

УДК 546.07; 541.18.053; 548.313.2

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ В ПРИРОДНОЙ СИСТЕМЕ $\text{NaF}-\text{CaF}_2-(\text{Y}, \text{Ln})\text{F}_3$ МИНЕРАЛА Na-ТВЕЙТИТА – ФАЗЫ НОВОГО ТИПА С ПРОИЗВОДНОЙ ОТ ФЛЮОРИТА СТРУКТУРОЙ

© 2012 г. А. М. Голубев^{1,2}, Л. П. Отрошенко¹, Б. П. Соболев¹¹ Институт кристаллографии РАН, Москва² Московский государственный технический университет

E-mail: fluorides@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 25.01.2011 г.

Рассмотрены взаимоотношения химических составов и структур минерала твейтита из пегматитов Южной Норвегии (идеализированная формула $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$) и Na-твейтита из Ров-горы (Кейвы, Кольский п-ов) $\text{Na}_{2.5}\text{Ca}_{10}\text{Ln}_{1.5}\text{Y}_5\text{F}_{42}$. По структурному механизму образования Na-твейтит является нанокompозитным кристаллом на основе кристаллической матрицы $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$ с упорядоченным расположением кластеров $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$, содержащих анионные кубооктаэдры $\{\text{F}_{13}\}$ с F^{1-} в центре. При образовании Na-твейтита 29% этих кластеров статистически замещаются на Na-"Y"-кластеры $\{\text{Na}_{0.5}(\text{Y}, \text{Ln})_{0.5}\text{F}_{64}\}$ с кубами $\{\text{F}_8\}$ в центре (аналоги матричных флюоритовых группировок $\{\text{Ca}_{14}\text{F}_{64}\}$). Замещение приводит к дефектному по составу (Na, Ca, "Y") катионным позициям и дефицитным по заселенности F-позициям, отвечающим кубооктаэдрам $\{\text{F}_{13}\}$ и замещающим их кубам $\{\text{F}_8\}$. Na-твейтит отличается от флюоритовых фаз $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ тем, что его матрицей служит структура упорядоченной фазы – твейтита, но в нее внедряются не структурные блоки упорядоченной фазы (кластеры), а Na-редкоземельные фрагменты структуры типа флюорита.

ВВЕДЕНИЕ

В системах $M\text{F}_2-R\text{F}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и $R = \text{Y}, \text{La}-\text{Lu}$) образуются флюоритовые твердые растворы (неупорядоченные фазы) $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ и упорядоченные фазы $M_mR_n\text{F}_{2m+3n}$ с производной от флюорита структурой [1–3]. Анализ структур упорядоченных фаз [4–9] указывает на присутствие в них трех кристаллохимически различных сортов катионов, обозначенных как *A* (координационный полиэдр – 10- и 14-вершинник), *B* (координационный полиэдр – квадратная антипризма) и *C* (координационный полиэдр – куб, как в структуре флюорита). Анионы фтора подразделяются на три сорта: *X* (расположенные в октаэдрических пустотах катионной упаковки, образующие анионные кубооктаэдры), *Y* (расположенные в тетраэдрических пустотах катионной упаковки, образующие анионные кубы) и *Z* (расположенные в октаэдрических пустотах катионной упаковки, где они окружены анионами по кубооктаэдру или кубу).

Механизм гетеровалентного замещения $M\text{F}_2$ на $R\text{F}_3$ при образовании нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ выражается в замене многоатомного фрагмента матричной структуры типа флюорита – флюоритового кластера $\{\text{M}_{14}\text{F}_{64}\}$ (в общем виде $\{\text{C}_{14}\text{F}_{64}\}$) на кластеры $\{\text{M}_8\text{R}_6\text{F}_{69}\}$ или $\{\text{M}_8[\text{MR}_5]\text{F}_{69}\}$ (в общем виде $\{\text{A}_8\text{B}_6\text{X}_{12}\text{Y}_{56}\text{Z}_{0-1}\}$ или $\{\text{A}_8\text{B}_6\text{F}_{68-69}\}$). В результате такой замены изменя-

ются координационные полиэдры части катионов, и при их объединении в кластер $\{\text{A}_8\text{B}_6\text{F}_{69}\}$ в его центре образуется центрированный фтором кубооктаэдр $\{\text{F}_{13}\}$, содержащий пять дополнительных анионов фтора (по сравнению с кубом $\{\text{F}_8\}$ в матричном кластере).

В [10] рассмотрен другой вариант образования нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ путем замены кластеров $\{\text{M}_8\text{R}_6\text{F}_{69}\}$ и $\{\text{M}_8[\text{MR}_5]\text{F}_{69}\}$ в структурах упорядоченных фаз $M[\text{MR}_2]\text{F}_{10}$ и MR_3F_{11} с плотнейшей из возможных упаковок кластеров на флюоритовые кластеры $\{\text{M}_{14}\text{F}_{64}\}$.

Согласно развиваемой кластерной концепции [9], структуры упорядоченных фаз $M_mR_n\text{F}_{2m+3n}$ построены из кластеров нанометрового размера $\{\text{A}_8\text{B}_6\text{F}_{69}\}$, которые могут соединяться между собой только шестью способами. Линейные комбинации поставленных в соответствие этим способам векторов базовой решетки флюорита описывают все многообразие кристаллических решеток найденных экспериментально упорядоченных фаз $M_mR_n\text{F}_{2m+3n}$, а также флюоритоподобных фаз в других химических классах соединений – галогенидах, оксидах и оксогалогенидах [9]. Составы всех найденных фаз выводятся теоретически из параметров элементарной ячейки, анализа допустимых способов объединения кластеров и кристаллохимической формулы $\{\text{A}_{8-\alpha}\text{B}_6\text{C}_\beta\text{X}_{12}\text{Y}_{20+2(\beta-\alpha)}\text{Z}_n\}_m$, где $0 \leq \alpha \leq 6$, $\beta \geq 0$, $n = 0, 1, 2$, $m = 1, 2, 3$ [9].

Открытие в амезонитовом пегматите Южной Норвегии [11] минерала твейтита (идеализированный состав $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$) и его рентгенографические структурные исследования [12–14] сыграли большую роль в развитии представлений о кластерном строении нестехиометрических флюоритовых фаз $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.5$), образующихся в системах $M\text{F}_2\text{—RF}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, R = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$).

Во флюоритовой кристаллической матрице $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ кластеры $\{M_8R_6F_{69}\}$, имеющие нанометровые линейные размеры, распределяются статистически. Это затрудняет определение катионного состава и конфигурации кластеров структурными методами, хотя их концентрации достигают десятков атомных процентов и они доступны для структурных исследований.

Первые упорядоченные фазы $\text{Ca}_8R_3\text{F}_{31}$ найдены в системах $\text{CaF}_2\text{—RF}_3$ с $R = \text{Ho—Lu}$ и Y по рентгенограммам порошка и монокристаллов [2, 15]. Предположение [16] об образовании ассоциаций структурных дефектов (кластеров) в фазах $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ получило подтверждение благодаря исследованиям строения упорядоченных фаз $M_mR_n\text{F}_{2m+3n}$ с производной от флюорита структурой. Минерал твейтит стал первой структурно изученной упорядоченной фазой с производной от флюорита структурой, в которой редкоземельные кластеры зафиксированы как структурные “блоки” [13, 14]. Он характеризуется собственной кристаллической структурой, которой не имеет ни один известный минерал, и на этом основании претендует на самостоятельный минеральный вид.

Первые структурные данные для упорядоченных фаз $M_mR_n\text{F}_{2m+3n}$ в системах $M\text{F}_2\text{—RF}_3$ получены на природном минерале не случайно. Большинство таких фаз образуется по твердофазным реакциям в субсолидусной области систем. Их идентификация и определение геометрии решетки были проведены по рентгенограммам порошка и дифракции электронов от микрокристаллов. Трудность получения кристаллов упорядоченных фаз для структурных исследований стала главным препятствием для изучения их строения. Природные условия образования твейтита характеризуются относительно невысокими температурами постмагматических процессов и присутствием гидротермальных растворов. Это приводит к появлению крупнокристаллических выделений твейтита и сопровождается частичной заменой фтора на гидроксил в твейтите из Южной Норвегии, для которого валовый состав определен как $\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{R}_{0.05}(\text{F},\text{O})_{2.25-2.30}$ [11], где R — сумма остальных редкоземельных элементов (РЗЭ).

Открытие твейтита на Кольском п-ове [17] представляет особый интерес в силу специфики его химического состава. Хотя оба твейтита обнаружены в амезонитовых пегматитах, в “коль-

ском” содержится большое количество натрия (>12 мол. % NaF), отсутствующего в твейтите из Южной Норвегии [11].

Таким образом, по химическому составу минерала происходит переход от простейшей (бинарной) в “норвежском” твейтите комбинации катионов (Ca^{2+} и сумма РЗЭ — R^{3+}) к более сложной — тройной — с добавлением одновалентного катиона Na^{1+} в “кольском” твейтите.

Натрий входит в $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$ изоморфно [17]. В этом случае «кольский» твейтит попадает под определение разновидности минерального вида твейтита, с которой его объединяет общая структура. Исходя из сказанного, предлагается в дальнейшем за “норвежским” твейтитом закрепить его первоначальное наименование твейтита как родоначальника минерального вида, а “кольскую” минеральную разновидность твейтита называть **Na-твейтитом**.

Структурное исследование Na-твейтита [18] — это большой вклад в многолетнюю историю изучения дефектного строения редкоземельных флюоритов, которая началась с минералогической находки Т. Фогта [19] и работы В.М. Гольдшмидта [20], выбравшего минерал иттрофлюорит для своей классификации как пример гетеровалентного изоморфизма с заполнением пространства.

Для минералогии Na-твейтит является реализацией в природном фториде почти полной диагонали гетеровалентных изоморфных замещений $\text{Na—Ca—R}(3+)$ в Периодической системе элементов (Гольдшмидт, Ферсман).

Цель настоящей работы — рассмотреть химические взаимоотношения двух разновидностей минерала твейтита (“норвежского” и “кольского”) как фаз, принадлежащих двух- и трехкомпонентным системам соответственно ($\text{CaF}_2\text{—RF}_3$ и $\text{NaF—CaF}_2\text{—RF}_3$), и на основе структурных данных по Na-твейтиту [18] и твейтиту [12–14] и положений кластерной концепции строения фаз с производной от флюорита структурой [4–9] проанализировать их структурные взаимоотношения с целью установления структурного механизма изоморфного вхождения натрия в кристалл базовой (твейтитовой) упорядоченной кристаллической матрицы.

ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОТНОШЕНИЯ ФЛЮОРИТОВОЙ ФАЗЫ $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{Y}_z\text{F}_{2+z-x}$ И УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ ТВЕЙТИТА И Na-ТВЕЙТИТА

В составе Na-твейтита среди суммы РЗЭ преобладает иттрий [17]. Это позволяет при представлении химического состава минерала суммировать РЗЭ с иттрием в группу “Y”. Объединение дает возможность рассматривать химические вза-

иоотношения флюоритовой $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{Y}_z\text{F}_{2+z-x}$ и упорядоченных фаз в более простых псевдосистемах: «бинарных» CaF_2 – YF_3 , NaF – YF_3 и разрезе $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$ – NaYF_4 «тройной» системы NaF – CaF_2 – YF_3 .

Изотермическое сечение тройной системы (с компонентом YF_3) при 900°C по [21, 22] изображено на рис. 1. Далее проведем анализ химических взаимоотношений твейтита и Na-твейтита в этом упрощенном (NaF – CaF_2 – YF_3) варианте более сложной природной системы.

При кристаллизации расплава в системе NaF – CaF_2 – YF_3 образуется непрерывный «пояс» флюоритового твердого раствора $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{Y}_z\text{F}_{2+z-x}$ ($x + y + z = 1$) между флюоритовыми фазами $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Na}_{0.5-2x}\text{Y}_{0.5+2x}\text{F}_{2+2x}$ в бинарных системах. Его границы выделены на рис. 1 «жирными» линиями.

Флюоритовые фазы являются химическими «родоначальниками» упорядоченных фаз, образующихся при понижении температуры. Твейтит и Na-твейтит имеют разных химических «родоначальников». Твейтит образуется из двухкомпонентного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (в природе – минерал иттрофлюорит, открытый в 1911 г. [19]). Родоначальником Na-твейтита (частично упорядоченного) является полностью разупорядоченный трехкомпонентный флюоритовый твердый раствор $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{Y}_z\text{F}_{2+z-x}$, впервые экспериментально полученный в виде монокристаллов [23].

Идеализированный состав $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$ принадлежит фазе (твейтиту) в бинарной системе CaF_2 – YF_3 , в то время как Na-твейтит является фазой в тройной системе NaF – CaF_2 – YF_3 (рис. 1). При нагреве выше 670°C твейтит переходит в разупорядоченную фазу – иттрофлюорит $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [11].

Система CaF_2 – YF_3 . В соответствии с кластерной концепцией строения производных от флюорита упорядоченных фаз [4–9] твейтит $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$ относится к соединениям с кристаллохимической формулой $A_7B_6C_6F_{42-44}$. Предельные формулы этой группы $M_{15}R_4F_{42}$ и $M_{13}R_6F_{44}$ отвечают содержанию трифторида РЗЭ 21.05 и 31.6 мол. % RF_3 соответственно.

Область гомогенности у твейтита, вероятно, связана с возможностью образования кластеров различного состава: $\{\text{Ca}_8[\text{Ca}_2\text{Y}_4]\text{F}_{68}\}$, $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$ и $\{\text{Ca}_8[\text{Y}_6]\text{F}_{69}\}$. Наличие в структуре только кластеров $\{\text{Ca}_8[\text{Ca}_2\text{Y}_4]\text{F}_{68}\}$ приводит к фазе с минимальным содержанием RF_3 : $\text{Ca}_7[\text{Ca}_2\text{Y}_4]\text{Ca}_6\text{F}_{42}$. Наличие только кластеров $\{\text{Ca}_8[\text{Y}_6]\text{F}_{69}\}$ приводит к фазе с максимальным содержанием RF_3 : $\text{Ca}_7[\text{Y}_6]\text{Ca}_6\text{F}_{44}$. Наличие только кластеров $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$ соответствует фазе $\text{Ca}_7[\text{CaY}_5]\text{Ca}_6\text{F}_{43}$, отвечающей идеализированному составу твейтита ($\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$)

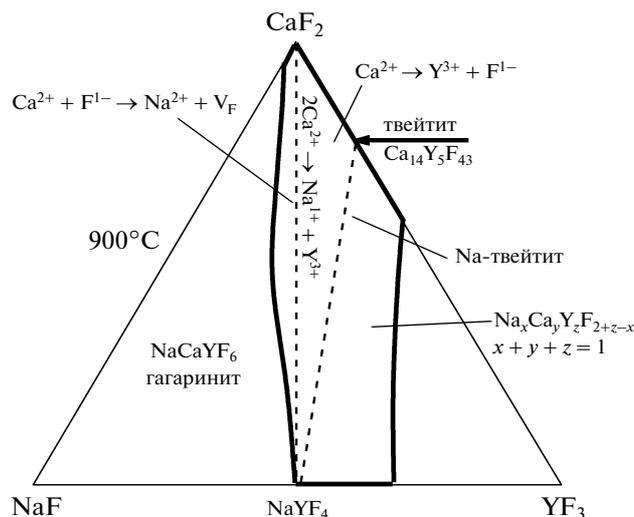


Рис. 1. Изотермическое сечение тройной системы NaF – CaF_2 – YF_3 (900°C) [21].

(14:5). Одновременное присутствие кластеров трех названных составов может привести к фазе переменного состава, содержащей от 42 до 44 анионов фтора на формульную единицу. Эта возможная область гомогенности твейтита на рис. 1 выделена овалом на стороне треугольника CaF_2 – YF_3 .

Структурные исследования кристаллов флюоритовой фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ – родоначальницы твейтита – так же многочисленны, как и противоречивы. Пока можно сделать вывод о несомненном присутствии в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ в преобладающем количестве междуузельных ионов фтора (F_i) в позиции $48i$, указывающих на образование кластеров $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$. Такие кластеры установлены в упорядоченной фазе Ca_2YbF_7 , образующейся в результате отжига полученной из расплава флюоритовой фазы $\text{Ca}_{0.67}\text{Yb}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ [24].

В системе CaF_2 – YF_3 образуются пять типов упорядоченных фаз, из которых минимальное содержание РЗЭ (26.3 мол. % YF_3) имеет твейтит ($\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$) [3]. Установлено, что с уменьшением содержания РЗЭ в упорядоченных фазах понижается температура их перехода в разупорядоченную флюоритовую форму. Поэтому фазы типа твейтита не получены в лабораторных условиях ни для одной системы из-за низких температур образования.

Система NaF – YF_3 . В системе NaF – YF_3 было открыто диморфное соединение NaYF_4 [25]. Автор показал принадлежность высокотемпературной α - NaYF_4 к типу CaF_2 , но структурный тип β - NaYF_4 не определил. Установлению типа структуры β - NaRF_4 предшествовало открытие минерала гагаринита [26]. Согласно структурным исследованиям гагаринита [27], его идеализиро-

ванный состав NaCaYF_6 (гексагональная сингония, пр. гр. $P\bar{3}$). Изоструктурность NaCaYF_6 с $\beta\text{-NaRF}_4$ доказана авторами [28], получившими $\beta\text{-NaYF}_4$ в гидротермальных растворах плавиковой кислоты. По рентгенограмме порошка $\beta\text{-NaYF}_4$ отнесен к структурному типу гагаринита. При нагревании до 670°C $\beta\text{-NaYF}_4$ переходит в кубическую (флюоритовую) $\alpha\text{-NaYF}_4$. В отличие от упорядоченной фазы $\text{Ca}_{14}\text{R}_5\text{F}_{43}$ (твейтита) в системе $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ фаза $\beta\text{-NaYF}_4$ не является производной от флюоритового типа. Она относится к “шпигованному” типу UCl_3 .

В системе NaF-YF_3 выше 680°C (температура метатектики) образуется флюоритовая фаза $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, область гомогенности которой от 47 до 63.5 мол. % YF_3 [29]. При понижении температуры она распадается. Продукты распада зависят от состава исходной фазы. Кристаллы $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, полученные из расплава, сохраняются в метастабильном разупорядоченном состоянии неограниченное время.

Структура флюоритовой фазы в системе NaF-YF_3 изучена на примере кристаллов $\text{Na}_{0.39}\text{Y}_{0.61}\text{F}_{2.22}$ методами рентгено- и нейтронно-дифракционного анализа в интервале 10–296 К [30]. Выявлены междоузельные F^{1-} в позициях 48i и 32f, что указывает на образование кластеров $\{\text{Na}_8[\text{Y}_6]\text{F}_{68}\}$. Различие в размерах катионов между Na^{1+} и Y^{3+} в $\text{Na}_{0.39}\text{Y}_{0.61}\text{F}_{2.22}$ больше, чем между катионами Ca^{2+} и Y^{3+} в иттрофлюорите. Это вызывает расщепление катионной позиции в структуре $\text{Na}_{0.39}\text{Y}_{0.61}\text{F}_{2.22}$ со сдвигом части катионов из позиции 4a (0, 0, 0) в позицию 24e (x, 0, 0).

Таким образом, двухкомпонентные прототипы Na-твейтита (фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$) имеют в разупорядоченной флюоритовой форме одинаковый (в первом приближении) тип кластера $\{A_8B_6F_{68-69}\}$. Однако при понижении температуры их поведение различно: из фазы $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ соответствующего состава образуется твейтит, в то время как из флюоритовой фазы $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ упорядоченных фаз, для которых было бы доказано образование кластеров $\{A_8B_6F_{68-69}\}$, получено не было.

Na-твейтит — фаза в тройной системе $\text{NaF-CaF}_2\text{-YF}_3$. По своей микроморфологии природный образец Na-твейтита неоднороден и состоит из матричного кристалла, в который вырастают удлиненные кристаллы (60% по объему) второй фазы [18]. По химическому составу (согласно данным электронно-зондового анализа) эти фазы близки и лежат в одном поле тройной системы, выделенном на рис. 1 овалом. Валовые составы пересчитаны на молярные проценты NaF , CaF_2 , “ YF_3 ” с суммированием всех РЗЭ как “Y” для нанесения на рис. 1; точки: 1 — матричный Na-твей-

тит, 2 — изученный методом рентгеноструктурного анализа кристалл, 3 — вростки в матрицу.

Конода, соединяющая фигуративные точки твейтита и NaYF_4 , пересекает поле Na-твейтита (рис. 1) и проходит вблизи точки 2, отвечающей составу изученного кристалла с небольшим отклонением от эквимольного соотношения $\text{NaF}:(\text{Y,R})\text{F}_3 = 1:1$. Для составов матрицы (точка 1) и вростков (точка 3) это соотношение сдвигается в сторону обеднения и обогащения иттрием.

КЛАСТЕРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕЙТИТА

Кристаллическая структура твейтита (пр. гр. $R\bar{3}$) получается при соединении кластеров $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$ (в общем виде $\{A_8B_6F_{69}\}$) по векторам решетки флюорита типа $[3/2 \ -1 \ 1/2]$. Матрицы перехода от структуры флюорита к структуре твейтита в ромбоэдрической и гексагональной установках соответственно имеют вид [31, 32]:

$$\begin{pmatrix} 3/2 & -1 & 1/2 \\ 1/2 & 3/2 & -1 \\ -1 & 1/2 & 3/2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & -5/2 & 3/2 \\ 3/2 & 1 & -5/2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

По направлению объемной диагонали ромбоэдрической элементарной ячейки (или по направлению оси c гексагональной) кластеры соединяются в цепи по векторам решетки флюорита типа $[1 \ 1 \ 1]$ с обобществлением Ca (рис. 2a). Кластеры $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$ соединяются в структуре твейтита таким образом, что в зазорах между ними располагаются фрагменты структуры флюорита — кубы $\{\text{CaF}_8\}$ (катионы Ca внутри кубов относятся к сорту C), по шесть кубов на каждый кластер (рис. 2б).

Идеализированный состав твейтита $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$, полученный на основании данных рентгеноструктурного анализа [13, 14], выводится из кристаллохимической формулы при $\alpha = 1$, $\beta = 6$, $n = 1$ и $m = 1$: $\{A_7B_6C_6X_{12}Y_{20+2(6-1)}Z_1\}_1$ или $A_7B_6C_6F_{43}$. Катионам сортов A и C соответствуют катионы Ca, а в роли катионов сорта B выступает статистическая смесь $[\text{Ca}_{1/6}\text{Y}_{5/6}]$. В результате получается кристаллохимическая формула $\text{Ca}_7[\text{CaY}_5]\text{Ca}_6\text{F}_{43}$ или валовая $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$, совпадающая с результатом рентгеноструктурного анализа. Соотношение параметров элементарной ячейки $c/a = 0.562$, рассчитанное теоретически, незначительно отличается от экспериментального значения 0.570. Указанные совпадения свидетельствуют о корректности используемой кластерной концепции.

Вследствие соединения кластеров в структуре твейтита в цепи образуются два типа координационных полиэдров катионов Ca, входящих в состав кластера: икосаэдры и десятивершинники – сфенкороны. Внутри икосаэдров находятся катионы Ca, общие для двух соединенных кластеров (катионы A(1) на рис. 26). Внутри сфенкорон – катионы Ca, принадлежащие только одному кластеру (катионы A(2) на рис. 26). Координационные полиэдры катионов сорта B ($\text{Ca}_{1/6}\text{Y}_{5/6}$) – одношапочные квадратные антипризмы.

Таким образом, в структуре твейтита имеется четыре типа координационных полиэдров катионов: 12-вершинник – икосаэдр, 10-вершинник – сфенкорона, 9-вершинник – одношапочная квадратная антипризма, 8-вершинник – куб. Первые три типа относятся к кластерам $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$, а последний – к фрагментам структуры флюорита кубам $\{\text{CaF}_8\}$, располагающимся между кластерами.

Кластеры $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$ в структуре твейтита расположены упорядоченно, и в этом смысле твейтит трактуется как упорядоченная фаза. В то же время в его структуре имеются три дефектные кристаллографические позиции: две катионные и одна анионная. Две позиции (катионная и анионная, называемые расщепленными) заселены не полностью, но сумма их заселенностей равна полной заселенности, соответствующей не расщепленной позиции.

Еще одна катионная позиция является дефектной по качественному химическому составу. Ее дефектность связана с кристаллохимическим механизмом компенсации избыточного положительного заряда при замене Ca^{2+} на Y^{3+} с одновременной заменой анионных кубов $\{\text{F}_8\}$ базовой структуры флюорита на центрированные кубооктаэдры $\{\text{F}_{13}\}$. При этом в структуру вводится дополнительно пять F^{1-} , компенсирующих разницу в зарядах при замене на Y^{3+} только пять Ca^{2+} (из шести, расположенных вокруг центрированного кубооктаэдра $\{\text{F}_{13}\}$) в каждом кластере. Поэтому соответствующая катионная позиция 18с заполняется статистически Y^{3+} и Ca^{2+} в соотношении 5:1. При упорядоченном расположении кластеров эта ситуация не приводит к нарушению целочисленной стехиометрии.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ИЗОМОРФНОГО ВХОЖДЕНИЯ НАТРИЯ В ТВЕЙТИТ С ОБРАЗОВАНИЕМ Na-ТВЕЙТИТА

Na-твейтит характеризуется пр. гр. $R\bar{3}$ и близкими параметрами элементарной ячейки ($a = 17.02$, $c = 9.679 \text{ \AA}$) [18], что и твейтит ($a = 16.692$, $c = 9.666 \text{ \AA}$) [13, 14]. Сходство этих структур, проявляющееся в одинаковом кубическом катионном мотиве, отмечено в [18]. Возможность объ-

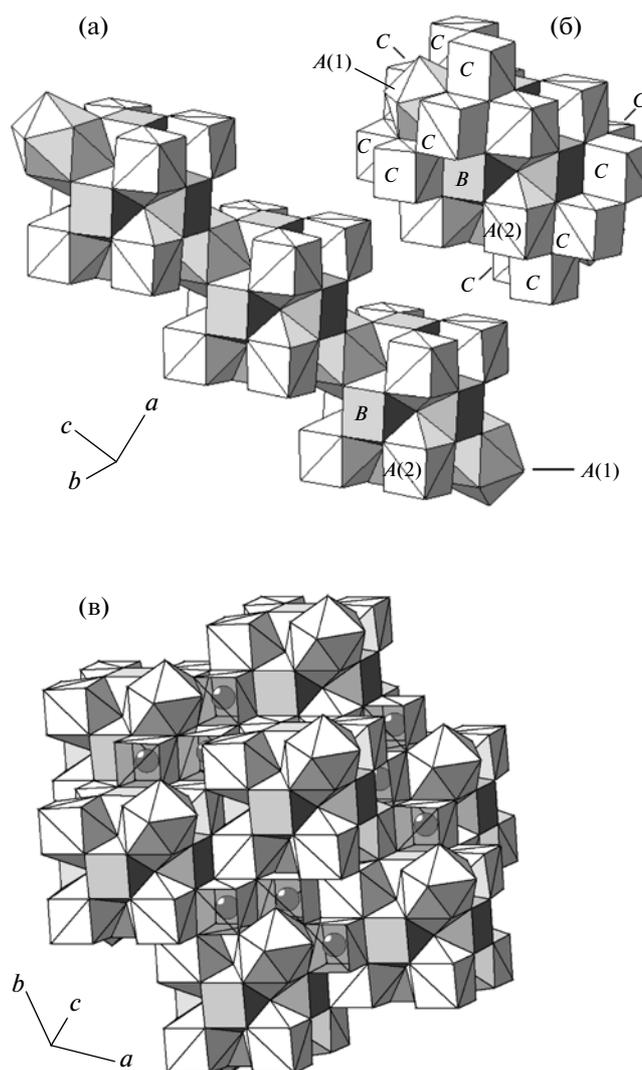


Рис. 2. Кластеры и кубы $\{\text{CaF}_8\}$ в структуре твейтита: а – объединение кластеров $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$ в цепи, б – соединение фрагментов структуры флюорита – кубов $\{\text{CaF}_8\}$ с кластерами, в – мотив из кластеров $\{\text{Ca}_8[\text{CaY}_5]\text{F}_{69}\}$. Шары – катионы Ca, не входящие в состав кластеров.

единения катионных полиэдров в кластеры в цитированной работе не рассматривалась.

Использование кластерной концепции строения упорядоченных фаз с производной от флюорита структурой позволяет установить большее сходство обеих структур.

Преобразование координат атомов структуры Na-твейтита матрицами симметрии пр. гр. $R\bar{3}$ выявляет совпадение не только катионного мотива, но и большей части анионного. Все анионные позиции структуры твейтита, кроме одной, повторяются в структуре Na-твейтита.

Катионные позиции в структуре Na-твейтита заселены полностью, но дефектны по элементному составу. Часть анионных позиций заселена не

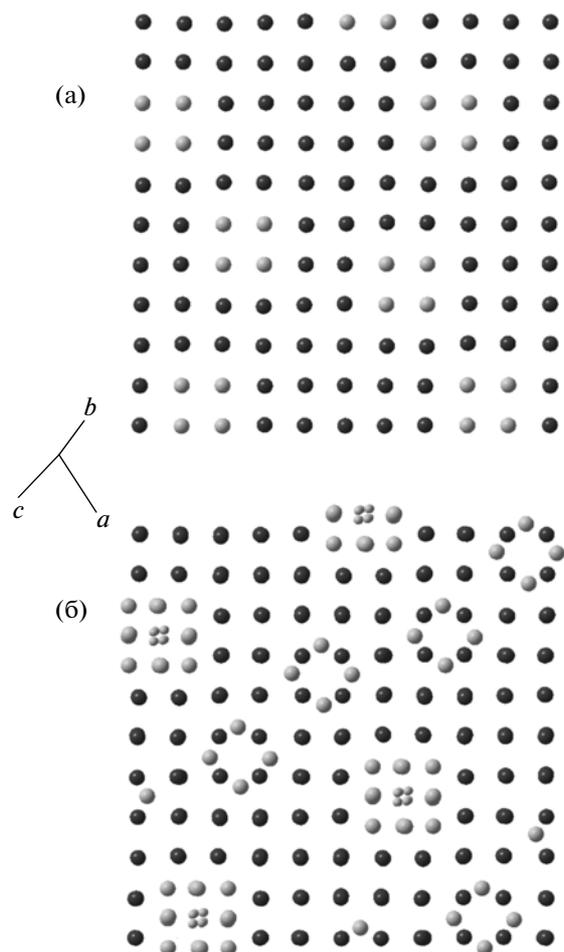


Рис. 3. Анионные мотивы в структуре Na-твейтита: а – флюоритовый мотив, б – твейтитовый мотив. Темные шары – анионы недефектных позиций, светлые – дефектных позиций. Светлые шары меньшего диаметра – анионы внутри кубооктаэдров $\{F_{13}\}$.

полностью. Если использовать анионные позиции с допустимыми межатомными расстояниями, то в структуре выявляются два анионных мотива: флюоритовый и твейтитовый (рис. 3). Разница между этими мотивами заключается в регулярном замещении части кубов $\{F_8\}$ флюоритового мотива на центрированные фтором кубооктаэдры $\{F_{13}\}$ в твейтитовом мотиве (рис. 4).

Анионные позиции в структуре Na-твейтита классифицированы (таблица) по четырем группам: 1) флюоритовый мотив, общий для флюоритового и твейтитового компонентов, 100%-ная заселенность кристаллографических позиций; 2) позиции, соответствующие анионным кубооктаэдрам, компонент – твейтит, заселенность 71%; 3) позиции, соответствующие анионным кубам, компонент – флюорит, заселенность позиций 29%; 4) позиции внутри анионных кубооктаэдров, компонент – твейтит, заселенность позиций

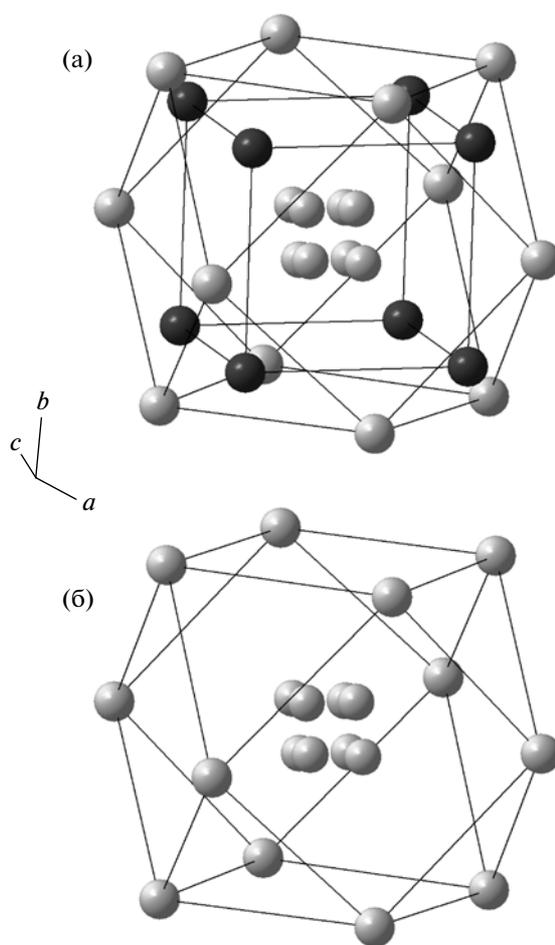


Рис. 4. Анионные полиэдры в структуре Na-твейтита: а – суперпозиция центрированных кубооктаэдров $\{F_{13}\}$ (светлые шары) и кубов $\{F_8\}$ (темные шары); б – выделение из суперпозиции анионных мотивов части, относящейся к кластеру $\{Ca_8[CaY_5]F_{69}\}$, кубооктаэдра $\{F_{12}\}$ и “расщепленного” атома фтора в центре кубооктаэдра.

71%. Доля твейтитового компонента принята за $71 \pm 1\%$ на основании экспериментально установленных [18] заселенностей части анионных позиций.

Суммарная заселенность позиций, отвечающих аниону фтора внутри кубооктаэдра $\{F_{12}\}$ в центре кластера, должна составлять $1/12$ от суммы заселенностей позиций, соответствующих самому кубооктаэдру, а именно 2.13. При равновероятном заселении двух позиций на каждую из них приходится по 1.065.

С позиций кластерной концепции структурный механизм изоморфного вхождения натрия в твейтит может быть представлен как статистическое замещение в структурном мотиве твейтита части кластеров $\{Ca_8[CaY_5]F_{69}\}$ (в общем виде $\{A_8B_6F_{69}\}$) с центрированным анионным кубооктаэдром $\{F_{13}\}$ в центре на флюоритовые кластеры

$\{[Na_{0.5}(Y,Ln)_{0.5}]_{14}F_{64}\}$ (в общем виде $\{C_{14}F_{64}\}$) с анионным кубом $\{F_8\}$ в центре (рис. 4). В результате образуется нанокompозитный кристалл $\{Ca_{14}Y_5F_{43}\}_{0.71}\{Na_{9.5}[Y,Ln]_{9.5}F_{38}\}_{0.29}$.

Такое встраивание не приводит к образованию новых типов координационных полиэдров катионов по сравнению с базовой структурой твейтита. Во флюоритовом кластере координационные полиэдры катионов – кубы. В структуре твейтита также есть кубы $\{CaF_8\}$. При соединении кластера $\{Ca_8[CaY_5]F_{69}\}$ с кластером $\{[Na_{0.5}(Y,Ln)_{0.5}]_{14}F_{64}\}$ (рис. 5) координационный полиэдр общего для двух кластеров катиона получается, как и для катионов сорта $A(2)$ в кластере $\{A_8B_6F_{69}\}$, 10-вершинником – сфенокороной (рис. 26).

На корректность предлагаемого механизма указывают.

– Соотношение параметров элементарной ячейки Na-твейтита $c/a = 0.567$, более близкое к идеальному флюоритовому соотношению 0.562, чем аналогичное соотношение для твейтита (0.570). Это коррелирует с увеличением доли флюоритовой составляющей в структуре.

– Совпадение в пределах одного–двух стандартных отклонений заселенностей анионных позиций, найденных экспериментально [18] и рассчитанных авторами (таблица).

– Практическое совпадение рассчитанного суммарного количества анионов, приходящегося на 19 катионов структуры (одна формульная единица), 41.55, с экспериментальным 41.7 ± 0.4 [18].

– Близость составов теоретически рассчитанной формульной единицы $Na_{2.755}Ca_{9.94}Ln_{1.305}Y_5F_{41.55}$ и приведенной в [18] по данным рентгено-структурного анализа $Na_{2.5}Ca_{10}Ln_{1.5}Y_5F_{42}$.

Следует отметить, что приводимые в [17] (в [18] в итоге дается округленный состав, поэтому приведенные формульные единицы не совпадают с экспериментом этой же работы) формульные единицы содержат большее количество анионов фтора по сравнению с найденным экспериментально в [18] (41.7). Формулы, составленные на основании результатов инструментального элементного анализа при сложности химического состава исследуемого объекта (18 анализируемых элементов), не сбалансированы по зарядам катионов и анионов. Округление количества анионов фтора до целого числа в формуле Na-твейтита является проблематичным, так как при статистической замене твейтитовых кластеров на флюоритовые образуется не новая упорядоченная фаза фиксированного и стехиометрического состава, а твердый раствор переменного состава. Поэтому будет корректным представлять число анионов как $43 - \delta$, где параметр δ определяется долей флюоритовой компоненты.

Совпадение в пределах одного–двух стандартных отклонений заселенностей позиций, найден-

Экспериментальные и рассчитанные количества атомов фтора, располагающихся в дефектных позициях структуры Na-твейтита

Атом, позиция	Группа	Количество атомов в элементарной ячейке	
		Эксперимент [18]	Расчет
F(1) 18c	1	18	18
F(2) 18c	1	18	18
F(3) 18c	1	18	18
F(4) 18c	1	18	18
F(5) 18c	1	18	18
F(6) 18c	2	13.0(2)	12.78
F(7) 18c	2	12.8(2)	12.78
F(8) 18c	3	5.40(18)	5.22
F(9) 6a	4	1.08(18)	1.065
F(10) 6a	3	1.80(18)	1.74
F(11) 18c	4	1.08(18)	1.065

ных экспериментально [18] и рассчитанных (таблица), свидетельствует о корректности предлагаемой модели структуры Na-твейтита как нанокompозитного кристалла.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный анализ строения упорядоченной фазы с производной от флюорита структурой – твейтита ($Ca_{14}Y_5F_{43}$) из месторождения в Норвегии [13, 14] и его разновидности Na-твейтита ($Na_{2.5}Ca_{10}Ln_{1.5}Y_5F_{42}$) [18] из месторождения

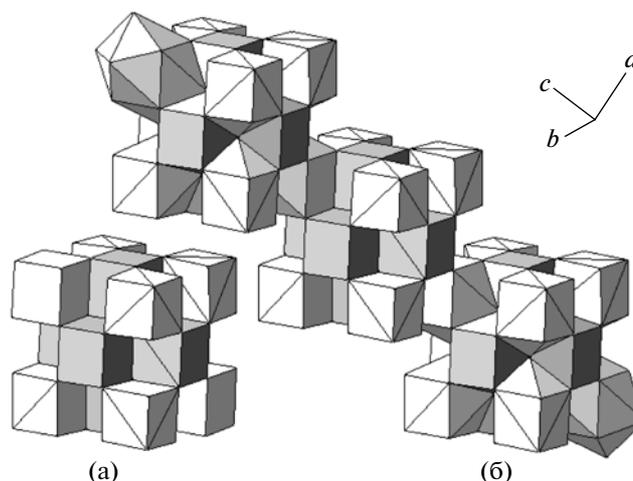


Рис. 5. Фрагменты структуры Na-твейтита (в нашей интерпретации): а – флюоритовый матричный кластер $\{[Na_{0.5}(Y,Ln)_{0.5}]_{14}F_{64}\}$ (в общем виде $\{C_{14}F_{64}\}$), б – его встраивание в цепь кластеров $\{Ca_8[CaY_5]F_{69}\}$ (в общем виде $\{A_8B_6F_{69}\}$).

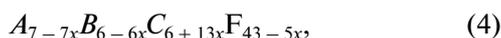
на Кольском п-ове проведен с позиций кластерной концепции строения упорядоченных фаз с производной от флюорита структурой и флюоритовых нестехиометрических фаз. Согласно этой концепции, твейтит входит в группу упорядоченных фаз с общей формулой $A_7B_6C_6X_{12}Y_{30}Z_{0-2}$ [9], в построении которых участвуют структурные блоки $\{A_8B_6X_{68-69}\}$ – прототипы кластеров в разупорядоченных фазах.

Применительно к фторидам эта формула приобретает вид $A_7B_6C_6F_{42-44}$. Возможны три варианта формул с целым числом анионов:



При одинаковом соотношении типов катионов ($A:B:C$) различие этих формул структурно обусловлено существованием трех типов анионных группировок: пустого анионного кубооктаэдра $\{F_{12}\}$, кубооктаэдра, заполненного фтором – $\{F_{13}\}$, и внедрением дополнительного аниона фтора наряду с кубооктаэдром в куб $\{F_8\}$ (например, в $Pb_4Y_3F_{17}$ [32] с общей формулой $A_8B_6C_0X_{12}Y_{20}Z_2$).

Идеализированный состав двухкомпонентной фазы – твейтита ($Ca_{14}Y_5F_{43}$) совпадает с (2) с 43 атомами фтора. При образовании Na-твейтита замещающие части кластеров $\{Ca_8[CaY_5]F_{69}\}$ на $\{[Na_{0.5}(Y, Ln)_{0.5}]_{14}F_{64}\}$ сопровождается уменьшением числа атомов F в формульной единице. Общая формула твердого раствора



где x – молярная доля флюоритовой составляющей $Na_{0.5}[Y, Ln]_{0.5}F_{38}$ в трехкомпонентной фазе $\{Ca_{14}Y_5F_{43}\}_{1-x}\{[Na_{0.5}(Y, Ln)_{0.5}]_{14}F_{64}\}_x$.

Состав производных от твейтита фаз следует приводить из расчета на 19 катионов структуры, соответствующих полностью заполненной катионной подрешетке соединений с (1–4). Как видно из (4), количество анионов может быть нецелочисленным и принимать любое значение от 43 (при $x = 0$) до 38 (при $x = 1$). Возникающий дефицит анионов и частичная заселенность анионных позиций являются признаком нарушения стехиометрии кристалла.

В свете сказанного Na-твейтит, несмотря на то, что он образован на основе фазы с упорядоченным расположением кластеров $\{Ca_{14}“Y”_5F_{43}\}$, должен рассматриваться как представитель нового типа нестехиометрических флюоритовых фаз. В них “беспорядок” в катионный и анионный мотивы вносятся статистически распределенными фрагментами структуры флюорита – флюоритовыми кластерами $\{[Na_{0.5}(Y, Ln)_{0.5}]_{14}F_{64}\}$ или их ас-

социатами. Это приводит к дефектным (по сорту катионов) по составу всех катионных позиций (при 100%-ной заселенности) и к дефицитным по заселенности тем F-позициям в анионном мотиве, которые формируют кубооктаэдры $\{F_{13}\}$ и замещающие их кубы $\{F_8\}$. Появление нового типа частично упорядоченных флюоритовых фаз становится возможным при переходе от бинарных к более многокомпонентным системам.

В случае упорядоченной замены кластеров не исключена возможность образования сверхструктур в Na-твейтите. Так, при замене каждого второго кластера параметр c элементарной ячейки должен удвоиться, и состав фазы станет $A_8B_6C_{24}F_{81}$ ($\{M_{19}F_{40.5}\}_2$). При замене каждого четвертого – параметр c должен увеличиться в 4 раза. Состав фазы при этом станет $A_{22}B_{18}C_{36}F_{167}$ ($\{M_{19}F_{41.75}\}_4$), что наиболее близко к составу Na-твейтита. Для подтверждения упорядоченной замены кластеров необходимо выявление сверхструктуры, приводящей к учетверению параметра c элементарной ячейки Na-твейтита.

Открытие [17] и структурное изучение [18] Na-твейтита дает еще один пример реализации предложенного [10] механизма образования неупорядоченных флюоритовых фаз (твердых растворов) путем замены структурных фрагментов (кластеров) $\{A_8B_6F_{69}\}$ упорядоченной фазы на неупорядоченные в кристаллической матрице флюоритовые кластеры $\{C_{14}F_{64}\}$. В разновидности твейтита – Na-твейтите – строительные блоки $\{Ca_8[CaY_5]F_{69}\}$ упорядоченной структуры ($Ca_{14}Y_5F_{43}$) частично замещены на кластеры $\{[Na_{0.5}(Y, Ln)_{0.5}]_{14}F_{64}\}$, распределенные статистически.

ВЫВОДЫ

Na-твейтит (разновидность твейтита) – новый тип фаз с производной от флюорита структурой. От флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ на основе MF_2 , в которые внедряются структурные блоки упорядоченной фазы $\{M_8[MR_5]F_{69}\}$ (прототипы кластеров), Na-твейтит отличается тем, что его матрицей является структура самой упорядоченной фазы (твейтита). В ней 29% структурных блоков матрицы $\{Ca_8[CaY_5]F_{69}\}$ с анионным ядром – кубооктаэдром $\{F_{13}\}$ – замещены на Na-редкоземельные фрагменты $\{[Na_{0.5}(Y, Ln)_{0.5}]_{14}F_{64}\}$ с кубами $\{F_8\}$ в центре (аналоги матричных флюоритовых группировок $\{Ca_{14}F_{64}\}$). Замещение приводит к дефектным по качественному (элементному) составу катионным позициям (Na, Ca, “Y”) со 100%-ной заселенностью и дефицитным по заселенности F-позициям, отвечающим кубооктаэдрам $\{F_{13}\}$ и замещающим их кубам $\{F_8\}$.

Структурный нанокластерный механизм образования Na-твейтита на основе кристаллической

матрицы $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$ “норвежского” твейтита подтверждается совпадением в пределах одного—двух стандартных отклонений заселенностей анионных позиций, найденных экспериментально [18], с рассчитанными авторами и совпадением установленного в [18] состава Na-твейтита $\text{Na}_{2.33}\text{Ca}_{9.9}\text{Y}_{5.3}\text{Ln}_{1.43}\text{F}_{41.73}$ (по количеству анионов в формульной единице) с рассчитанным составом $\{\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}\}_{0.71}\{\text{Na}_{9.5}[\text{Y},\text{Ln}]_{9.5}\text{F}_{38}\}_{0.29}$ нестехиометрической фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1: The High Temperature Chemistry of Rare Earth Trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 2000. 520 p.
2. *Sobolev B.P., Garashina L.S., Alexandrov V.B.* // 3rd Intern. Congress on Crystal Growth (ICCG-3). Marseille 5–9 July. Abstracts. France. 1971. P. 168.
3. *Greis O., Haschke J.M.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths/ Eds. Gscheidner K.A., Eyring Le Roy, Amsterdam; New-York; Oxford, 1982. V. 5. Ch. 45. P. 387.
4. *Голубев А.М., Симонов В.И.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 3. С. 478.
5. *Голубев А.М.* // Координац. химия. 1991. Т. 17. № 12. С. 1718.
6. *Голубев А.М.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 9. С. 1142.
7. *Голубев А.М.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 505.
8. *Голубев А.М.* // Тез. докл. Междунар. конф. “Образование через науку”, Москва, 2000. С. 574.
9. *Голубев А.М.* Автореферат “Кластеры нанометрового размера в структурах флюоритовых фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{Y}, \text{La-Lu}$) и упорядоченных фаз $\text{M}_m\text{R}_n\text{F}_{2m+3n}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с производной структурой». Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИК РАН, 2009. 44 с.
10. *Голубев А.М., Гарашина Л.С., Закалюкин Р.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 266.
11. *Bergstol S., Jensen B.B.* // Lithos. 1977. V. 10. P. 81.
12. *Greis O.* // Rev. Chim. Mineral. 1978. V. 15. № 6. P. 481.
13. *Bevan D.J.M., Greis O., Strähle J.* // Acta Cryst. A. 1980. V. 36. № 6. P. 889.
14. *Bevan D.J.M., Strähle J., Greis O.* // J. Solid State Chem. 1982. V. 44. P. 75.
15. *Sobolev B.P., Fedorov P.P.* // J. Less-Common Metals. 1978. V. 60. № 1. P. 33.
16. *Greis O.* Inaugural-Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br., 1976. 330 p.
17. *Пеков И.В., Чуканов Н.В., Кононкова Н.Н. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2008. Ч. 137. Вып. 3. С. 76.
18. *Якубович О.В., Масса В., Пеков И.В., Гавриленко П.Г.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 73.
19. *Vogt T.* // Zbl. Mineral. 1911. B. 15. S. 373.
20. *Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde G., Zachariasen W.* // Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, Skrift Norske Vid. Acad. Oslo, I, Mat.-Nat. klasse. 1926. B. 1. № 2. S. 1.
21. *Соболев Б.П., Ланскер Я.Э., Гарашина Л.С.* // Тр. II Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов. Москва, 1970. С. 209.
22. *Vistin' L.L., Bondareva O.S., Fedorov P.P. et al.* // Butll. Soc. Cat. Cien. 1992. V. 13. № 1. P. 285.
23. *Багдасаров Х.С., Каминский А.А., Ланскер Я.Э., Соболев Б.П.* // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 5. № 7. С. 220.
24. *Bevan D.J.M., McCall M.J., Ness S.E., Taylor M.R.* // Eur. J. Solid State Chem. 1988. V. 25. № 5–6. P. 517.
25. *Hund F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1950. B. 261. № 1–2. S. 106.
26. *Степанов А.В., Северов Э.А.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 4. С. 954
27. *Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А.* // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. № 6. С. 691.
28. *Соболев Б.П., Минеев Д.А., Пашутин В.П.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 791.
29. *Федоров П.П., Соболев Б.П., Белов С.Ф.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 5. С. 816.
30. *Журова Е.А., Максимов Б.Ф., Халл С. и др.* // Кристаллография 1997. Т. 42. №. 2. С. 277.
31. *Голубев А.М.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 129.
32. *Голубев А.М.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 3. С. 437.
33. *Köhler J., Tyagi A.K., Achary S.N.* // Z. Kristallogr. 2002. B. 217. № 1. S. 23.