631. P. 2358–2364.
182. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Avdontseva E.Yu., Mersdorf E., Kaindl R. Self-Assembly of Protonated 1,12-Dodecanediamine Molecules and Strongly Undulated Uranyl Selenate Sheets in the Structure of Amine-Templated Uranyl Selenate: $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2]_3[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_4)_8](\text{H}_2\text{O})_5$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005b**. V. 2005. P. 1653–1656.
183. Krivovichev S.V., Locock A., Burns P.C. Lone electron pair stereoactivity, cation arrangements and distortion of heteropolyhedral sheets in the structures of $\text{Tl}_2(\text{UO}_2)(\text{AO}_4)_2$ (A = Cr, Mo) // *Z. Kristallogr.* **2005c**. V. 220. P. 10–18.
184. Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Kahlenberg V., Myasoedov B.F. Synthesis and crystal structure of a new uranyl selenite(IV)-selenate(VI), $[\text{C}_3\text{H}_{14}\text{N}]_4[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_4)_4(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_4)$ // *Radiochemistry* **2006a**. V. 48. P. 217–222.
185. Krivovichev S.V., Gurzhii V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Topology of inorganic complexes as a function of amine molecular structure in layered uranyl selenates // *Dokl. Phys. Chem.* **2006b**. V. 409. P. 228–232.
186. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Structural chemistry of inorganic actinide compounds // Elsevier, Netherlands. **2007a**. 494 p.
187. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Microscopic model of crystallogenesis from aqueous solutions of uranyl selenate // *Zapiski RMO (Proc. Rus. Miner. Soc.)*. **2007b**. V. 136. №7. P. 91-114. (in Russian).
188. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Amine-templated uranyl selenates with chiral $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ layers: topology, isomerism, structural relationships // *Z. Kristallogr.* **2009a**. V. 224. P. 316-324.

189. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Uranyl selenates with organic templates: Principles of structure and characteristics of self-organization // *Russ. J. Gen. Chem.* **2009b**. V. 79. P. 2723–2730.
190. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Burns P.C., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Partially ordered organic-inorganic nanocomposites in the system $\text{UO}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3$ // *Radiochem.* **2010**. V. 52. №1. P. 7–11.
191. Krivovichev S.V., Gurzhiy V.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Nanoscale chemistry of uranyl selenates in *Actinide Nanoparticle Research*, eds. S.N. Kalmykov, M. Denecke // Springer-Verlag, Heidelberg. **2011**. P. 247–274.
192. Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Popova V.I. Hydrogen bonding and structural complexity in the $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ polymorphs (pseudomalachite, ludjibaite, reichenbachite): combined experimental and theoretical study // *Struct. Chem.* **2016**. V. 27. P. 1715–1723.
193. Krivovichev V.G., Charykova M.V., Vishnevsky A.V. The thermodynamics of selenium minerals in near-surface environments // *Minerals.* **2017**. V. 7. P. 188.
194. Krivovichev S.V., Meisser N., Brugger J., Chernyshov D.V., Gurzhiy V.V. Synchrotron Diffraction Study of the Crystal Structure of $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a Natural Phase Related to Uranopilite // *Minerals.* **2018**. V. 8. P. 569.
195. Krivovichev V.G., Krivovichev S.V., Charykova M.V. Selenium Minerals: Structural and Chemical Diversity and Complexity // *Minerals.* **2019**. V. 9. P. 455.
196. Kuchumova N.V., Shtokova I.P., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Complexation in the system $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-UO}_2\text{SeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* **1989**. V. 34. №4. P. 1029-1031. (in Russian).
197. Langer E.M., Walter O., Colle J.-Y., Bosbach D., Alekseev E.V. Unexpected Behavior of Np in Oxo-selenate/Oxo-selenite Systems // *Inorg. Chem.* **2018**. V. 57. P. 1604–1613.
198. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – A Program for the Determination of the Thermal Expansion Tensor from Diffraction Data // *Crystals.* **2015**. V. 5. P. 143.
199. Liebau F. Structural chemistry of silicates. Structure, bonding and Classification // Springer-Verlag, Berlin. **1985**. 348 p.
200. Ling J., Sigmon G.E., Burns P.C. Syntheses, structures, characterizations and charge-density matching of novel amino-templated uranyl selenates // *J. Solid State Chem.* **2009**. V. 182. P. 402–408.
201. Ling J., Sigmon G.E., Ward M., Roback N., Burns P.C. Syntheses, structures, and IR spectroscopic characterization of new uranyl sulfate/selenate 1D-chain, 2D-sheet and 3D-framework // *Z. Kristallogr.* **2010**. V. 225. P. 230–239.

202. Liu D.-S., Huang G.-S., Luo Q.-Y., Xu Y.-P., Li X.-F. Poly[tetramethylammonium [nitratouranyl- μ_3 -selenito]] // *Acta Crystallogr.* **2006**. V. E62. P. 1584–1585.
203. Liu D.S., Kuang H.M., Chen W.T., Luo Q.Y., Sui Y. Synthesis, structure, and photoluminescence properties of an organically-templated uranyl selenite // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**. V. 641. P. 2009–2013.
204. Locock A.J., Burns P.C., Duke M.J.M., Flynn T.M. Monovalent cations in structures of the meta-autunite group // *Can. Mineral.* **2004a**. V. 42. P. 973–996.
205. Locock A.J., Burns P.C., Flynn T.M. Divalent transition metals and magnesium in structures that contain the autunite-type sheet // *Can. Mineral.* **2004b**. V. 42. P. 1699–1718.
206. Locock A.J., Burns P.C., Flynn T.M. The role of water in the structures of synthetic hallimondite, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)]_2(\text{H}_2\text{O})_n$ and synthetic parsonsite, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_n$, $0 \leq n \leq 0.5$ // *Am. Mineral.* **2005**. V. 90. P. 240–246.
207. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (Q = S, Se) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction // *J. Am. Chem. Soc.* **1996**. V. 118. №19. P. 4603–4616.
208. Loopstra B.O., Brandenburg N.P. Uranyl selenite and uranyl tellurite // *Acta Crystallogr.* **1978**. V. B34. P. 1335–1337.
209. Lussier A.J., Lopez R.A.K., Burns P.C. A revised and expanded structure hierarchy of natural and synthetic hexavalent uranium compounds // *Can. Mineral.* **2016**. V. 54. P. 177–283.
210. Marukhnov A.V., Pushkin D.V., Peresyphkina E.V., Virovets A.V., Serezhkina L.B. Synthesis and structure of $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)](\text{H}_2\text{O})_4$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* **2008**. V. 53. P. 831–836.
211. Mendeleev D.I. Fundamentals of chemistry // St. Petersburg. Typolithography of M.P. Frolova, **1903**. 7th ed., corr. and supp. 800 p. (in Russian).
212. Mercier R., Pham T.M., Colombari P. Structure, vibrational study and conductivity of the trihydrated uranyl bis (dihydrogenophosphate): $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Solid State Ionics.* **1985**. V. 15. P. 113–126.
213. Mereiter K. Die kristallstruktur des johannits, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ // *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.* **1982**. V. 30. P. 47–57.
214. Meredith N.A., Polinski M.J., Lin J., Simonetti A., Albrecht-Schmitt T.E. Incorporation of Neptunium(VI) into a uranyl selenite // *Inorg. Chem.* **2012**. V. 51. P. 10480–10482.

215. Mills S.J., Birch W.D., Kolitsch U., Mumme W.G., Grey I.E. Lakebogaite, $\text{CaNaFe}_2^{3+}\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$, a new uranyl phosphate with a unique crystal structure from Victoria, Australia // *Am. Mineral.* **2008**. V. 93. P. 691–697.
216. Mikhailov Yu.N., Kokh L.A., Kuznetsov V.G., Grevtseva T.G., Sokol S.K., Ellert G.V. Synthesis and crystal structure of potassium trisulfatouranilate $\text{K}_4(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$ // *Koord. Khimiya.* **1977**. V. 3. P. 500–513. (in Russian).
217. Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Serezhkina L.B., Demchenko E.A., Serezhkin V.N. Crystal structure of $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Zh. Neorg. Khim.* **1997a**. V. 42. P. 1413–1417. (in Russian).
218. Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Crystal structure of $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Zh. Neorg. Khim.* **1997b**. V. 42. P. 734–738. (in Russian).
219. Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Shishkina O.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Crystal structure of $\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Zh. Neorg. Khim.* **2001**. V. 46. P. 1828–1832. (in Russian).
220. Mills S.J., Christy A.G., Génin J.-M.R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // *Mineral. Mag.* **2012**. V. 76(5). P. 1289–1336.
221. Mistryukov V.E., Mikhailov Yu.N. Structural features of the selenite group in uranyl complexes with neutral ligands // *Koordinats. Khim.* **1983**. V. 9. P. 97–102. (in Russian).
222. Mitscherlich E. Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques // *Ann. Chim. Phys.* **1821**. V. 19. P. 350–419.
223. Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V., Filatov S.K. Phase Transitions and High-Temperature Crystal Chemistry of Polymorphous Modifications of $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Radiochem.* **2004**. V. 46. P. 438–440.
224. Nazarchuk E.V., Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal Structure of $\text{Tl}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ and Crystal Chemistry of the Compounds $\text{M}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$) // *Radiochem.* **2005**. V. 47. P. 447–451.
225. Nazarchuk E.V., Charkin D.O., Siidra O.I., Gurzhiy V.V. Crystal-chemical features of U(VI) compounds with inorganic complexes derived from $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n]$, $T = \text{S}, \text{Cr}, \text{Se}$: synthesis and crystal structures of two new uranyl sulfates // *Radiochem.* **2018a**. V. 60. №4. P. 345–351.
226. Nazarchuk E.V., Charkin D.O., Siidra O.I., Gurzhiy V.V. Synthesis and Crystal Structures of New Layered Uranyl Compounds Containing Dimers $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_8]$ of Edge-Linked Pentagonal Bipyramids // *Radiochem.* **2018b**. V. 60. P. 498–506.

227. Nipruk O.V., Knyazev A.V., Chernorukov G.N., Pykhova Yu.P. Synthesis and study of hydrated uranium(VI) oxides, $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Radiochem.* **2011**. V. 53. P. 146–150.
228. Ninstö L., Toivonen J., Valkonen J. Uranyl(VI) Compounds. II. The Crystal Structure of Potassium Uranyl Sulphate Dihydrate, $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Chem. Scand., Ser. A.* **1979**. V. 33. P. 621–624.
229. Norquist A.J., Doran M.B., O'Hare D. The effects of linear diamine chain length in uranium sulfates // *Solid State Sci.* **2003a**. V. 5. P. 1149–1158.
230. Norquist A.J., Doran M.B., Thomas P.M., O'Hare D. Structural diversity in organically templated sulfates // *Dalton Trans.* **2003b**. V. 2003. P. 1168–1175.
231. Norquist A.J., Doran M.B., Thomas P.M., O'Hare D. Controlled Structural Variations in Templated Uranium Sulfates // *Inorg.Chem.* **2003c**. V. 42. P. 5949–5953.
232. Ok K.M., Baek J., Halasyamani P.S., O'Hare D. New Layered Uranium Phosphate Fluorides: Syntheses, Structures, Characterizations, and Ion-Exchange Properties of $A(\text{UO}_2)\text{F}(\text{HPO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+$; $x = 0-1$) // *Inorg. Chem.* **2006**. V. 45. P. 10207–10214.
233. Olds T.A., Plášil J., Kampf A.R., Simonetti A., Sadegaski L.R., Chen Y.S., Burns P.C. Ewingite: Earth's most complex mineral // *Geology.* **2017**. V. 45. P. 1007–1010.
234. Olds T.A., Kampf A.R., Perry S.L., Guo X., Marty J., Rose T.P., Burns P.C. Navrotskyite, IMA2019-026 // *Mineral. Mag.* **2019**. V. 83. P. 619.
235. Palatinus L., Chapuis G. *SUPERFLIP* – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions // *J. Appl. Cryst.* **2007**. V. 40. P. 786–790.
236. Pankova Y.A., Gorelova L.A., Krivovichev S.V., Pekov I.V. The crystal structure of ginorite, $\text{Ca}_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_5$, and the analysis of dimensional reduction and structural complexity in the $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system // *Eur. J. Mineral.* **2018**. V. 30. P. 277–287.
237. Pauliš P., Babka K., Sejkora J., Škácha P. Uranové minerály České republiky a jejich nejvýznamnější naleziště // *Kuttna: Kutná Hora, Czech Republic.* **2016**. 570p. (in Czech)
238. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I. Beshtauite, $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Mount Beshtau, Northern Caucasus, Russia // *American Mineralogist.* **2014**. V. 99. P. 1783–1787.
239. Péligot E. Untersuchung über das Uran // *Annalen Der Physik Und Chemie.* **1841a**. V. 130. №9. P. 122–125.
240. Péligot E. Ueber das Uran // *Journal Für Praktische Chemie.* **1841b**. V. 24. №1. P. 442–451.

241. Pierrot R., Toussaint J., Verbeek T. La guilleminite, une nouvelle espèce minérale // B. Soc. Fr. Minéral. Cr. **1965**. V. 88. P. 132–135.
242. Plášil J. Oxidation-hydration weathering of uraninite: The current state-of-knowledge // J. Geosci. **2014**. V. 59. P. 99–114.
243. Plášil J. Uranyl-oxide hydroxy-hydrate minerals: Their structural complexity and evolution trends // Eur. J. Mineral. **2018a**. V. 30. P. 237–251.
244. Plášil J. The crystal structure of uranyl-oxide mineral schoepite, $[(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_6$, revisited // J. Geosci. **2018b**. V. 63. P. 65–73.
245. Plášil J., Škoda R. New crystal-chemical data for marécottite // Mineralogical Magazine. **2015**. V. 79. P. 649–660.
246. Plášil J., Dušek M., Novák M., Čejka J., Císařová I., Škoda, R. Sejkoraite-(Y), a new member of the zippeite group containing trivalent cations from Jáchymov (St. Joachimsthal), Czech Republic: Description and crystal structure refinement // Am. Mineral. **2011a**. V. 96. P. 983–991.
247. Plášil J., Mills S.J., Fejfarová K., Dušek M., Novák M., Škoda R., Čejka J., Sejkora J. The crystal structure of natural zippeite, $\text{K}_{1.85}\text{H}^{+}_{0.15}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_4$, from Jáchymov, Czech Republic // The Canadian Mineralogist. **2011b**. V. 49. P. 1089–1103.
248. Plášil J., Hlousek J., Veselovsky F., Fejfarova K., Dusek M., Skoda R., Novak M., Cejka, J., Sejkora J., Ondrus P. Adolfpateraite, $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, a new uranyl sulphate mineral from Jáchymov, Czech Republic // American Mineralogist. **2012a**. V. 97. P. 447–454.
249. Plášil J., Hauser J., Petříček V., Meisser N., Mills S.J., Škoda R., Fejfarová K., Čejka J., Sejkora J., Hloušek J., Johannet J.-M., Machovič V., Lapčák L. Crystal structure and formula revision of deliensite, $\text{Fe}[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_7$ // Mineralogical Magazine. **2012b**. V. 76. P. 2837–2860.
250. Plášil J., Fejfarová K., Wallwork K.S., Dušek M., Škoda R., Sejkora J., Čejka J., Veselovský F., Hloušek J., Meisser N., Brugger J. Crystal structure of pseudojohannite, with a revised formula, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[(\text{UO}_2)_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_{12}$ // American Mineralogist. **2012c**. V. 97. P. 1796–1803.
251. Plášil J., Kasatkin A.V., Škoda R., Novák M., Kallistová A., Dušek M., Skála R., Fejfarová K., Čejka J., Meisser N., Goethals H., Machovič V., Lapčák L. Leydetite, $\text{Fe}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$, a new uranyl sulfate mineral from Mas d'Alary, Lodève, France // Mineral. Mag. **2013a**. V. 77. P. 429–441.

252. Plášil J., Kampf A.R., Kasatkin A.V., Marty J., Škoda R., Silva S., Čejka J. Meisserite, $\text{Na}_5(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Mineralogical Magazine*. **2013b**. V. 77. P. 2975–2988.
253. Plášil J., Fejfarová K., Škoda R., Dušek M., Marty J., Čejka J. The crystal structure of magnesiozippeite, $\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})_{3.5}$, from East Saddle Mine, San Juan County, Utah (U.S.A.) // *Mineral. Petrol.* **2013c**. V. 107. P. 211–219.
254. Plášil J., Kampf A.R., Kasatkin A.V., Marty, J. Bluelizardite, $\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$, a new uranyl sulfate mineral from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA // *Journal of Geosciences*. **2014a**. V. 59. P. 145–158.
255. Plášil J., Veselovský F., Hloušek J., Šák M., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Kasatkin A.V. Mathesiusite, $\text{K}_5(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_4(\text{VO}_5)(\text{H}_2\text{O})_4$, a new uranyl vanadate-sulfate from Jáchymov, Czech Republic // *American Mineralogist*. **2014b**. V. 99. P. 625–632.
256. Plášil J., Dušek M., Čejka J., Sejkora J. The crystal structure of rabejacite, the Ca^{2+} -dominant member of the zippeite group // *Mineralogical Magazine*. **2014c**. V. 78. P. 1249–1264.
257. Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V., Novak M., Čejka J., Lapčák L. Svornostite, $\text{K}_2\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl sulfate mineral from Jáchymov, Czech Republic. *Journal of Geosciences*. **2015a**. V. 60. P. 113–121.
258. Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A.V., Škoda R., Novák M., Čejka J. Geschieberite, $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, a new uranyl sulfate mineral from Jáchymov // *Mineralogical Magazine*. **2015b**. V. 79. P. 205–216.
259. Plášil J., Meisser N., Čejka J. The crystal structure of $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4](\text{H}_2\text{O})_4$: X-ray and Raman spectroscopy study // *Canad. Mineral.* **2015c**. V. 54. P. 5–20.
260. Plášil J., Škácha P., Sejkora J., Kampf A.R., Škoda R., Čejka J., Hloušek J., Kasatkin A.V., Pavlíček R., Babka K. Plavnoite, a new K-Mn member of the zippeite group from Jáchymov, Czech Republic // *European Journal of Mineralogy*. **2017**. V. 29. P. 117–128.
261. Punin Yu.O., Kotelnikova E.N. Polytypism and genetic information // In: *New ideas of genetic mineralogy*. Ed. D.P. Grigoriev, Nedra, Leningrad. **1983**. P. 54–60. (in Russian).
262. Ross M., Evans H.T.Jr. The crystal structure of cesium biuranyl trisulphate, $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3$ // *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**. V. 15. P. 338–351.
263. Sadikov G.G., Krasovskaya T.I., Polyakov Yu.A., Nikolaev V.P. Structural and spectral studies of potassium dimolybdatouranilate // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* **1988**. V. 24. №1. P. 109–115. (in Russian).

264. Sandomirskiy P.N., Belov N.V. Crystal chemistry of minerals with mixed anionic radicals // Moscow, Nauka. **1984**. 205 p. (in Russian).
265. Sejkora J., Škoda R., Pauliš P. Selenium mineralization of the uranium deposit Zálesí, Rychlebské Hory Mts., Czech Republic // Mineral. Pol. **2006**. V. 28. P. 196–198.
266. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. X-ray diffraction study of double uranyl sulphates $M(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Russ. J. Inorg. Chem. **1978**. V. 23. P. 414–416. (in Russian).
267. Serezhkin V.N., Tatarinova E.H., Serezhkina L.B. X-ray diffraction studies of $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3$ // Zh. Neorg. Khim. **1987**. V. 32. P. 227–229. (in Russian).
268. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Marukhnov A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_3(\text{H}_3\text{O})[\text{UO}_2(\text{SeO}_3)_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Crystallogr. Rep. **2009**. V. 54. P. 852–857.
269. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Makarov A.S., Serezhkin V.N. Synthesis and Structure of Cesium-Containing Zippeite // Radiochem. **2015**. V. 57. P. 20–25.
270. Sheldrick G.M. A short history of *SHELX* // Acta Crystallogr. **2008**. V. A64. P. 112–122.
271. Sheldrick G.M., *SADABS*, Univ. Gottingen, Germany, **2013**.
272. Sheldrick G.M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal structure determination // Acta Crystallogr. **2015**. V. A71. P. 3–8.
273. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // Acta Crystallogr. **2015**. V. C71. P. 3–8.
274. Shvareva T.Y., Albrecht-Schmitt T.E. General route to three-dimensional framework uranyl transition metal phosphates with atypical structural motifs: The case examples of $\text{Cs}_2\{(\text{UO}_2)_4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_4\}$ and $\text{Cs}_{3+x}[(\text{UO}_2)_3\text{CuH}_{4-x}(\text{PO}_4)_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chem. **2006**. V. 45. P. 1900–1902.
275. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Kayukov R.A., Bubnova R.S., Krivovichev S.V. $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{--}\text{Cr}^{\text{V}}$ Transition in Uranyl Chromium Compounds: Synthesis and: Synthesis and High-temperature X-ray Diffraction Study of $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3]$ // Z. Anorg. Allg. Chem. **2013**. V. 639. P. 2302–2306.
276. Škácha P., Plášil J., Horák V. Jáchymov mineralogická perla Krušnohoří // Academia: Prague, Czech Republic. **2019**. 682p. (in Czech).
277. Swain D., Guru Row T.N. In Situ Crystallography of KHSO_4 : Probing the Kinetic Pathway for the Evolution of a Pyrolysis Reaction in the Crystalline State // Inorg. Chem. **2008**. V. 47. P. 8613–8615.

278. Tabachenko V.V., Serezhkin V.I., Serezhkina L.B., Kovba L.M. Crystal structure of manganese sulfatouranilate $\text{MnUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Koord. Khim.* **1979**. V. 5. P. 1563–1568. (in Russian).
279. Teterin Y.A., Baev A.S., Bogatov S.A. X-ray photoelectron study of samples containing reactor fuel from “lava” and products growing on it which formed at Chernobyl NPP due to the accident // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1994**. V. 68. P. 685–694.
280. Thomas P.M., Norquist A.J., Doran M.B., O’Hare D. Organically templated uranium(VI) sulfates: understanding phase stability using composition space // *J. Mater. Chem.* **2003**. V. 13. P. 88–92.
281. Trombe J.C., Gleizes A., Galy J. Structure of a uranyl diselenite, $\text{UO}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ // *Acta Crystallogr.* **1985**. V. C41. P. 1571–1573.
282. Tulsy E.G., Long J.R. Dimensional Reduction: A Practical Formalism for Manipulating Solid Structures // *Chem. Mater.* **2001**. V. 13. №4. P. 1149–1166.
283. Tyumentseva O.S., Gurzhiy V.V., Krivovichev S.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. First Organic–Inorganic Uranyl Chloroselenate: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characteristics // *J. Chem. Crystallogr.* **2013**. V. 43. №10. P. 517–522.
284. Tyumentseva O.S., Korniyakov I.V., Britvin S.N., Zolotarev A.A., Gurzhiy V.V. Crystallographic Insights into Uranyl Sulfate Minerals Formation: Synthesis and Crystal Structures of Three Novel Cesium Uranyl Sulfates // *Crystals*. **2019**. V. 9. P. 660.
285. Yanchilin V.L. Hooray uranium! The radioactive element continues to amaze // *Poisk*. **2016**. V. 24. №6. (in Russian).
286. Unruh D.K., Baranay M., Baranay M., Burns P.C. Uranium(VI) Tetraoxido Core Coordinated by Bidentate Nitrate // *Inorganic Chemistry*. **2010**. V. 49. P. 6793–6795.
287. Unruh D.K., Baranay M., Pressprich L., Stoffer M., Burns P.C. Synthesis and characterization of uranyl chromate sheet compounds containing edge-sharing dimers of uranyl pentagonal bipyramids // *J. Solid State Chem.* **2012**. V. 186. P. 158–164.
288. Vochten R., Blaton N., Peeters O., Deliens M. Piretite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new calcium uranyl selenite from Shinkolobwe, Shaba, Zaire // *Can. Mineral.* **1996**. V. 34. P. 1317–1322.
289. Walker T.L. Schoepite, a new uranium mineral from Kasolo, Belgian Congo // *Amer. Miner.* **1923**. V. 8. P. 67–69.
290. Worzala H., Schneider M., Kemnitz E., Trojanov S. Über die Bildung und Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**. V. 596. P. 167–171.

291. Wu S.J., Ling J., Wang S.A., Skanthakumar S., Soderholm L., Albrecht-Schmitt T.E., Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W. Uranium(VI) adopts a tetraoxido core // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2009**. V. 2009. P. 4039–4042.
292. Wylie E.M., Burns P.C. Crystal structures of six new uranyl selenate and selenite compounds and their relationship with uranyl mineral structures // *Can. Mineral*. **2012**. V. 50. P. 147–157.
293. Wylie E.M., Smith P.A., Peruski K.M., Smith J.S., Dustin M.K., Burns P.C. Effects of ionic liquid media on the cation selectivity of uranyl structural units in five new compounds produced using the ionothermal technique // *CrystEngComm*. **2014**. V. 16. P. 7236–7243.
294. Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Mikhailova J.A. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides: 4. Crystal structures and evolution of structural complexity of quintinite polytypes from the Kovdor alkaline-ultrabasic massif, Kola peninsula, Russia // *Mineral. Mag.* **2018**. V. 82(2). P. 329–346.
295. Zoltai T. Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures // *Am. Miner.* **1960**. V. 45. P. 960-973.

Table S2.1. Crystallographic data and refinement parameters for derriksite (**1**) and demesmaekerite (**2**) single crystals.

Crystal	S.G.	<i>T</i> [°C]	<i>a</i> [Å] / α [°]	<i>b</i> [Å] / β [°]	<i>c</i> [Å] / γ [°]	<i>V</i> [Å ³]	<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma F$)	ICSD
1	<i>Pmn</i> 2 ₁	−173	5.9679(3)	5.5501(3)	19.0613(9)	631.35(5)	0.0391	2033196
		−120	5.9689(3)	5.5534(4)	19.0643(10)	631.93(6)	0.0358	2033197
		−80	5.9693(2)	5.5579(3)	19.0674(7)	632.59(5)	0.0341	2033198
		−40	5.9702(2)	5.5629(3)	19.0733(8)	633.46(5)	0.0368	2033199
		0	5.9720(3)	5.5688(4)	19.0840(11)	634.67(7)	0.0364	2033200
		30	5.9743(4)	5.5759(4)	19.0983(11)	636.20(7)	0.0433	2033201
		60	5.9784(3)	5.5874(4)	19.1254(11)	638.86(7)	0.0448	2033202
		87	5.9843(3)	5.5966(4)	19.1599(10)	641.69(6)	0.0472	2033203
2	<i>P</i> −1	−173	5.6320(4) / 88.622(3)	10.0417(3) / 79.572(4)	11.9844(4) / 89.699(4)	666.39(6)	0.0337	2033206
		−130	5.6406(3) / 88.638(4)	10.0492(4) / 79.578(5)	11.9810(8) / 89.763(4)	667.73(7)	0.0343	2033207
		−90	5.6456(3) / 88.654(4)	10.0564(4) / 79.604(4)	11.9803(6) / 89.804(4)	668.82(5)	0.0327	2033208
		−60	5.6548(3) / 88.649(4)	10.0640(5) / 79.611(5)	11.9794(7) / 89.824(4)	670.38(7)	0.0321	2033209
		−30	5.6594(5) / 88.659(3)	10.0663(4) / 79.634(5)	11.9792(5) / 89.844(5)	671.12(7)	0.0348	2033210
		0	5.6611(4) / 88.658(3)	10.0691(3) / 79.631(4)	11.9759(4) / 89.878(4)	671.31(5)	0.0354	2033211
		30	5.6628(3) / 88.670(4)	10.0773(4) / 79.684(4)	11.9753(6) / 89.912(4)	672.16(5)	0.0342	2033212
		60	5.6660(3) / 88.671(3)	10.0840(4) / 79.718(4)	11.9746(5) / 89.932(3)	673.00(5)	0.0345	2033213
87	5.6699(5) / 88.674(4)	10.0953(4) / 79.773(6)	11.9744(7) / 89.940(5)	674.33(8)	0.0361	2033214		

Table S2.2. Selected geometrical parameters (bond lengths, Å; and angles, °) in the structure of derriksite (**1**).

		-173 °C	87 °C		-173 °C	87 °C
U1-O1		1.802(18)	1.79(3)	Cu3-O6	2.438(15)	2.46(2)
U1-O2		1.776(18)	1.77(3)	Cu3-HO7	×2 1.973(12)	1.966(14)
<U1-O _{Ur} >		1.789	1.78	Cu3-HO8	2.374(16)	2.39(2)
U1-O3	×2	2.271(12)	2.284(16)	Cu3-HO10	×2 1.970(10)	1.972(12)
U1-O5	×2	2.315(13)	2.324(17)	<Cu3-O>	2.116	2.12
<U1-O _{eq} >		2.293	2.30			
Se1-O3	×2	1.736(13)	1.726(19)	U1-O3-Se1	143.2(7)	143.5(12)
Se1-O4		1.666(15)	1.67(2)	U1-O5-Se2	143.3(8)	143.5(11)
<Se1-O>		1.713	1.71	Se1-O4-Cu1	135.7(4)	136.0(6)
Se2-O5	×2	1.720(12)	1.715(18)	Se1-O4-Cu2	122.6(8)	122.4(11)
Se2-O6		1.653(15)	1.64(2)	Se2-O6-Cu1	127.6(5)	127.8(8)
<Se2-O>		1.698	1.69	Se2-O6-Cu3	138.8(9)	138.8(12)
Cu1-O4		2.391(12)	2.402(16)	Cu1-O4-Cu1	77.3(5)	77.1(6)
Cu1-O6		2.398(13)	2.436(18)	Cu1-O4-Cu2	83.1(4)	82.8(6)
Cu1-HO7		1.982(13)	2.015(15)	Cu1-O6-Cu1	76.9(5)	75.7(6)
Cu1-HO8		1.912(10)	1.914(12)	Cu1-O6-Cu3	82.2(4)	81.5(6)
Cu1-HO9		1.922(10)	1.927(13)	Cu1-HO7-Cu2	103.6(5)	103.7(6)
Cu1-HO10		2.014(11)	2.044(14)	Cu3-HO7-Cu1	106.9(5)	106.9(7)
<Cu1-O>		2.103	2.12	Cu3-HO7-Cu2	97.2(5)	98.0(6)
Cu2-O4		2.399(16)	2.44(2)	Cu1-HO8-Cu1	102.4(7)	102.7(9)
Cu2-HO7	×2	2.008(11)	2.000(13)	Cu1-HO8-Cu3	93.0(5)	93.3(7)
Cu2-HO9		2.267(16)	2.283(19)	Cu1-HO9-Cu1	102.0(7)	102.0(9)
Cu2-HO10	×2	1.958(10)	1.969(12)	Cu1-HO9-Cu2	96.5(5)	96.7(6)
<Cu2-O>		2.100	2.11	Cu2-HO10-Cu1	106.2(5)	105.6(6)
				Cu2-HO10-Cu3	98.9(5)	98.8(6)
				Cu3-HO10-Cu1	103.4(5)	103.3(6)

Table S2.3. Selected geometrical parameters (bond lengths, Å; and angles, °) in the structure of demesmaeckerite (2).

	-173 °C	87 °C		-173 °C	87 °C
U1–O1	1.777(7)	1.772(8)	Cu3–O7	2.049(7)	2.060(8)
U1–O2	1.792(7)	1.780(8)	Cu3–O10	2.025(7)	2.041(8)
<U1–O _{U1} >	1.785	1.776	Cu3–HO12	2.366(6)	1.950(7)
U1–O3	2.393(6)	2.394(6)	Cu3–HO12	1.956(6)	2.372(7)
U1–O5	2.465(6)	2.477(6)	Cu3–HO13	1.958(6)	1.944(7)
U1–O6	2.355(6)	2.361(7)	Cu3–H ₂ O15	2.386(7)	2.407(9)
U1–O8	2.349(7)	2.363(7)	<Cu3–O>	2.123	2.129
U1–O9	2.374(6)	2.377(6)			
<U1–O _{eq} >	2.387	2.394	U1–O3–Se1	119.6(4)	120.5(4)
Se1–O3	1.719(6)	1.710(7)	U1–O5–Se1	125.2(3)	125.7(3)
Se1–O4	1.699(6)	1.709(6)	U1–O6–Se2	139.1(4)	140.2(5)
Se1–O5	1.719(7)	1.716(7)	U1–O8–Se2	144.3(4)	143.5(5)
<Se1–O>	1.712	1.712	U1–O9–Se3	124.9(3)	126.5(4)
Se2–O6	1.710(6)	1.694(7)	Se1–O4–Pb1	125.0(3)	124.0(3)
Se2–O7	1.710(6)	1.703(6)	Se1–O4–Cu2	130.0(4)	130.3(4)
Se2–O8	1.691(7)	1.680(9)	Se1–O5–Pb1	121.6(3)	121.8(3)
<Se2–O>	1.704	1.692	Se2–O7–Cu1	129.8(4)	130.0(4)
Se3–O9	1.687(7)	1.673(8)	Se2–O7–Cu3	120.9(4)	122.1(5)
Se3–O10	1.708(6)	1.705(7)	Se3–O10–Cu1	138.3(3)	137.8(4)
Se3–O11	1.725(6)	1.712(6)	Se3–O10–Cu3	116.8(4)	116.6(4)
<Se3–O>	1.707	1.697	Se3–O11–Pb1	107.9(3)	108.4(3)
Pb1–O4	2.748(6)	2.754(7)	Se3–O11–Cu2	122.1(3)	123.0(3)
Pb1–O5	2.642(6)	2.644(7)	Se3–O11–Cu2	116.1(4)	116.0(4)
Pb1–O6	2.932(6)	2.924(7)	Cu2–O4–Pb1	99.1(2)	100.3(2)
Pb1–O7	3.068(7)	3.085(7)	Cu3–O7–Cu1	102.8(2)	102.2(2)
Pb1–O10	2.934(6)	2.949(7)	Cu3–O10–Cu1	95.2(2)	95.0(3)
Pb1–O11	2.536(6)	2.567(6)	Cu2–O11–Pb1	98.1(2)	97.4(2)
Pb1–HO13	2.376(6)	2.390(7)	Cu2–O11–Pb1	105.9(2)	105.4(2)
Pb1–HO14	2.484(6)	2.496(7)	Cu2–O11–Cu2	104.3(3)	103.9(3)
Pb1–H ₂ O15	3.099(8)	3.111(10)	Cu1–HO12–Cu3	100.5(2)	101.7(2)
<Pb1–O>	2.758	2.769	Cu1–HO12–Cu3	107.5(3)	107.6(3)
Cu1–O7 ×2	2.193(7)	2.240(7)	Cu3–HO12–Cu3	93.5(3)	93.2(3)
Cu1–O10 ×2	2.222(6)	2.208(7)	Cu2–HO13–Pb1	92.3(2)	92.1(2)
Cu1–HO12 ×2	1.935(7)	1.933(7)	Cu3–HO13–Pb1	114.3(3)	115.1(3)
<Cu1–O>	2.117	2.127	Cu3–HO13–Cu2	130.3(4)	130.5(4)
Cu2–O4	1.984(6)	1.978(6)	Cu2–HO14–Pb1	112.1(3)	112.4(3)
Cu2–O11	2.380(6)	2.403(7)	Cu2–HO14–Pb1	101.8(2)	102.5(3)
Cu2–O11	2.003(6)	2.026(7)	Cu2–HO14–Cu2	98.3(3)	98.3(3)
Cu2–HO13	2.426(7)	2.452(7)			
Cu2–HO14	1.982(6)	1.956(7)			
Cu2–HO14	1.956(7)	1.989(6)			
<Cu2–O>	2.122	2.134			

Table S2.4. Crystallographic and refinement parameters for $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_2\text{O}_2(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (47).

Crystal System	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a , Å	11.931(2)
b , Å	14.246(6)
c , Å	20.873(4)
β , °	102.768(15)
V , Å ³	3460.1(18)
Z	4
ρ_{calc} , g/cm ³	4.170
μ , mm ⁻¹	16.244
Crystal dimensions, μm	$2 \times 3 \times 12$
λ , Å	0.800000
2Θ range, deg.	4.92–43.22
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	12545
Independent reflections	3805 [$R_{\text{int}} = 0.144$]
Data/restraints/parameters	3805/12/243
GOF	1.049
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.173, wR_2 = 0.380, R_{\text{free}} = 0.192$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.179, wR_2 = 0.386, R_{\text{free}} = 0.201$
$R_1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $; $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$; $s = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p)\}^{1/2}$ where n is the number of reflections, and p is the number of refinement parameters.	

Table S2.5. Crystallographic and refinement parameters for **48**, **50**, and **51**.

Compound	48	50	51
Crystal System	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
<i>a</i> (Å)	9.2021(3)	7.5829(3)	10.8351(5)
<i>b</i> (Å)	13.2434(5)	14.4441(11)	9.0317(5)
<i>c</i> (Å)	12.5610(3)	14.6458(14)	11.8494(6)
α (°)	90	93.737(7)	90
β (°)	90	99.535(5)	110.7510(10)
γ (°)	90	99.614(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	1530.77(8)	1552.6(2)	1084.35(10)
Molecular weight	520.51	1871.87	727.97
Space group	<i>Pnma</i>	<i>P</i> -1	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>
μ (mm ⁻¹)	26.156	17.779	22.004
Temperature (K)		293(2)	
<i>Z</i>	8	2	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	4.517	4.004	4.459
Crystal size (mm ³)	0.06 × 0.04 × 0.02	0.04 × 0.03 × 0.005	0.08 × 0.05 × 0.02
Diffractometer	Bruker Kappa Apex II Duo		
Radiation	MoK α		
Total reflections	13617	8814	27773
Unique reflections	1824	5151	2493
Angle range 2 θ (°)	4.47–55.00	3.84–50.00	4.38–55.00
Reflections with $ F_o \geq 4\sigma_F$	1560	3806	2308
<i>R</i> _{int}	0.0503	0.0784	0.0358
<i>R</i> _{σ}	0.0201	0.0949	0.0154
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0261	0.0829	0.0131
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0607	0.2050	0.0278
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0336	0.1077	0.0157
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0648	0.2215	0.0287
<i>S</i>	1.054	1.068	1.040
ρ_{\min} , ρ_{\max} , e/Å ³	-1.097, 2.145	-4.179, 3.819	-0.604, 0.692
CSD	1965819	1965817	1965818

$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$; $s = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p)\}^{1/2}$ where *n* is the number of reflections, and *p* is the number of refinement parameters.

Table S2.6. Chemical composition of compounds **52 – 59**.

Compound	structural data	found by EDX*
53	K 3.00, U 3.00, S 5.00	K 2.92, U 3.05, S 5.03
54	K 3.50, U 3.00, S 5.00	K 3.45, U 2.96, S 5.09
55	K 5.00, U 6.00, S 10.00	4.93, U 6.05, S 10.02
56	K 2.00, U 2.00, S 3.00	K 1.94, U 2.04, S 3.02
57	K 2.00, U 2.00, S 3.00	K 1.98, U 1.96, S 3.06
58	K 2.00, U 2.00, S 3.00	K 1.95, U 2.02, S 3.03
59	K 1.00, U 2.00, S 3.00	K 1.05, U 1.97, S 2.98

* - Small fragments of the single crystals verified by single-crystal X-ray diffraction were crushed, pelletized and carbon-coated. The chemical composition was determined using a Hitachi TM 3000 SEM equipped with an Oxford EDX spectrometer, acquisition time of 15 s per point in energy dispersive mode (acceleration voltage 15 kV). Analytical standards: sylvite (KK), pyrite (SK), and U₃O₈ (UK)

Table S2.7. Crystallographic and refinement parameters for **52 – 59**.

Compound	Formula	S.G.	<i>a</i> , Å / α , °	<i>b</i> , Å / β , °	<i>c</i> , Å / γ , °	<i>V</i> , Å ³	<i>R</i> ₁	ICSD
52	K ₂ [(UO ₂)(SO ₄) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O	<i>Pna</i> 2 ₁	13.773(4)	7.288(2)	11.556(4)	1160.0(5)	0.033	415527
53	K ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₃ (SO ₄) ₅ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₅	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	12.774(4)	11.339(3) / 92.088(6)	20.734(6)	3001.1(16)	0.0252	1996652
54	K _{3.5} (H ₃ O) _{0.5} [(UO ₂) ₃ (SO ₄) ₅ (H ₂ O)](H ₂ O) _{1.5}	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	9.8901(3)	16.1105(5) / 98.038(2)	17.2862(5)	2727.23(14)	0.0358	1996653
55	K ₅ (H ₅ O ₂) ₃ (H ₃ O)[(UO ₂) ₆ (SO ₄) ₁₀ (H ₂ O) ₄] (HSO ₄)(H ₂ O) _{3.25}	<i>Amm</i> 2	12.8259(6)	18.2778(9)	13.3388(7)	3127.0(3)	0.0184	430715
56	α -K ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₃	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	17.3051(2)	12.5613(1) / 96.577(1)	17.3240(2)	3741.01(7)	0.0212	1996656
57	β -K ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₃	<i>Pnma</i>	11.465(7)	12.605(7)	12.944(8)	1870.7(19)	0.0291	1996654
58	K ₂ [(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O)](H ₂ O)	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.229(6)	14.862(10) / 92.921(14)	13.921(14)	1626.8(19)	0.0238	1996651
59	K(H ₅ O ₂)[(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O)]	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	11.1337(15)	10.0463(13) / 101.280(3)	14.697(2)	1612.2(4)	0.0126	1996655

Table S3.1. Crystallographic and refinement parameters for **60 – 74**.

Compound	Se content in structure	S.G.	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$R_1 (F_o \geq 4\sigma F)$	ICSD
60	100	$P2_1/c$	11.456(2)	10.231(1) / 101.901(4)	14.809(2)	1698.4(4)	0.0547	423517 *
61	95.3	$P2_1/c$	11.4448(12)	10.2486(11) / 101.834(2)	14.8096(16)	1700.1(3)	0.0245	430719
62	88.7	$P2_1/c$	11.4176(12)	10.2339(10) / 101.796(2)	14.7868(15)	1691.3(3)	0.0224	430718
63	81.7	$P2_1/c$	11.4014(3)	10.2270(3) / 101.710(1)	14.7706(4)	1686.44(8)	0.0293	430717
64	78.5	$C2/c$	17.7579(18)	8.1510(7) / 97.035(3)	17.7750(17)	2553.5(4)	0.0318	430725
65	76.8	$C2/c$	17.774(4)	8.1557(18) / 97.089(4)	17.785(4)	2558.5(10)	0.0204	430722
66	80.5	$C2/c$	17.7681(16)	8.1487(7) / 96.984(2)	17.7917(15)	2556.9(4)	0.0236	430726
67	76.8	$C2/c$	17.7245(4)	8.1359(2) / 97.001(1)	17.7502(4)	2540.58(10)	0.0257	430728
68	63.9	$P2_1$	8.2050(7)	57.399(5) / 93.265(2)	10.3222(8)	4853.4(7)	0.0649	430727
69	53.9	$Amm2$	12.9496(10)	18.5797(14)	13.5134(11)	3251.3(4)	0.0269	430724
70	46.2	$Amm2$	12.9158(5)	18.5289(7)	13.4353(5)	3215.3(2)	0.0440	430723
71	38.8	$Amm2$	12.879(2)	18.497(3)	13.402(2)	3192.5(9)	0.0422	430720
72	29.2	$Amm2$	12.8777(6)	18.4628(6)	13.3817(5)	3181.6(2)	0.0331	430721
73	16.2	$Amm2$	12.8530(17)	18.369(2)	13.402(2)	3164.2(8)	0.0451	430716
74	0	$Amm2$	12.8259(6)	18.2778(9)	13.3388(7)	3127.0(3)	0.0184	430715

* – Gurzhiy et al., 2012a

Table S3.2. Crystallographic and refinement parameters for **75 – 84**.

Compound	Se content in structure	S.G.	$a, \text{Å} / \alpha, ^\circ$	$b, \text{Å} / \beta, ^\circ$	$c, \text{Å} / \gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$R_1 (F_o \geq 4\sigma F)$	ICSD
1	0	$P-42_1m$	9.6165(8)	9.6165(8)	8.1055(9)	749.57(15)	0.0135	432238
2	10.0	$P-42_1m$	9.6268(12)	9.6268(12)	8.1119(10)	751.8(2)	0.0147	432239
3	19.0	$P-42_1m$	9.6518(12)	9.6518(12)	8.1163(10)	756.1(2)	0.0163	432240
4	28.3	$P-42_1m$	9.6835(10)	9.6835(10)	8.1328(12)	762.61(19)	0.0174	432241
5	38.7	$P-42_1m$	9.6926(7)	9.6926(7)	8.1354(8)	764.29(13)	0.0124	432242
6	49.3	$P-42_1m$	9.7075(19)	9.7075(19)	8.1407(16)	767.1(3)	0.0216	432243
7	67.7	$P-42_1m$	9.7828(14)	9.7828(14)	8.1537(16)	780.3(3)	0.0222	432244
8	83.3	$P-42_1m$	9.8082(17)	9.8082(17)	8.1477(19)	783.8(3)	0.0202	432245
9	100	$P-42_1m$	9.8560(16)	9.8560(16)	8.1587(14)	792.5(3)	0.0201	432446
10	100	$Pna2_1$	14.367(3)	11.682(3)	7.826(1)	1313(1)	0.053	94526 *

* – Mikhailov et al., 2001

Table S3.3. Crystallographic and refinement parameters for **90 – 114**.

Compound	Se content in structure	S.G.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	<i>V</i> , Å ³	<i>R</i> ₁	ICSD
90	0	<i>P2</i> ₁	6.3876(12)	11.304(2)	8.2306(19)	90.345(4)	594.3(2)	0.0128	1923269
91	6.0	<i>P2</i> ₁	6.3910(15)	11.306(3)	8.246(2)	90.267(5)	595.8(2)	0.0120	1923266
92	9.0	<i>P2</i> ₁	6.3949(16)	11.323(3)	8.258(2)	90.095(5)	597.9(3)	0.0283	1923264
93	16.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.824(3)	8.2843(18)	11.353(2)	90	1206.1(4)	0.0162	1923268
94	22.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.828(3)	8.296(2)	11.363(3)	90	1209.2(5)	0.0210	1923271
95	30.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.8572(19)	8.3529(12)	11.4457(16)	90	1229.2(3)	0.0178	1923265
96	47.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.876(3)	8.3600(18)	11.452(3)	90	1232.7(5)	0.0203	1923267
97	58.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3582(16)	11.504(3)	12.964(3)	90.680(5)	1246.5(5)	0.0204	1923272
98	64.5	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3811(4)	11.5059(6)	12.9887(7)	90.721(1)	1252.4(1)	0.0192	1923274
99	78.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.382(2)	11.562(3)	13.023(3)	90.823(4)	1262.0(5)	0.0179	1923270
100	100	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.4694(4)	11.6410(5)	13.1904(6)	91.217(1)	1300.2(1)	0.0193	1923273
101	0	<i>Pmn2</i> ₁	12.7506(1)	8.3095(1)	11.2929(1)	90	1196.50(2)	0.0277	2039104
102	7.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.7808(3)	8.2806(2)	11.3074(3)	90	1196.69(5)	0.0247	2039102
103	18.0	<i>Pmn2</i> ₁	12.7830(4)	8.2863(3)	11.3033(5)	90	1197.28(7)	0.0164	2039112
104	30.5	<i>Pmn2</i> ₁	12.8182(2)	8.2926(2)	11.3803(2)	90	1209.68(4)	0.0186	2039101
105	39.5	<i>Pmn2</i> ₁	12.8291(9)	8.2825(5)	11.3826(6)	90	1209.48(13)	0.0308	2039103
106	51.5	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3202(4)	11.4227(4)	12.8820(6)	92.718(4)	1222.92(9)	0.0388	2039105
107	61.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3598(1)	11.4808(2)	12.9631(1)	92.894(1)	1242.58(3)	0.0172	2039107
108	69.5	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3534(3)	11.4839(3)	12.9409(4)	92.931(3)	1239.79(7)	0.0167	2039108
109	78.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3752(2)	11.5330(3)	13.0328(3)	93.103(2)	1257.01(5)	0.0256	2039106
110	89.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3902(1)	11.5601(2)	13.0744(2)	93.309(1)	1265.99(3)	0.0140	2039109
111	100.0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	8.3912(2)	11.5652(3)	13.1209(3)	93.533(2)	1270.91(5)	0.0166	2039113
112	0	<i>Pmn2</i> ₁	12.8695(3)	8.28206(15)	11.2920(2)	90	1203.57(4)	0.0207	2039110
113	0	<i>Pmn2</i> ₁	12.9198(3)	8.2988(2)	11.2962(3)	90	1211.17(5)	0.0408	2039114
114	0	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	6.5114(1)	11.3829(2)	8.3439(2)	90.773(2)	618.38(2)	0.0154	2039111

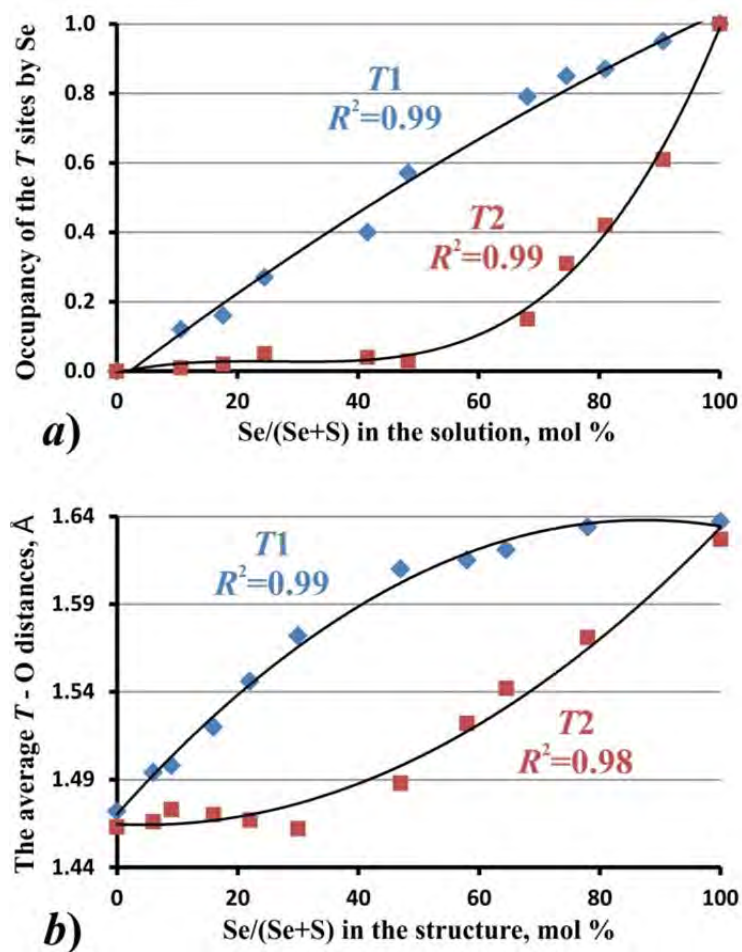


Figure S3.2. Occupancy of the T^{6+} sites by Se atoms (p.f.u.) in the structures of 90–100 (a); variation of the average T^{6+} –O distances with the increase of Se in the structures (b). Polynomial or exponential trends are shown with the correlation coefficients.

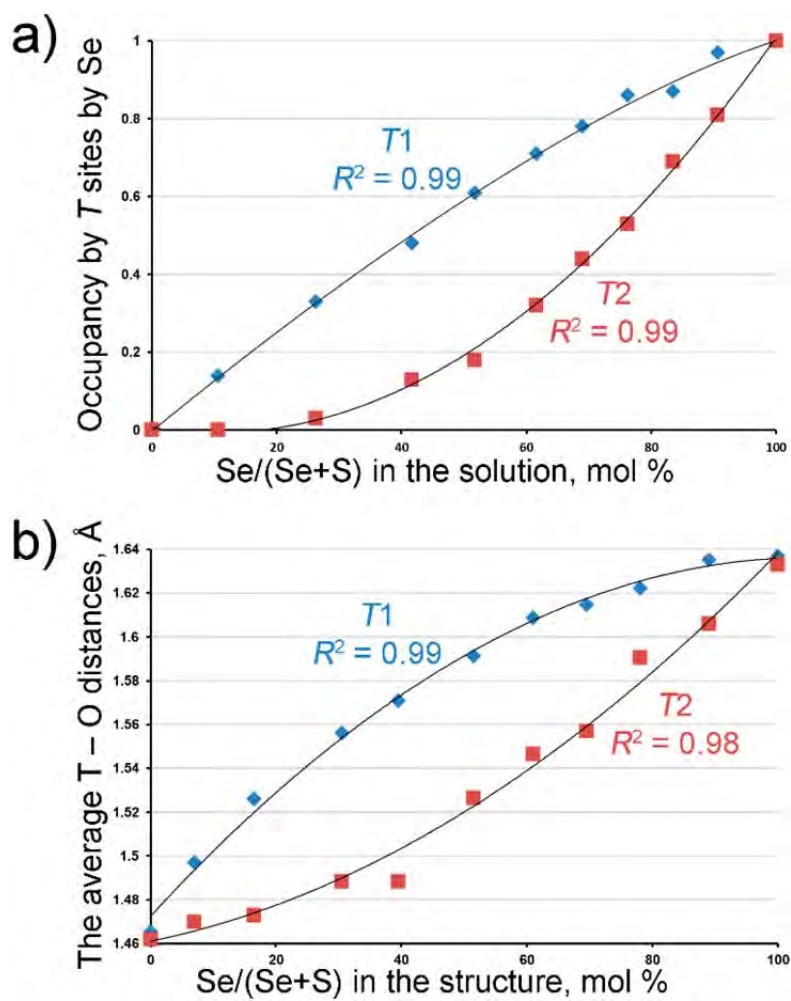


Figure S3.3. Occupancy of the T^{6+} sites by Se atoms (p.f.u.) in the structure of **101–111** (a). Variation of the average T^{6+} -O distances with the increase of Se in the solid state (b). Polynomial trends are shown with the correlation coefficients.

Table S3.4. Crystallographic data and refinement parameters for **115–117**.

Compound	115	116	117
Formula Mass	1103.16	1121.18	1078.55
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a (Å)	10.8620(5)	11.3575(5)	8.677(3)
b (Å)	11.1105(5)	11.0210(5)	10.294(3)
c (Å)	17.8815(8)	17.8038(8)	26.474(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90.6080(10)	97.521(7)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	2157.98(17)	2228.39(17)	2344.4(12)
Size (mm ³)	0.19×0.12×0.05	0.21×0.11×0.05	0.18×0.11×0.05
μ (mm ⁻¹)	20.130	19.500	14.258
Z	4	4	4
2θ range, °	4.32–54.00	3.59–55.00	3.10–55.00
D_{calc} (g/cm ³)	3.395	3.342	3.056
Total ref.	23149	24352	21281
Unique ref.	4714	5118	5381
Unique $ F_o \geq 4\sigma_F$	4536	4475	4953
R_{int}	0.0748	0.0758	0.0756
R_σ	0.0433	0.0455	0.0432
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0252	0.0246	0.0241
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0587	0.0545	0.0570
GOF	1.053	1.003	1.041
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$, e/Å ³	-1.764, 1.990	-2.142, 1.749	-1.476, 1.328
CCDC	1518914	1518912	1518913

Note: $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$; $\text{GOF} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p) \}^{1/2}$ where n is the number of reflections and p is the number of refined parameters.

Table S3.5. Crystallographic data and refinement parameters for **118**.

a (Å)	8.3908(11)
b (Å)	12.3602(11)
c (Å)	10.9150(13)
α (°)	90.00
β (°)	101.567(10)
γ (°)	90.00
V (Å ³)	1109.0(2)
Space group	$P2_1$
μ (mm ⁻¹)	19.588
Z	2
D_{calc} (g/cm ³)	3.267
Size (mm ³)	0.16×0.10×0.08
Radiation	MoK α
Total ref.	9971
Unique ref.	5405
2θ range, °	3.80 – 58.44
Unique $ F_o \geq 4\sigma_F$	4861
R_{int}	0.0744
R_{σ}	0.0713
R_1 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0456
wR_2 ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.1095
R_1 (all data)	0.0531
wR_2 (all data)	0.1128
S	1.070
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}, e/\text{Å}^3$	-3.545, 1.277
<p>Note: $R_1 = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o$; $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $\text{GOF} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)]/(n - p) \}^{1/2}$ where n is the number of reflections and p is the number of refined parameters.</p>	

Table S3.6. Crystallographic data and refinement parameters for **121–124**.

Compound	121	122	123	124
Formula Mass	1520.75	2429.57	1501.85	1765.15
Space group	<i>Pna2</i> ₁	<i>P</i> -1	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	16.8623(10)	8.7587(14)	10.147(3)	10.210(2)
<i>b</i> (Å)	18.0113(11)	13.067(2)	18.726(6)	19.151(4)
<i>c</i> (Å)	10.1928(6)	23.009(4)	17.076(5)	17.819(3)
α (°)	90	73.807(3)	90	90
β (°)	90	88.980(4)	99.043(7)	98.959(3)
γ (°)	90	86.129(3)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3095.7(3)	2523.1(7)	3204.5(16)	3441.7(11)
Size (mm ³)	0.12×0.08×0.02	0.09×0.05×0.01	0.08×0.06×0.01	0.11×0.08×0.01
μ (mm ⁻¹)	16.112	17.968	15.564	19.483
<i>Z</i>	4	2	4	4
2 θ range, °	3.31–53.00	3.25–55.00	4.35–55.00	3.14–60.00
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	3.263	2.555	3.113	3.407
Total ref.	33416	27045	21416	40892
Unique ref.	7115	11564	7334	10021
Unique $ F_o \geq 4\sigma_F$	6371	8381	5456	9433
<i>R</i> _{int}	0.1079	0.0761	0.0423	0.0263
<i>R</i> _{σ}	0.0712	0.0941	0.0534	0.0250
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0392	0.0359	0.0340	0.0441
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0923	0.0622	0.0679	0.1116
GOF	1.031	0.845	0.990	1.058
ρ_{\min}, ρ_{\max} , e/Å ³	-1.335, 2.038	-2.366, 1.827	-1.486, 1.998	-2.466, 1.981
CCDC	1581587	1581588	1581589	1581590

Note: $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)]\}^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $s = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)]/(n - p)\}^{1/2}$ where *n* is the number of reflections and *p* is the number of the refined parameters.

Table S3.7. Crystallographic data and refinement parameters for **125–128**.

Compound	125	126	127	128
Formula Mass	698.15	838.20	587.05	639.08
Space group	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	7.6176(9)	12.7463(11)	8.475(3)	7.5635(15)
<i>b</i> (Å)	12.1811(16)	12.4261(7)	12.264(2)	7.6188(15)
<i>c</i> (Å)	19.258(2)	14.9928(11)	10.404(3)	12.101(2)
α (°)	90	90	90	79.559(15)
β (°)	90	113.433(6)	95.23(3)	89.272(16)
γ (°)	90	90	90	82.356(16)
<i>V</i> (Å ³)	1787.0(4)	2178.8(3)	1076.9(5)	679.6(2)
Size (mm ³)	0.20×0.16×0.04	0.18×0.12×0.03	0.11×0.08×0.01	0.14×0.07×0.02
μ (mm ⁻¹)	13.215	12.526	21.864	17.351
<i>Z</i>	4	4	4	2
2 θ range, °	3.96–53.00	3.48–52.00	5.15–53.00	3.42–55.00
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	2.595	2.555	3.621	3.123
Total ref.	11773	14994	7934	5568
Unique ref.	1942	4344	2148	2874
Unique $ F_o \geq 4\sigma_F$	1656	3622	1583	2552
<i>R</i> _{int}	0.0810	0.0555	0.0942	0.0300
<i>R</i> _{σ}	0.0404	0.0391	0.0715	0.0346
<i>R</i> ₁ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0420	0.0462	0.0534	0.0253
<i>wR</i> ₂ ($ F_o \geq 4\sigma_F$)	0.0708	0.0675	0.0757	0.0500
GOF	1.169	1.289	1.114	1.066
$\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}, \text{e}/\text{\AA}^3$	-1.460, 0.981	-1.188, 0.975	-1.526, 1.238	-1.114, 0.975
CCDC	1514590	1514589	1514592	1514591

Note: $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$; $\text{GOF} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)] / (n - p) \}^{1/2}$ where n is the number of reflections and p is the number of refined parameters.

Table S3.8. Crystallographic data and refinement parameters for **129–132**.

Compound	129	130	131	132
fw	639.99	623.99	1020.98	1042.96
crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	7.5496(7)	8.2366(10)	8.5827(13)	8.4842(10)
<i>b</i> (Å)	12.0135(9)	7.5888(6)	10.0730(15)	10.2368(8)
<i>c</i> (Å)	15.8362(13)	22.260(2)	10.0915(14)	24.228(2)
α (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (deg)	90.00	104.566(9)	95.980(12)	102.803(9)
γ (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1436.3(2)	1346.7(2)	867.7(2)	2051.9(3)
<i>Z</i>	4	4	2	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	2.960	3.078	3.908	3.376
μ (mm ⁻¹)	16.423	17.507	25.012	21.166
2θ range (deg)	4.26 – 53.66	3.78 – 58.64	4.06 – 50.00	3.44 – 50.00
reflections collected	10099	12119	5477	12326
independent reflections	1605 [<i>R</i> (int) = 0.0875]	3656 [<i>R</i> (int) = 0.0828]	2931 [<i>R</i> (int) = 0.1271]	3602 [<i>R</i> (int) = 0.1698]
gof ^a	1.334	0.996	1.083	1.049
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	0.0467, 0.0860	0.0466, 0.0637	0.1072, 0.2712	0.0674, 0.1551
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [all data]	0.0566, 0.0882	0.0785, 0.0688	0.1126, 0.2766	0.0957, 0.1693
CCDC	866553	866549	866547	866553

^a gof = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$. ^b *R*₁ = $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$. *wR*₂ = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

Table S3.9. Crystallographic data and refinement parameters for **133–136**.

Compound	133	134	135	136
fw	1692.97	1678.91	2709.91	2946.25
crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>Pnna</i>	<i>Ibca</i>	<i>Pca2</i> ₁	<i>Pnma</i>
<i>a</i> (Å)	16.4221(14)	20.956(2)	31.505(2)	30.9728(19)
<i>b</i> (Å)	18.4773(9)	34.767(8)	10.3688(6)	37.022(2)
<i>c</i> (Å)	10.3602(5)	18.663(2)	16.2424(11)	10.4171(5)
α (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
γ (deg)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	3143.7(3)	13597(4)	5305.9(6)	11945.0(11)
<i>Z</i>	4	16	4	8
<i>D</i> _c (g cm ⁻³)	3.577	3.280	3.392	3.277
μ (mm ⁻¹)	21.319	19.720	20.814	20.086
2θ range (deg)	4.40 – 50.00	2.34 – 47.00	2.58 – 49.00	2.20 – 49.00
reflections collected	18468	32094	27846	61466
independent reflections	2774 [<i>R</i> (int) = 0.1191]	4913 [<i>R</i> (int) = 0.3280]	8463 [<i>R</i> (int) = 0.2070]	10116 [<i>R</i> (int) = 0.2139]
gof ^a	1.104	0.968	0.997	1.055
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^b	0.0541, 0.1119	0.1040, 0.1867	0.0852, 0.1901	0.0858, 0.1736
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [all data]	0.0790, 0.1216	0.2138, 0.2287	0.1305, 0.2150	0.1556, 0.2083
CCDC	866546	866551	866548	866550

^a gof = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$. ^b *R*₁ = $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$. *wR*₂ = $[\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]]^{1/2}$

Table S3.10. Phases of uranyl oxysalts with monovalent cations in the $\text{UO}_2\text{TO}_4 - \text{A}_2\text{TO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system*.

Point	Formula type	D^{**}	T	A
1	$(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	1	Se, Cr	–
		3	Mo	–
2	$(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{2,5}$	1	S	–
3	$(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$	1	Cr	–
4	$(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{3,5}$	1	S	–
5	$(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$	1	Se	–
6	$(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{4,3}$	1	Cr	–
7	$(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{5,5}$	1	Cr	–
8	$\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2$	1	Mo	Li
		2	Mo	Na, K, Rb, Cs
		2	Cr, Mo	Tl
9	$\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$	1	Se	amine, H_3O
		2	S, Se	amine, H_3O
		2	Mo	K, Rb, Cs, NH_4
10	$\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$	1-2	Se	amine
11	$\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	1	S, Se	amine
		2	S, Se	K, Rb, Cs, NH_4
		2	Se	amine, H_3O
12	$\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{2,5}$	2	Se	amine
13	$\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$	1	Se	amine
		2	S, Se	amine, H_3O
14	$\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{3,5}$	2	Se	K, H_3O
15	$\text{A}_2(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2	Se, Mo	Na
16	$\text{A}_2(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3$	2	S, Se	amine, H_3O
		2	S, Mo	Cs
		3	Mo	Rb, Cs
		3	Mo	Tl
17	$\text{A}_2(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})$	2	Se	amine
		3	Se	H_3O
18	$\text{A}_2(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$	2	Se	K, H_3O
		2	Se	amine, H_3O
19	$\text{A}_2(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{5,5}$	2	Se	H_3O
20	$\text{A}_2(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$	2	Se, Cr	K, Rb, NH_4
		3	Se	Rb, H_3O
21	$\text{A}_2(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_7$	2	Se	K, H_3O
22	$\text{A}_2(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$	3	Se	Na
23	$\text{A}_2(\text{UO}_2)_3(\text{TO}_4)_4$	3	Mo	Na, K

24	$A_2(UO_2)_4(TO_4)_5(H_2O)_2$	3	Mo	amine
25	$A_2(UO_2)_6(TO_4)_7(H_2O)_2$	3	S	amine
		3	Mo	Rb, Cs, NH_4
26	$A_2(UO_2)_6(TO_4)_7(H_2O)_4$	3	Mo	amine
27	$A_4(UO_2)(TO_4)_3$	1	Cr	Na
28	$A_4(UO_2)(TO_4)_3(H_2O)_{1,5}$	1	Mo	Na, Tl
29	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5$	2	Se	amine, H_3O
30	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)$	2	Se	Rb
31	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)_5$	2	Se	amine, H_3O
32	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)_6$	2	Se	amine, H_3O
33	$A_4(UO_2)_3(TO_4)_5(H_2O)_8$	2	Cr	K
34	$A_4(UO_2)_5(TO_4)_7(H_2O)$	3	Mo	NH_4
35	$A_6(UO_2)(TO_4)_4$	0	Mo	Na, Rb, Cs, Tl
36	$A_6(UO_2)_4(TO_4)_7(H_2O)_6$	2	Cr	K
37	$A_6(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)_5$	2	Se	amine, H_3O
38	$A_6(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)_{5,5}$	2	Se	amine, H_3O
39	$A_6(UO_2)_5(TO_4)_8(H_2O)_{10}$	2	Se	H_3O

* – for References see Kovrugin et al., 2012b; ** D – dimensionality of structural unit.