

Фторсодержащий искусственный аналог таусонита (Sr_{1-x}Na_x)TiO_{3-x}F_x

В. А. Зайцев, В. Г. Сенин

Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И.Вернадского, Москва

alkaline@geokhi.ru

Электронно-микронное исследование синтетического таусонита показало заметные концентрации фтора, что позволило предложить новую для перовскитов схему гетеровалентного изоморфизма $Me^{2+}+O^{2-} \rightarrow Na^{+}+F^{-}$, соответствующую вхождению минала NaTiO₂F. Возможность вхождения фтора в перовскитовые твердые растворы позволяет предположить, то перовскитовая фаза может быть важным носителем фтора, например, в нижней мантии.

Ключевые слова: эксперимент, перовскитовые твердые растворы, изоморфизм, фтор, таусонит.

Ссылка: Зайцев, В. А., В. Г. Сенин (2012), Исследование изотопного и элементного состава газов метеорита Фторсодержащий искусственный аналог таусонита (Sr_{1-x}Na_x)TiO_{3-x}F_x, Вестник ОНЗ РАН, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG

Ранее нами неоднократно докладывалось о синтетическом аналоге таусонита SrTiO₃, обнаруженном в ходе исследования фазовых равновесий в системе лампрофиллит-нефелин. Область кристаллизации занимает практически всю высокотемпературную часть диаграммы лампрофиллит-нефелин

Форма кристаллов таусонита кубическая, реже наблюдаются двойники по флюоритовому закону. Размер кристаллов варьирует от опыта к опыту.

Таблица. Анализы фторсодержащего таусонита

Шихта	T°C	Массовые проценты														
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	SrO	Nb ₂ O ₅	BaO	F	Сумма	-O=F ₂
3Lam:1Ne	812	2.06	0.02	0.29	1.63	0.01	1.94	42.02	0.29	0.26	49.15	0.72	0.33	1.10	98.72	98.26
3Lam:1Ne	812	2.10	0.02	0.36	1.28	0.01	1.93	43.22	0.30	0.13	49.94	0.76	0.31	1.43	100.36	99.76
3Lam:1Ne	827	1.28	0.00	0.03	0.00	0.01	1.75	45.64	0.07	0.12	50.38	1.03	0.13	0.25	100.44	100.33
3Lam:1Ne	827	1.43	0.02	0.08	0.11	0.00	1.78	45.30	0.04	0.21	48.88	1.02	0.18	0.08	99.05	99.02
15Lam:8Ne	812	1.45	0.02	0.08	0.21	0.02	1.74	42.94	0.19	0.26	50.12	1.08	0.31	1.06	98.42	97.97
X-Lam	868	2.62	0.02	0.06	1.17	0.23	3.81	44.00	0.12	0.53	38.57	2.35	2.04	1.33	95.51	94.95
X-Lam	868	2.61	0.03	0.08	2.56	0.28	3.86	43.73	0.06	0.60	37.69	2.47	2.39	1.68	96.36	95.65
X-Lam	868	2.65	0.03	0.06	2.12	0.29	3.48	44.07	0.10	0.65	39.47	2.05	2.55	1.59	97.51	96.84
X-Lam	868	2.57	0.03	0.03	1.65	0.26	3.49	45.32	0.10	0.64	39.47	2.01	2.18	1.31	97.75	97.20
Шихта	T°C	Формульные единицы														
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Nb	Ba	F	O*	O+F
3Lam:1Ne	812	0.12	0.00	0.01	0.05	0.00	0.06	0.91	0.01	0.01	0.82	0.01	0.00	0.10	2.88	2.98
3Lam:1Ne	812	0.12	0.00	0.01	0.04	0.00	0.06	0.93	0.01	0.00	0.83	0.01	0.00	0.13	2.86	2.99
3Lam:1Ne	827	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	1.00	0.00	0.00	0.85	0.01	0.00	0.02	2.97	3.00
3Lam:1Ne	827	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	1.00	0.00	0.01	0.83	0.01	0.00	0.01	2.98	2.99
15Lam:8Ne	812	0.08	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	0.96	0.00	0.01	0.86	0.01	0.00	0.10	2.90	3.00
X-Lam	868	0.15	0.00	0.00	0.03	0.01	0.12	0.96	0.00	0.01	0.65	0.03	0.02	0.12	2.91	3.04
X-Lam	868	0.15	0.00	0.00	0.07	0.01	0.12	0.95	0.00	0.01	0.63	0.03	0.03	0.15	2.92	3.07
X-Lam	868	0.15	0.00	0.00	0.06	0.01	0.11	0.95	0.00	0.02	0.65	0.03	0.03	0.14	2.90	3.05
X-Lam	868	0.14	0.00	0.00	0.05	0.01	0.11	0.97	0.00	0.02	0.65	0.03	0.02	0.12	2.93	3.05
		Анализы стекла, равновесного с фторсодержащим таусонитом														
Шихта	T°C	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	SrO	Nb ₂ O ₅	BaO	F	Сумма	-O=F ₂
3Lam:1Ne	812	11.86	0.85	9.79	47.54	0.14	1.19	11.62	5.26	2.32	2.21	0.16	0.53	5.3	98.77	96.54
3Lam:1Ne	827	11.29	0.61	15.32	51.41	0.11	0.76	9.24	4.02	2.04	1.92	0.01	0.81	3.43	100.97	99.53
3Lam:1Ne	827	9.35	0.66	10.98	51.86	0.09	0.96	11.08	4.88	2.33	2.25	0.1	1.04	3.38	98.96	97.54
3Lam:1Ne	827	9.04	0.7	11.88	50.68	0.07	0.87	11.75	4.31	2.2	2.09	0	0.57	3.94	98.1	96.44
3Lam:1Ne	827	10.07	0.7	10.25	51.86	0.09	0.94	11.6	4.74	2.15	2.42	0.07	0.62	3.2	98.71	97.36
15Lam:8Ne	812	11.14	0.54	11.33	51.67	0.67	1.06	7.07	4.65	3.35	1.95	0.25	0.1	3.66	97.44	95.90
15Lam:8Ne	812	11.79	0.55	11.43	52.38	0.68	1.08	7.41	4.73	3.55	1.99	0.25	0.43	3.96	100.23	98.56
15Lam:8Ne	812	11.35	0.53	10.96	51.85	0.68	1.05	7.89	4.63	3.63	1.91	0.27	0.31	3.47	98.53	97.07
X-Lam	868	6.19	0.9504	1.55	42.7476	3.49	1.78	16.22	1.39	9.44	3.816	0.09	7.39	4.4	100.77	98.92

ЗАЙЦЕВ И ДР.: ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ИСКУССТВЕННЫЙ АНАЛОГ ТАУСОНИТА

Природный таусонит таусонит – стронций-титановый член группы перовскита был описан в ультраабаитовых породах Мурунскогo массива [Воробьев и др., 1984] в виде коричневых изометричных кристаллов размером до 5 мм. Помимо Sr и Ti, он содержит 0.8–0.16 ф.е. Ca, 0.05–0.2 ф.е. Na, до 0.2 ф.е. REE и 0.01 ф.е. Nb. Он представляет собой смесь таусонитового и лопаритового миналов [Конев и др., 1996].

Натрий входит в состав природных минералов группы перовскита по механизмам: $Me^{2+}+Ti \rightarrow Na+Nb$ (луешит) $Sr+Ti \rightarrow Na_{0.5}+TR_{0.5}+Ti$ (лопарит). Синтезированный нами таусонит практически лишен редкоземельных элементов (в систему не вводились) и ниобия (0.05 ф.е.), но содержит до 0.2 ф.е. Na. Мы предположили, что в данном случае реализуется механизм компенсации заряда $Sr+O \rightarrow Na+O_{0.5}$. В связи с этим, фазе была приписана формула $(Sr_{1-x}Na_x)TiO_{3-x/2}$, таким образом, состав описывался как смесь конечных членов $SrTiO_3$ (таусонит) и $NaTiO_{2.5}$ (гипотетический анион-дефицитный натровый аналог перовскита) [Зайцев и др., 2003, Зайцев и др., 2006].

В ходе последующего электронно-микроскопического изучения в составе кристаллов этой фазы были обнаружены заметные концентрации фтора (см. таблицу).

Содержания натрия и фтора положительно коррелируют, причем содержание фтора в формульных единицах эквивалентно содержанию натрия. Это позволяет приписать натровому миналу формулу $NaTiO_2F$. Содержание этого минала в синтезированных кристаллах достигает 20 мол.% (рис. 1).

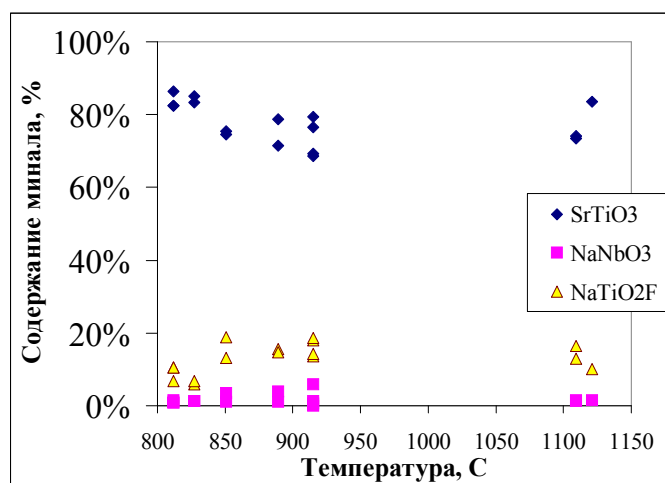


Рис. 1. Зависимость состава таусонита от температуры (содержание фторидного минала рассчитано по содержанию Na)

Несмотря на обилие оксидов и фторидов, кристаллизующихся в структуре перовскита, и производных от нее сверхструктурах, упоминания об оксифторидных перовскитах в литературе крайне редки. Среди них можно назвать фторсодержащие перовскитовые твердые растворы на основе $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$, содержащие до 20% нейборитового минала ($NaMgF_3$). Они были синтезированы Талантиките с соавторами [Talantikite et al., 2004, Talantikite et al., 2010] из расплава $NaF-MgF_2$. Смешанный оксифторидный перовскит был синтезирован также путем фторирования $SrFeO_{3-\delta}$ до $SrFeO_2F$ [Berry et al., 2008].

Существование соединения $NaTiO_2F$, претерпевающего полиморфный переход при 950С и разлагающегося при 1070 С было обнаружено в системе TiO_2-NaF [Павликов и др., 1975], но последними исследованиями [Налбандян, 2000] это соединение было дискредитировано. Возможно проблема в том, что первое исследование сделано в восстановительной обстановке (печь с графитовым нагревателем), в второе - в окислительной.

Вхождение минала $NaTiO_2F$ в структуру перовскита может приводить к следующим геохимическим эффектам:

- 1) это свидетельствует, что минералы со структурой перовскита могут играть определенную роль в балансе фтора. В частности, можно предположить нахождение фтора в составе перовскитового твердого раствора в условиях нижней мантии.
- 2) вхождение фтора в перовскит должно препятствовать вхождению в эту структуру высокозарядных элементов, в частности ниобия и тантала, в октаэдрическую позицию или

ЗАЙЦЕВ И ДР.: ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ИСКУССТВЕННЫЙ АНАЛОГ ТАУСОНИТА

редкоземельных элементов – в кубооктаэдрическую. Соответственно в высокофтористых обстановках будут понижаться их коэффициенты распределения между перовскитом и расплавом.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-2150.2012.5

Литература

Воробьев, Е. И., А. А. Конев, Ю. В. Малышонок, Г. Г. Афонина, А. Н. Сапожников (1984). Таусонит SrTiO_3 -новый минерал из группы перовскита, *Зап. ВМО*, часть 113, вып. 1, стр. 86-89.

Зайцев, В. А., Л. Н. Когарко, Л. Д. Кригман (2006). Образование перовкитовых твердых растворов при плавлении слоистых титаносиликатов: к вопросу о механизмах разложения лопарита на поздних стадиях, *Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород*, Миасс, с. 85-88.

Зайцев, В. А., Л. Д. Кригман, Л. Н. Когарко (2003). Плавление лампрофиллита при атмосферном давлении, *электронный научно-информационный журнал "Вестник отделения наук о Земле РАН"*, № 1(21) URL:http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1_2003/magm-3.pdf.

Конев, А. А., Е. И. Воробьев, К. А. Лазебник (1996). *Минералогия Мурунского щелочного массива*, Новосибирск: изд-во НИЦ ОИГГМ, 221 с.

Налбандян, В. Б. (2000). Взаимодействие диоксида титана со фторидом и карбонатом натрия, *Журнал неорганической химии*, т. 45, № 4, сс. 581-585.

Berry, F J, R. Heap, Ö. Helgason, E. A. Moore, S. Shim, P. R. Slater, M. F. Thomas (2008). Magnetic order in perovskite-related SrFeO_2F , *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol.20 N. 21

Talantikite, D., Z. Ladjeroud, L. Taïbi-Benziada (2004). Synthesis and Characterization of New Phases with Composition $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, *Key Engineering Materials*, 264-268, pp.1189-1192.

Talantikite-Touati, D., L. Benziada (2010). Preparation and Characterization of New Оxyfluoride Phases $(\text{Ba,Na})(\text{Ti,Mg})(\text{O,F})$, *Advances in Science and Technology*, 62, 101

Павликов, В.Н., В.А. Юрченко, Е.С. Луговская, Л.М. Лпоато, С.Г. Тресвятский (1975). Система NaF-TiO_2 , *Журнал аналитической химии*, т.20 № 11 сс. 3076-3079