КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2025, том 70, № 2, с. 323–335

ОБЗОРЫ

УДК 548.3

К 100-летию кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ФОСФАТОВ И СУЛЬФАТОВ С АНТИПЕРОВСКИТОВЫМ ТИПОМ СТРУКТУРЫ (ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ)

© 2025 г. М. С. Авдонцева[1,*], А. А. Золотарев[1], М. Г. Кржижановская[1], С. В. Кривовичев[1,2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[2]*Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия*

**E-mail: m.avdontceva@spbu.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.
После доработки 01.12.2024 г.
Принята к публикации 01.12.2024

Описано термическое поведение природных и синтетических фосфатов и сульфатов с антиперовскитовым типом структуры, в которой в качестве основной структурной единицы выделяется анион-центрированный октаэдр. Приведены примеры термического поведения антиперовскитов: с классическим и гексагональным трехмерным (3D) каркасом (K_3SO_4F, Rb_3SO_4F, синтетический аналог когаркоита Na_3SO_4F, галеит $Na_{15}(SO_4)_5ClF_4$, шайрерит $Na_{21}(SO_4)_7ClF_6$); с одномерными (1D) цепочками связанных вершинами и гранями октаэдров (накафит Na_2CaPO_4F и его синтетический диморф, синтетический аналог мораскоита Na_2MgPO_4F, нефедовит $Na_5Ca_4(PO_4)_4F$); с кластерами в виде тримеров анион-центрированных октаэдров (синтетический аналог арктита $(Na_5Ca)Ca_6Ba(PO_4)_6F_3$). Согласно полученным данным выведены определенные общие закономерности термического расширения в зависимости от структурной топологии и степени термической устойчивости антиперовскитов.

DOI: 10.31857/S0023476125020075, **EDN:** BYOBEM

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение
1. Образцы и методы
2. Термическое поведение некоторых сульфатов и фосфатов с антиперовскитовым типом структуры
2.1. Антиперовскиты с “классическим” каркасом на примере K_3SO_4F и Rb_3SO_4F
2.2. Антиперовскиты с гексагональным 3D-каркасом (когаркоит, галеит, шайрерит)
2.3. Антиперовскиты с цепочками связанных гранями октаэдров (накафит и его синтетический диморф, мораскоит)
2.4. Антиперовскиты с цепочками связанных вершинами октаэдров (нефедовит)
2.5. Арктит (один из примеров “разорванных” антиперовскитов)
3. Общие закономерности термического поведения
Заключение

ВВЕДЕНИЕ

К антиперовскитам, или обратным перовскитам, относят большую группу неорганических соединений, куда входят как минералы, так и синтетические соединения крайне разнообразной структурной топологии и химического состава. “Классический” антиперовскит является обратным аналогом “идеального” перовскита ABX_3 (A, B – катионы, X – анион) и отличается наличием каркаса с кубической симметрией, состоящего из октаэдров, связанных общими вершинами. В случае антиперовскитов эти октаэдры центрированы анионами, а не катионами, и общая формула соединения может быть представлена как BXA_3, где B, X – анионы, а A – катион. Для формирования кристаллической структуры подобного типа центральным атомом в октаэдре выступают F, Cl, O, N, а также Br или S. В качестве примера на рис. 1а представлена кристаллическая структура соединения Na_3OCl [1] ($Pm\bar{3}m$, a = 4.538(1) Å, V = 93.470 Å^3), в основе которой лежит “идеальный” антиперовскитовый каркас, состоящий из связанных общими вершинами оксоцентрированных октаэдров ONa_6, в полостях которого располагаются анионы Cl^-.

Отметим, что в современной литературе термин “антиперовскит” получил более широкое

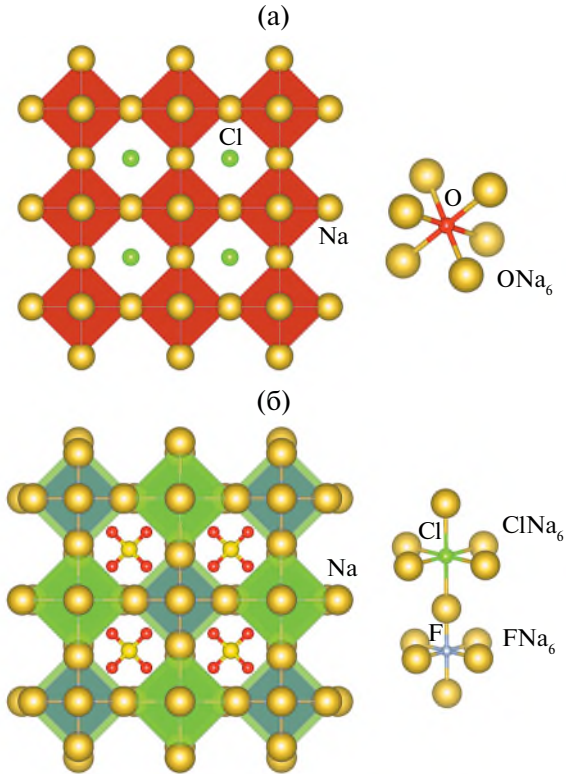

Рис. 1. Кристаллические структуры: Na_3OCl, октаэдр $[ONa_6]$ (а); сульфогалита $Na_6(SO_4)_2FCl$, октаэдры $[FNa_6]$ и $[ClNa_6]$ связаны общими вершинами (б).

распространение, и сегодня соединения с анион-центрированными октаэдрами представлены 45 топологическими типами, включающими в себя в качестве основных структурных единиц не только каркасы (3D), но и слои (2D), цепочки (1D) и островные фрагменты (кластеры (0D)) [2]. Часть кристаллических структур данных соединений можно описать как производные от структурного типа галита при условии его рассмотрения на основе связанных вершинами и ребрами октаэдров $ClNa_6$. Кроме того, объединение анион-центрированных октаэдров в антиперовскитах не ограничивается связями по вершинам, а включает в себя сочленения по ребрам и граням, что значительно увеличивает разнообразие соединений.

Среди минералов каркас, наиболее приближенный к "идеальному", наблюдается в кристаллической структуре сульфогалита $Na_6(SO_4)_2FCl$ (рис. 1б) [3, 4]. Сульфогалит кристаллизуется в кубической сингонии ($Fm\bar{3}m$, a = 10.071(3) Å, V = 1021.45 Å^3) и может быть описан как двойной антиперовскит с антиэльпасолитовой структурой, в основе которой лежат чередующиеся октаэдры двух типов: $[FNa_6]$ и $[ClNa_6]$. Октаэдры связаны общими вершинами; в полостях каркаса располагаются тетраэдры SO_4. Среди природных антиперовскитов встречаются представители и других топологических типов. Это, например, минералы с гексагональным антиперовскитовым каркасом, состоящим из октаэдров, связанных общими вершинами и гранями (когаркоит Na_3SO_4F, галеит $Na_{15}(SO_4)_5ClF_4$, шайрерит $Na_{21}(SO_4)_7ClF_6$), минералы, в основе кристаллической структуры которых лежат цепочки из связанных гранями (накафит Na_2CaPO_4F, мораскоит Na_2MgSO_4F, евсеевит Na_2MgAsO_4F) и вершинами октаэдров (нефедовит $Na_5Ca_4(PO_4)_4F$), а также кристаллические структуры с отдельными кластерами, которые можно рассматривать как некоторую исходную структурную единицу для дальнейшего формирования антиперовскитовых модулей (натрофосфат, $Na_7(PO_4)_2F{\cdot}19H_2O$) [5–9].

Отдельно отметим так называемые "разорванные" ("broken") антиперовскиты [5, 10–20], особенность кристаллической структуры которых заключается в чередовании катион- и анион-центрированных модулей разной топологии. Анион-центрированные модули могут быть представлены отдельными изолированными октаэдрами (группа задовита: задовит $BaCa_6[(SiO_4)(PO_4)](PO_4)_2F$, арадит $BaCa_6[(SiO_4)(VO_4)](VO_4)_2F$, стрэчерит $BaCa_6(SiO_4)_2[(PO_4)(CO_3)]F$) или тримерами связанных гранями анион-центрированных октаэдров (группа арктита: арктит $(Na_5Ca)Ca_6Ba(PO_4)_6F_3$, ариегилатит $BaCa_{12}(SiO_4)_4(PO_4)_2F_2O$, набимусаит $KCa_{12}(SiO_4)_4(SO_4)_2O_2F$, даргаит $BaCa_{12}(SiO_4)_4(SO_4)_2O_3$, крюгерит $BaCa_6(SiO_4)_2[(P_{0.5}S_{0.5})O_4]_2F$). Кристаллическая структура араваита $Ba_2Ca_{18}(SiO_4)_6[(PO_4)_3(CO_3)]F_3O$ (надгруппа арктита) образована в результате упорядоченного переслаивания модулей типа задовита и арктита (рис. 2). В случае группы арктита анион-центрированные модули расположены перпендикулярно катион-центрированным слоям. Кроме того, встречаются кристаллические структуры, где эти модули (цепочки анион-центрированных октаэдров, связанных общими гранями) расположены параллельно катион-центрированным модулям (квадруфит $Na_{14}CaMgTi_4[Si_2O_7]_2[PO_4]_4O_4F_2$, полифит $Na_{17}Ca_3Mg(Ti,Mn)_4[Si_2O_7]_2[PO_4]_6O_2F_6$, соболевит $Na_{13}Ca_2Mn_2Ti_3(Si_2O_7)_2(PO_4)_4O_3F_3$).

Повышенный интерес к неорганическим соединениям с антиперовскитовым типом структуры, как и к перовскитам, определяется не только их структурными особенностями и многообразием, но и возможностью применения в современных технологиях, например в производстве твердотельных батарей или топливных ячеек [21, 22]. Кроме того, помимо сверхпроводимости [23, 24] некоторые антиперовскиты проявляют такие свойства, как магнитокалорический эффект [25, 26], гигантское магнетосопротивление [27, 28], люминесцентные [29, 30], а также нелинейно-оптические свойства [31] и отрицательное термическое расширение [32, 33].

Природные антиперовскиты крайне интересны в плане генезиса. Необходимо отметить

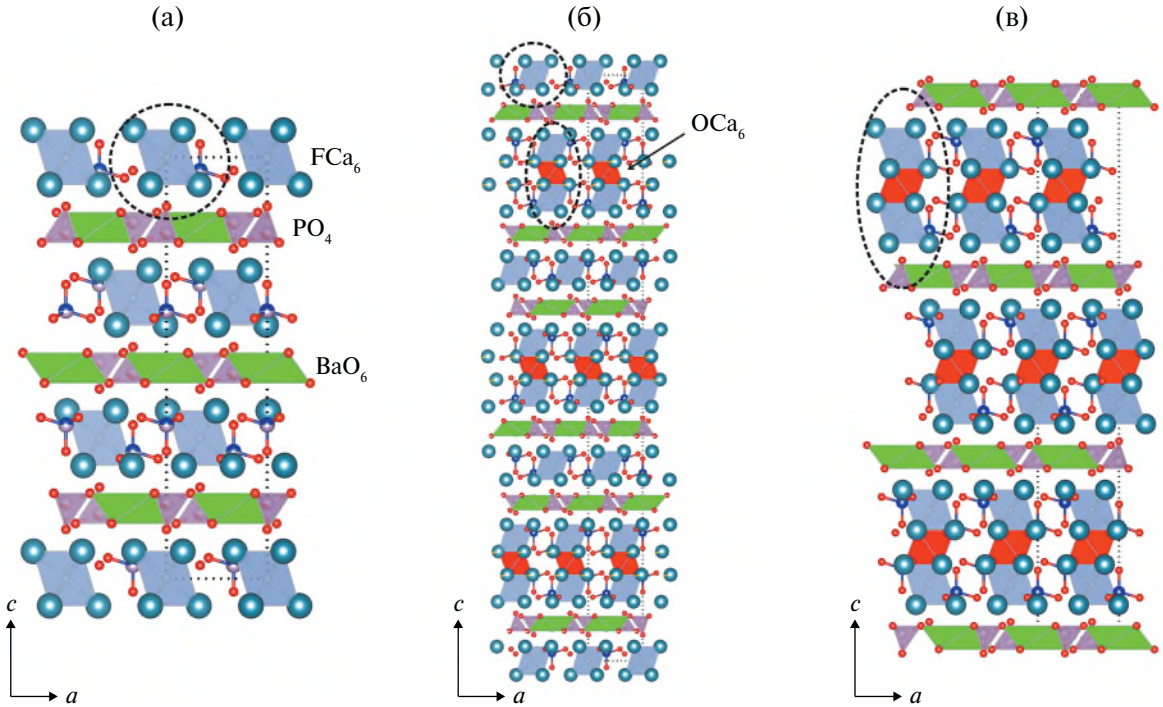

Рис. 2. Проекции на плоскость (010) кристаллических структур: стрэчерита $BaCa_{12}(SiO_4)_4(PO_4)_2F_2O$ (группа задовита) (а); араваита $BaCa_{12}(SiO_4)_4(PO_4)_2F_2O$ (б); ариегилатита $BaCa_{12}(SiO_4)_4(PO_4)_2F_2O$ (группа арктита) (в). Пунктирной линией показаны анион-центрированные модули.

многообразие геохимических обстановок, в которых они могут встречаться. Это щелочные комплексы [10, 34–38], соляные озера [39, 40], фумаролы [7], пирометаморфические породы [12–20], а также метеориты [6]. Большая часть “разорванных” антиперовскитов была описана в последнее время в пирометаморфических породах формации Хатрурим, последний из которых – крюгерит $BaCa_6(SiO_4)_2[(P_{0.5}S_{0.5})O_4]_2F$ (krügerite) – утвержден в 2024 г. [15].

Все минералы, а также синтетические соединения о которых пойдет речь в настоящем обзоре, помимо “разорванных” антиперовскитов, могут быть описаны общей формулой $A_mX_n(TO_4)_k$, где $n < m$, $A = Na^+, K^+, Rb^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$; $X = F^-, Cl^-$; $T = P^{5+}, S^{6+}$. “Дополнительные” анионы X не входят в состав кислотных остатков и не связаны с катионами T [5].

В обзоре представлены результаты изучения термического поведения природных антиперовскитов и их аналогов (сульфатов и фосфатов), к которым относятся синтетический аналог минерала когаркоита Na_3SO_4F, галеит $Na_{15}(SO_4)_5ClF_4$, шайрерит $Na_{21}(SO_4)_7ClF_6$, накафит Na_2CaPO_4F и его синтетический диморф, нефедовит $Na_5Ca_4(PO_4)_4F$, синтетические аналоги мораскоита Na_2MgPO_4F и арктита $(Na_5Ca)Ca_6Ba(PO_4)_6F_3$, а также два синтетических сульфата – K_3SO_4F и Rb_3SO_4F. Приведены данные о термической устойчивости соединений, фазовых переходах, уточнении кристаллических структур низко- и высокотемпературных модификаций (при необходимости), коэффициентах термического расширения; выведены некоторые общие закономерности термического поведения в зависимости от типа кристаллической структуры.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Синтетические аналоги минералов с антиперовскитовыми структурами могут быть получены или методом выпаривания из водного раствора при комнатной температуре, или с использованием метода твердофазного синтеза при температурах 700–850°C. Методики синтеза Na_2CaPO_4F, Rb_3SO_4F, а также аналога когаркоита Na_3SO_4F подробно описаны в [41, 42, 44]. Для получения мораскоита в стехиометрических количествах были взяты гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 (ХЧ), нитрат магния $Mg(NO_3)_2$ (ХЧ), а также фторид натрия NaF (ХЧ), для получения арктита – гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 (ХЧ), фторид натрия NaF (ХЧ), фторид кальция CaF_2 (ХЧ), а также фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$ (ХЧ). Эксперименты по синтезу обоих соединений были проведены в муфельной печи при следующих условиях: нагрев в течение 1 ч до 800°C, после чего температуру поддерживали на постоянном уровне в течение 2 ч и снижали до комнатной температуры в течение 48 ч. Синтез K_3SO_4F описан в [45].

Галеит и шайрерит из отложений озера Серлс (Сан-Бернардино, США) были получены из

коллекции А.В. Касаткина. Кристаллы накафита и нефедовита из микроклин-пектолит-содалит-эгириновых жил г. Коашва (Хибинский щелочной массив) были отобраны из образцов коллекции В.Н. Яковенчука. В качестве двух основных методов анализа термического поведения антиперовскитов использовали порошковую терморентгенографию (порошковый дифрактомер Rigaku Ultima IV с высокотемпературной приставкой SHT-1500, 40 кВ/30 мА, Co$K_{\alpha1+2}$-излучение, в случае когаркоита и накафита – Cu$K_{\alpha1+2}$-излучение) и монокристальные рентгеноструктурные исследования, которые проводили на дифрактометрах Rigaku XtaLab Synergy-S (Rigaku Oxford Diffraction, MoK_α-излучение, 50 кВ/1.0 мА, нагрев с помощью системы Hot Air gas blower) и Bruker APEX II DUO (MoK_α-излучение, 50 кВ/0.6 мА, система Oxford Cobra Plus, съемку когаркоита проводили при 25, 150°C). Выбор методики исследования был связан в первую очередь с количеством исследуемого образца, а также с возможностью отбора монокристаллов хорошего качества. Использование рентгеноструктурного анализа позволило изучить изменения длин связей в кристаллических структурах части соединений при увеличении температуры (галеит, шайрерит, нефедовит, K_3SO_4F, Rb_3SO_4F). При измерениях вводили поправку на тепловые колебания атомов [46]. Важно отметить, что описанные методы взаимодополняющие и при возможности использовались оба, как, например, в случае нефедовита. Решение и уточнение кристаллических структур соединений было выполнено с помощью программного комплекса SHELX [47], интегрированного в оболочку Olex2 [48]. Для расчета коэффициентов термического расширения использовали комплекс программ TTT [49]. Кристаллические структуры визуализировали при помощи программы VESTA3 [50].

2. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФАТОВ И ФОСФАТОВ С АНТИПЕРОВСКИТОВЫМ ТИПОМ СТРУКТУРЫ

2.1. Антиперовскиты с “классическим” каркасом на примере K_3SO_4F и Rb_3SO_4F

Согласно [2] среди всех топологических типов антиперовскитов в настоящее время выделяют 18 разновидностей каркасов. Если рассматривать “идеальный” связанный вершинами каркас с кубической симметрией $Pm\bar{3}m$, то он может претерпевать искажения, вызванные разворотами октаэдров относительно трех взаимно перпендикулярных кристаллографических осей. Такое искажение, также свойственное классическим перовскитам, описывается с помощью буквенных обозначений, а также знаков “+”, “–” и “0”, определяющих синфазность, антифазность или отсутствие разворотов [51].

Соединения K_3SO_4F и Rb_3SO_4F кристаллизуются в тетрагональной сингонии и относятся к структурному типу $Cs_3(CoCl_4)Cl$ (K_3SO_4F: $I4/mcm$, a = 7.2970(1), c = 10.816(2) Å, V = 575.91(15) Å^3 (27°C); Rb_3SO_4F: $I4/mcm$, a = 7.6347(3), c = 11.2957(8) Å, V = 658.41(7) Å^3 (27°C)). Понижение симметрии относительно “идеального” кубического каркаса определяется разворотом каждого второго октаэдра в цепочке в направлении [001], при этом в направлении a и b цепочки ориентированы одинаково. Согласно классификации данный тип каркаса может быть определен как $a^0a^0c^-$.

Несмотря на изоструктурность и схожесть термического поведения, только одно из двух соединений претерпевает фазовый переход второго рода, связанный с изменением ориентации октаэдров в каркасе, что, вероятнее всего, определяется температурой плавления данных соединений (K_3SO_4F: 727°C, Rb_3SO_4F: 377°C). Так, описанный в [45] фазовый переход в кристаллической структуре K_3SO_4F происходит при температуре около 585°C (527–627°C (по нашим данным)) и приводит к образованию высокотемпературной кубической модификации с “идеальным” каркасом $a^0a^0a^0$ ($Pm\bar{3}m$, a = 5.4304(1) Å, V = 160.14(5) Å^3). Переход сопровождается относительным приростом длины связи <F–K2>, располагающейся в плоскости ab, более чем на 2%. В то же время изменение длины связи <F–K1> в направлении [001] составляет менее 1%. Такая же тенденция наблюдается в случае Rb_3SO_4F: Δ<F–Rb1> = 0.9% (27–377°C); Δ<F–Rb2> = =1.9% (27–377°C). В обоих соединениях наблюдается постепенное увеличение угла между полиэдрами F–K2–F и F–Rb2–F, который стремится к 180°. Термическое расширение обоих соединений сильно анизотропно: максимальное расширение наблюдается в плоскости ab: α_{11} = 65.5(1) × 10^{-6}, α_{33} = 6.81 × 10^{-6}, α_V = 137.2 × 10^{-6} °C^{-1} (K_3SO_4F, тетрагональная модификация); α_{11} = 58.2(2) × 10^{-6}, α_{33} = 6.06(5) × 10^{-6}, α_V = 122.4(5) × 10^{-6} °C^{-1} (Rb_3SO_4F) (рис. 3) [42].

2.2. Антиперовскиты с гексагональным 3D-каркасом (когаркоит, галеит, шайрерит)

Помимо “классических” каркасов, в которых все анион-центрированные октаэдры связаны общими вершинами, существуют так называемые гексагональные антиперовскиты (обратный аналог гексагональных перовскитов). Классическим примером антиперовскитов с гексагональным каркасом являются три сульфата натрия с дополнительными анионами F и Cl – когаркоит Na_3SO_4F, галеит $Na_{15}(SO_4)_5ClF_4$ и шайрерит $Na_{21}(SO_4)_7ClF_6$; сюда можно отнести и γ-модификацию Na_2CaPO_4F, о которой речь пойдет в следующем разделе.

Когаркоит описан впервые в щелочных породах Ловоозерского массива и назван “бесхлористым шайреритом”. Техногенный аналог когаркоита обнаружен в качестве одной из основных фаз в резервуарах с высокощелочными ядерными отходами

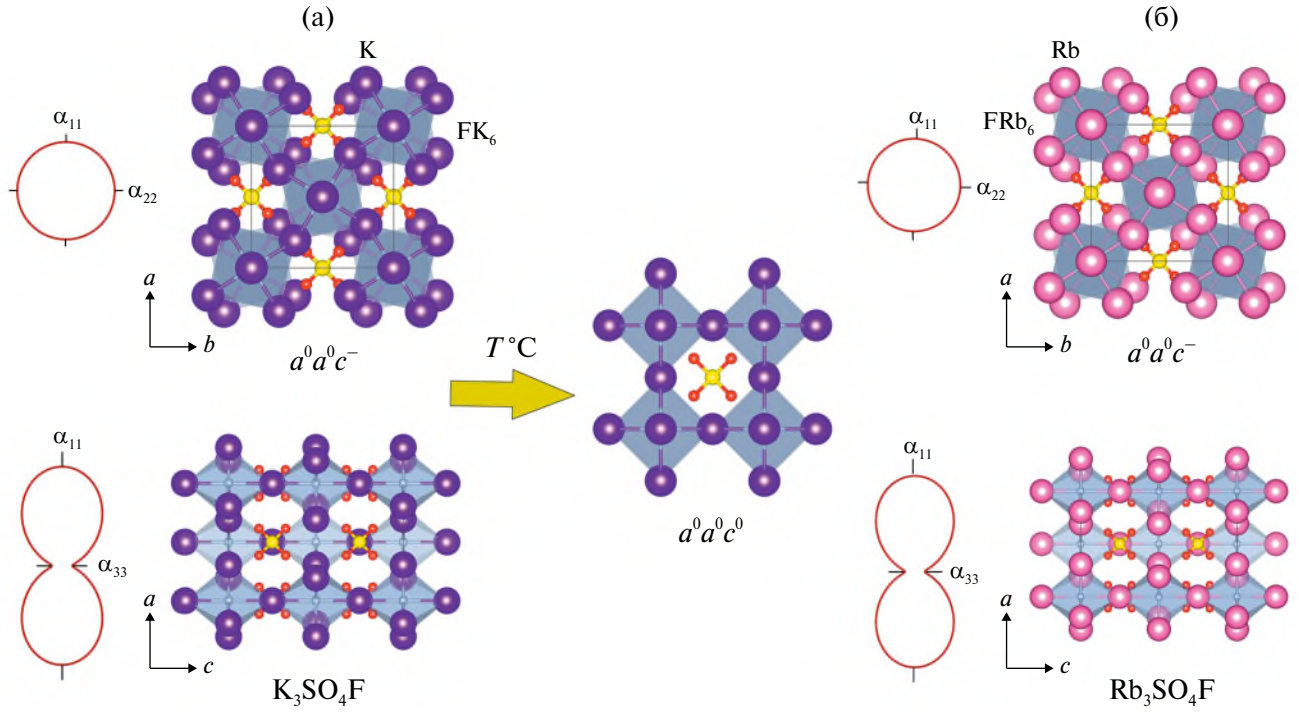

Рис. 3. Кристаллические структуры низко- и высокотемпературной модификаций K_3SO_4F (а) и Rb_3SO_4F (б) в проекциях на плоскости (010) и (001) и коэффициенты термического расширения для обоих соединений.

на территории Хэндфорского комплекса (США) [43]. Для исследования термического поведения использовали синтетический аналог когаркоита. Первые находки шайрерита и галеита относятся к соляному озеру Серлс (Сан-Бернардино, США).

Кристаллическую структуру всех трех соединений можно рассматривать в аспекте политипии, относя их к антиперовскитовым политипам 5*H* (галеит), 7*H* (шайрерит) и 9*R* (когаркоит). В общем виде кристаллическая структура может быть представлена как классический антиперовскитовый каркас, но со вставками фрагментов гексагональной плотнейшей упаковки, которая представлена октаэдрами $[FNa_6]$, объединенными общими гранями.

Когаркоит кристаллизуется в моноклинной сингонии ($P2_1/m$, a = 18.065(3), b = 6.958(1), c = 11.446(1) Å, β = 107.711(1)°, V = 1370.5(4) Å^3, Z = 12), и в основе его структуры – каркас, состоящий из связанных общими вершинами тримеров анион-центрированных октаэдров (рис. 4а). Тримеры образованы тремя октаэдрами $[FNa_6]$, сочлененными по граням. Интересно отметить, что эти же тримеры присутствуют в структурах двух других минералов, однако в случае галеита ($P31m$, a = 12.1903(2), c = 13.9454(2) Å, V = 1794.69(6) Å^3, Z = 3) и шайрерита ($P31m$, a = 12.1859(3), c = 19.3080(6) Å, V = 2483.04(14) Å^3, Z = 3) они чередуются с изолированными Cl-центрированными октаэдрами и F-центрированными октаэдрами (галеит), которые связаны с тримерами общими вершинами (рис. 4б, 4в).

Когаркоит и шайрерит в процессе нагрева претерпевают обратимые фазовые переходы типа “порядок–беспорядок”, сопровождающиеся сильным позиционным разупорядочением тетраэдров SO_4. В случае когаркоита переход происходит при температуре 112.5 ± 12.5°C (высокотемпературная фаза: $R\bar{3}m$, a = 6.939(9), c =24.58(4) Å, V = 1024.96(3) Å^3, Z = 9), а в случае шайрерита при температуре 277–327°C (высокотемпературная фаза): $P\bar{3}m1$, a = 7.0714(2), c = 19.5972(7) Å, V = 848.66(6) Å^3, Z = 1). Общая топология кристаллической структуры в обоих случаях остается неизменной. Галеит фазовых переходов не претерпевает и теряет свою кристалличность при 327°C [44, 52].

Все три минерала демонстрируют крайне схожую картину термического поведения – проявляется сильная анизотропия, причем максимальное термическое расширение наблюдается в направлении модулей связанных гранями F-центрированных октаэдров (табл. 1). Этот факт подтверждается значительным приростом длин связей в октаэдрах $[FNa_6]$ по сравнению с октаэдрами $[FCl_6]$ при увеличении температуры. Отсутствие фазовых переходов в галеите, вероятнее всего, определяется его низкой термической стабильностью по сравнению с шайреритом, которая связана с другим соотношением F/Cl в кристаллической структуре (рис. 4).

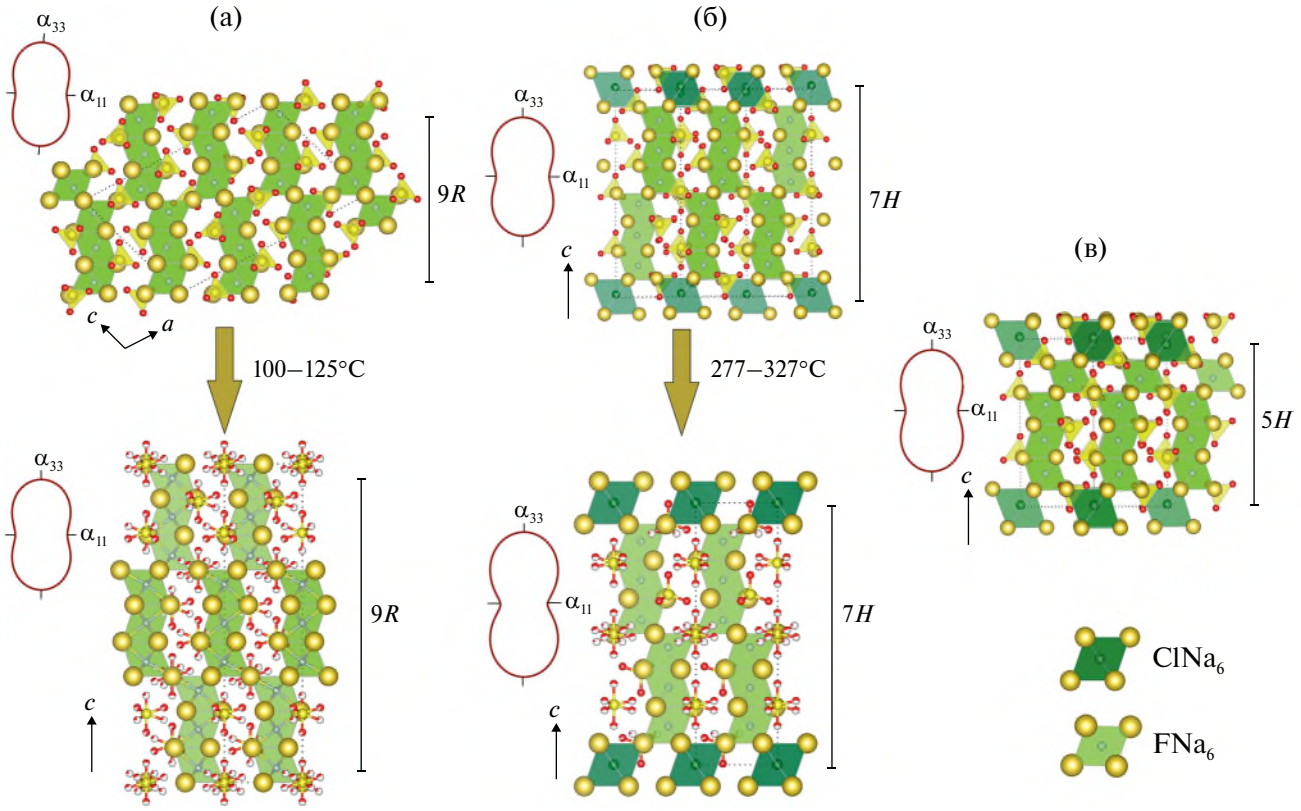

Рис. 4. Кристаллические структуры низко- и высокотемпературной модификаций когаркоита (а), шайрерита (б), галеита (в) и коэффициенты термического расширения.

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения (КТР) для модификаций когаркоита, шайрерита и галеита

КТР*, 10^6 °C^{-1}	Когаркоит (Н.Т.)	Когаркоит (В.Т.)	Шайрерит (Н.Т.)	Шайрерит (В.Т.)	Галеит
α_{11}	21.9	23.6	18.5	20.5	19.4
α_{22}	22.7	α_{11}	α_{11}	α_{11}	α_{11}
α_{33}	44.2	58.2	42.4	63.4	42.9
α_V	88.8	105.4	79.3	104.3	81.8
μc_1	38				
$\alpha_{max}/\alpha_{min}$	2.02	2.47	2.29	3.09	2.21

*Линейную аппроксимацию температурной зависимости параметров элементарной ячейки проводили для обеих модификаций когаркоита. В случае шайрерита и галеита использован полином второй степени для параметра *c*: в случае шайрерита (низкотемпературная модификация (Н.Т.)) и галеита данные приведены для 25°C, в случае шайрерита (высокотемпературная модификация (В.Т.)) – для 327°C.

2.3. Антиперовскиты с цепочками связанных гранями октаэдров (накафит и его синтетический диморф, мораскоит)

Среди антиперовскитов можно выделить шесть топологических видов цепочек [2]. Наиболее широко распространены цепочки, в которых анион-центрированные октаэдры связаны общими гранями. Этот тип кристаллических структур также рассматривают в аспекте политипии: их относят к 2*H*-политипу. Среди неорганических соединений такие цепочки, например, присутствуют в галогенидах и ауридах щелочных металлов с дополнительным анионом кислорода с общей формулой M_3OX (M = K, Rb, Cs; X = Cl, Br, I, O), оксидфторидах, некоторых нитридах и субнитридах ($LiBa_5N$, $LiBa_3N$, $LiBa_2N$, $NaBa_3N$, Cr_3GeN и других соединениях) [2, 53]. Классическими примерами минералов с цепочками подобного типа являются

мораскоит Na_2MgPO_4F, накафит Na_2CaPO_4F и недавно открытый евсеевит Na_2MgAsO_4F, который не рассматривается в настоящем обзоре, так как относится к классу арсенатов [7].

Мораскоит (*Pbcn*, a = 5.2117(10), b = 13.711(3), c = 11.665(2) Å, V = 833.6(3) Å^3, Z = 8) впервые был описан в троилит-графитовых включениях в железном метеорите Мораско (Познань, Польша), в то время как накафит ($P2_1/c$, a = 13.3185(14), b = 7.0964(8), c = 10.6490(14) Å, β = 113.526(1)°, V = 922.81(17) Å^3, Z = 8) является типичным минералом щелочных комплексов (Хибинский щелочной массив, Кольский полуостров, Россия) [6, 36, 55].

В рамках изучения термического поведения исследовали синтетический аналог мораскоита, накафит и его синтетический диморф. Было обнаружено, что существуют еще по крайней мере две полиморфные модификации Na_2CaPO_4F помимо самого минерала накафита (α-фаза). Одна из них – β-фаза – является высокотемпературной модификацией природного накафита (*Pnma*, a = 5.4123(1), b = 7.1196(1), c = 12.3171(1) Å, V = 474.62(1) Å^3, Z = 4), а также низкотемпературной модификацией синтетического Na_2CaPO_4F (*Pnma*, a = 5.3542 (1), b = 7.0878(2), c = 12.2560(3) Å, V = 465.11(3) Å^3, Z = 4). Для удобства обозначим природную фазу как β′. Фазовый переход α → β′ для накафита происходит в температурном интервале 330–360°C, относится к типу “порядок–беспорядок” и является обратимым. Две модификации различаются степенью упорядочения Ca/Na-позиций. В кристаллической структуре α-фазы все позиции полностью заселены и упорядочены, выделяются четыре независимые позиции Na и две позиции Ca. В случае β′-фазы в кристаллической структуре присутствуют две независимые позиции, одна из которых полностью заселена Na, а другая смешанная: 0.5Ca + 0.5Na. Интересно, что степень упорядочения β- и β′-фаз также различна: в синтетической β-фазе обе позиции смешанные с преобладанием Na (0.67Na + 0.33Ca). И α-, и β-модификации относятся к антиперовскитовому 2*H*-политипу.

При температуре 640°C в случае синтетического Na_2CaPO_4F β-фаза теряет свою кристалличность и при 640–720°C переходит в новую γ-фазу ($R\bar{3}m$, a = 7.0272(3), c = 40.609(2) Å, V = 1736.66(18) Å^3, Z = 15), которая устойчива до 800°C. В ее структуре присутствуют три независимые смешанные позиции Na/Ca: две позиции – 0.62Na + 0.38Ca и одна – 0.92Na + 0.08Ca. Отметим, что эта фаза была известна ранее и описана в [56], однако уточнена в пр. гр. $R3m$. Фазовый переход необратим и носит реконструктивный характер, что отражается в изменении топологии кристаллической структуры по сравнению с низкотемпературной модификацией. Если в случае α- и β- (β′)-модификаций в основе кристаллической структуры лежат цепочки, состоящие из связанных общими гранями [F(Ca/Na)$_6$] октаэдров, то в случае γ-фазы анион-центрированные октаэдры образуют каркас, состоящий из пентамеров, связанных общими вершинами. Каждый пентамер представляет собой пять F-центрированных октаэдров, связанных последовательно противоположными гранями (*транс*-ориентация). Таким образом, формируется антиперовскитовый 15*R*-политип. Наблюдается некоторое разупорядочение тетраэдров PO_4 при переходе к γ-фазе (в случае α- и β-модификаций позиции атомов кислорода вокруг позиций атома фосфора полностью заселены и упорядочены). Мораскоит в отличие от накафита и его синтетического диморфа не претерпевает фазовых переходов и теряет свою кристалличность при температуре 600°C.

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения (КТР) для трех полиморфных модификаций Na_2CaPO_4F, а также для мораскоита по данным порошковой терморентгенографии

КТР*, 10^6 °C^{-1}	Na_2CaPO_4F				Мораскоит, Na_2MgPO_4F
	α	β′	β	γ	
α_{11}	15.0	38.0	39.9	14.7	20.3
α_{22}	14.0	15.0	15.4	α_{11}	15.3
α_{33}	26.0	15.0	15.7	46.1	15.6
α_V	56.0	69.0	71.2	75.5	51.2
μc_1	88				
$\alpha_{max}/\alpha_{min}$	1.86	2.53	2.59	3.14	1.32

*Линейную аппроксимацию температурной зависимости параметров элементарной ячейки проводили для α-, β-фаз и мораскоита. В случае γ-фазы использовали полином второй степени для параметра c, данные приведены для 600°C.

Анализ линейных коэффициентов термического расширения трех модификаций Na_2CaPO_4F, а также мораскоита Na_2MgPO_4F показывает, что характер термического расширения крайне схож – он носит анизотропный характер. Максимальное термическое расширение параллельно модулям F-центрированных октаэдров (в случае α- и β-Na_2CaPO_4F, а также в случае мораскоита) и пентамерам γ-фазы (рис. 5). Максимально анизотропия проявляется в случае γ-Na_2CaPO_4F и минимально в случае мораскоита, что, вероятнее всего, определяется не только структурной топологией, но и химическим составом, а именно размерами катионов (табл. 2).

2.4. Антиперовскиты с цепочками связанных вершинами октаэдров (*нефедовит*)

Цепочки связанных вершинами анион-центрированных октаэдров распространены в кристаллических структурах минералов и неорганических соединений не так широко, как связанные гранями,

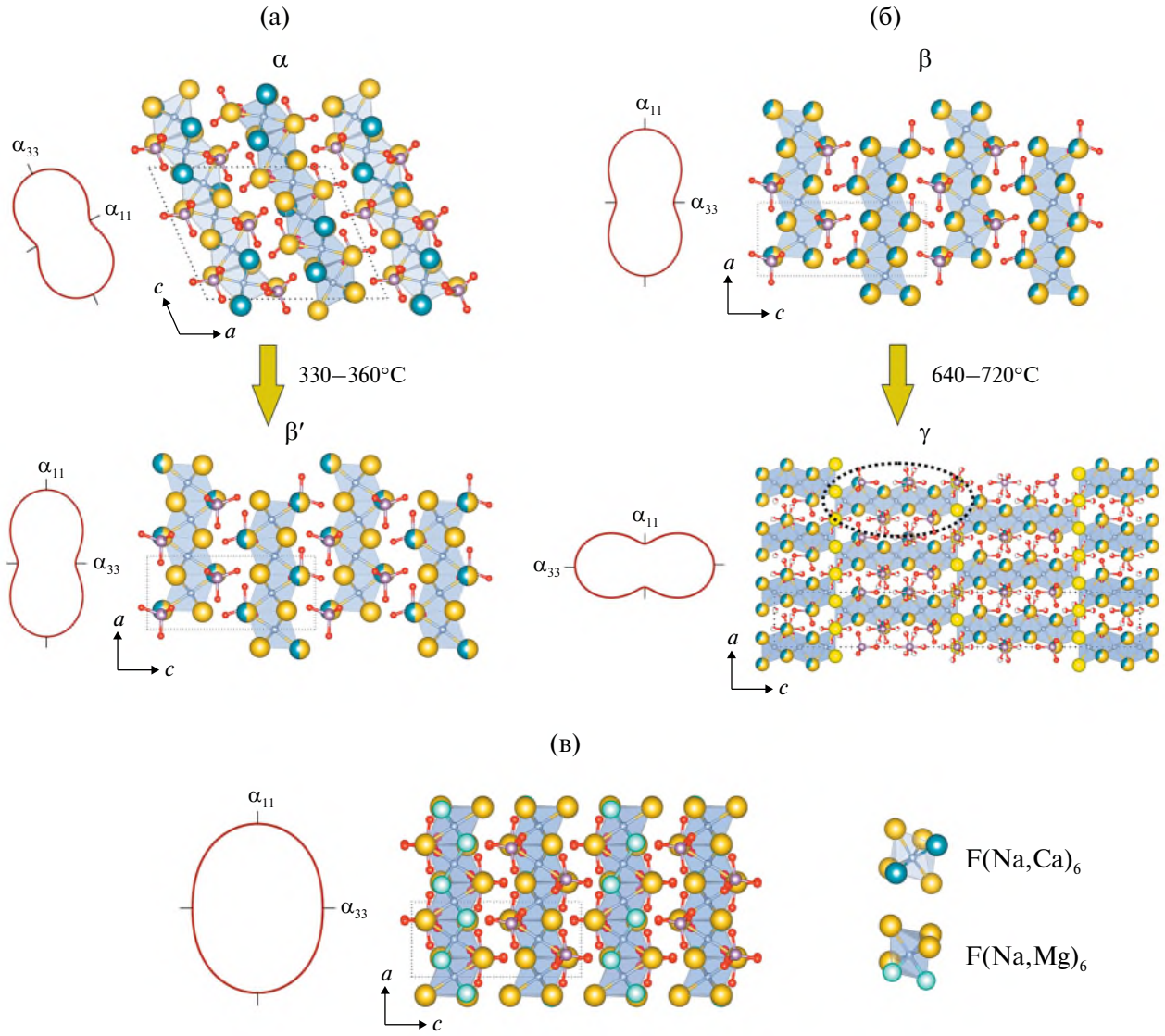

Рис. 5. Кристаллические структуры полиморфных модификаций Na_2CaPO_4F в проекции на плоскость (010) (а, б) и мораскоита (в), а также коэффициенты термического расширения.

однако их можно обнаружить в некоторых уранил-силикатах, германатах и арсенатах [2]. Среди минералов цепочки, состоящие из октаэдров, связанных общими *транс*-вершинами, наблюдаются в нефедовите $Na_5Ca_4(PO_4)_4F$ – типичном минерале ультраагпаитовых пегматитов Хибинского щелочного массива. Нефедовит кристаллизуется в тетрагональной сингонии ($I\bar{4}$, a = 11.6560(2), c = 5.4062(2) Å, V = 734.50(2) Å^3, Z = 2). В основе цепочек лежат F-центрированные октаэдры $[FCa_4Na_2]^{9+}$, между которыми располагаются тетраэдры PO_4, а также катионы Na^+, не задействованные в формировании анион-центрированных октаэдров. Кристаллическая структура нефедовита стабильна до температуры 727°C. Термическое поведение минерала значительно отличается от термического поведения соединений со связанными гранями анион-центрированными структурными модулями, в которых распространены переходы типа “порядок–беспорядок”, сопровождающиеся повышением симметрии, изменением параметров элементарной ячейки и максимальным термическим расширением, проявляющимся вдоль этих модулей. В случае нефедовита обнаружено, что при температуре 277–327°C происходит фазовый переход смещения, не сопровождающийся значительным увеличением параметров элементарной ячейки, но приводящий к смене нецентросимметричной группы $I\bar{4}$ на центросимметричную $I4/m$ (a = 11.7856(2), c = 5.4158(2) Å, V = 752.26(4) Å^3, Z = 2). При повышении температуры происходит вращение тетраэдров PO_4 вокруг инверсионной оси $\bar{4}$ таким образом, что перпендикулярно направлению [001] возникает плоскость зеркального отражения m. Коэффициенты термического расширения нефедовита отражают сильную

анизотропию ($\alpha_{11} = 27.8(2) \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 4.5(3) \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 60.1(1) \times 10^{-6}$ °C^{-1} по данным порошковой терморентгенографии), причем термическое расширение максимально не в направлении, параллельном анион-центрированным цепочкам, как это было ранее, а перпендикулярно им. Минимальное термическое расширение наблюдается вдоль этих цепочек (что характерно для цепочечных структур), что можно объяснить большим расстоянием F–F между двумя октаэдрами и, как следствие, уменьшением силы отталкивания между соседними анионами (рис. 6). Такой характер термического расширения подтверждается анализом изменения длин связей с увеличением температуры: практически неизменной остается связь Na–F, параллельная оси *c*, в то же время длины связей Na/Ca–F и Na–O, расположенных в плоскости *ab*, увеличиваются на ~2–2.5% [8].

2.5. Арктит (“разорванный” антиперовскит)

Как было отмечено выше, под “разорванными” антиперовскитами понимают такие соединения, в которых катион- и анион-центрированные модули чередуются между собой. Все описанные антиперовскиты формации Хатрурим (за исключением араваита) подразделяются на две группы (арктита и задовита) и относятся к надгруппе арктита. Что интересно, сам арктит $(Na_5Ca)Ca_6Ba(PO_4)_6F_3$ связан не с пирометаморфическими породами, а с щелочными комплексами и достаточно распространен в породах Хибинского щелочного массива. Арктит кристаллизуется в тригональной сингонии ($R\bar{3}m$, $a = 7.0821(2)$, $c = 41.1812(1)$ Å, $V = 1788.75(11)$ Å^3), и в основе его структуры лежат изолированные тримеры из F-центрированных октаэдров $[F(Na/Ca)_6]$, между которыми располагаются слои, образованные катионами Ba^{2+} и тетраэдрами PO_4. Тримеры можно рассматривать как составную часть структур, относящихся к 2*H*- и 15*R*-политипам, описанных выше для Na_2CaPO_4F и синтетического аналога мораскоита Na_2MgPO_4F. Важно отметить, что для изучения термического поведения использовали не сам арктит, а его синтетический аналог, кристаллическая структура которого имеет незначительные отличия, связанные со степенью упорядочения Ca/Na-позиций. Так, в случае природного образца одна из катионных позиций полностью заселена Ca, в то время как другая – смешанная с преобладанием Na (0.83Na + 0.17Ca). В случае

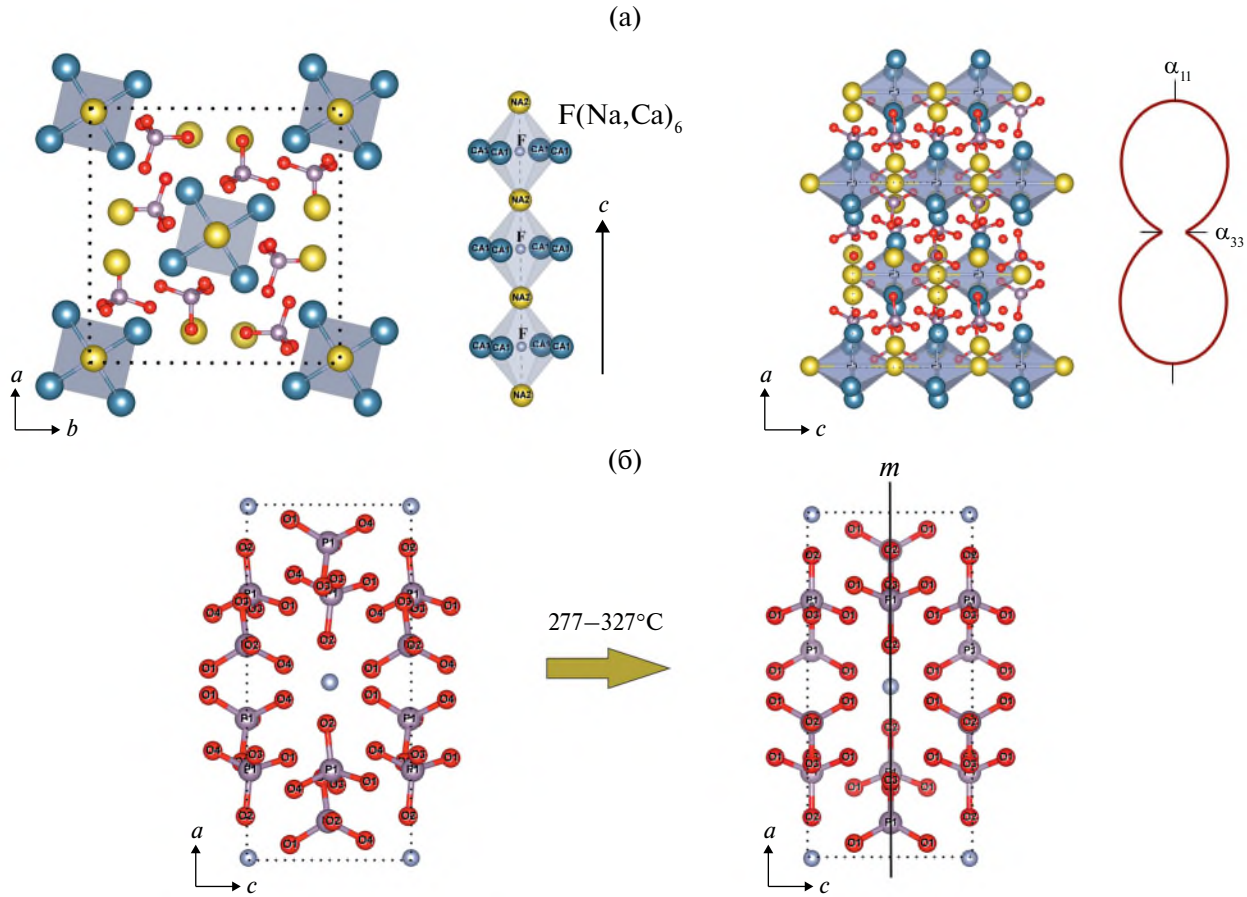

Рис. 6. Кристаллическая структура нефедовита в проекции на плоскости (001) и (010), коэффициенты тензора термического расширения (а), разворот тетраэдров в кристаллической структуре нефедовита (б).

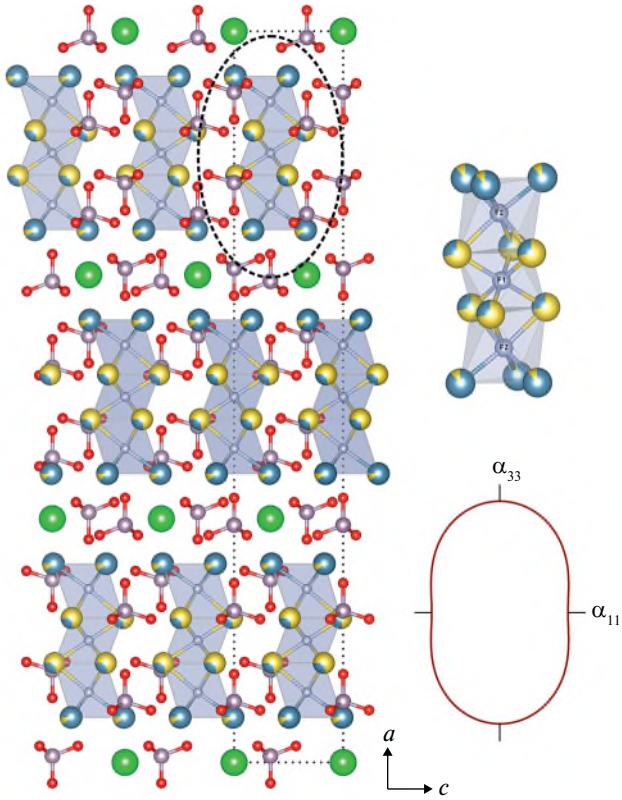

Рис. 7. Кристаллическая структура арктита в проекции на плоскость (010) и коэффициенты термического расширения. Пунктирной линий показан тример анион-центрированных октаэдров.

синтетического аналога обе позиции смешанные (0.89Ca + 0.11Na, 0.27Ca + 0.73Na).

Изучение термического поведения синтетического аналога арктита показало, что он теряет свою кристалличность при 727–827°C и не претерпевает фазовых переходов в процессе нагрева. Кристаллическая решетка арктита расширяется анизотропно, однако анизотропия не такая сильная, как в случае Na_2CaPO_4F, но в то же время сильнее, чем в случае мораскоита ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ = 1.64). Максимальное термическое расширение, как и в случае других соединений, проявляется в направлении модулей анион-центрированных октаэдров, связанных общими гранями: $\alpha_{11} = 13.5(2) \times 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 24.2(3) \times 10^{-6}$, $\alpha_V = 51.2(7) \times 10^{-6}$ °C^{-1} по данным порошковой терморентгенографии (рис. 7).

3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

В настоящем обзоре проанализированы основные аспекты термического поведения природных сульфатов и фосфатов с антиперовскитовым типом структуры и их аналогов, а также некоторых синтетических соединений. Полученные данные не затрагивают в полной мере все вероятные структурные типы, описанные для антиперовскитов, однако позволяют сделать некоторые предварительные выводы на основе полученных экспериментальных результатов.

Для “классического” антиперовскитового каркаса с симметрией $Pm\bar{3}m$ типичны термически индуцированные переходы второго рода со смещением. Они обратимы и связаны с взаимным разворотом соединенных вершинами октаэдров в антиперовскитовом каркасе. Анализ длин связей и углов при изменении температуры указывает на изменение угла между полиэдрами, отвечающего за выравнивание (при повышении температуры) или, наоборот, искажение [57] (при понижении температуры) цепочек октаэдров вдоль трех кристаллографических осей. Этим же обусловлена сильная анизотропия теплового расширения, наблюдаемая, например, в соединениях K_3SO_4F и Rb_3SO_4F. В случае Rb_3SO_4F отсутствие такого перехода связано, по всей видимости, с его невысокой термической устойчивостью [42, 45].

Для остальных описанных в обзоре соединений можно сделать вывод о том, что их термическое расширение в большей степени определяется типом связывания анион-центрированных октаэдров. Так, связанные гранями октаэдры $[F(Ca/Na/Mg)_6]$, выявленные в кристаллических структурах когаркоита Na_2CaPO_4F (α-, β-, γ-фазы), мораскоита, шайрерита, галеита и арктита, – наиболее гибкие (растяжимые) структурные единицы. Во всех рассмотренных соединениях максимальное термическое расширение реализуется в направлении, параллельном векторам анион–анион вдоль грани, общей для двух соседних октаэдров. Это верно как для цепочек, так и для фрагментов каркаса, представляющих собой тримеры или пентамеры, и подтверждено для части соединений при анализе изменений длин связей A–F, где $A = Na^+$, Ca^{2+}, при повышении температуры. Степень анизотропии теплового расширения определяется, по всей видимости, размером катиона, задействованного в образовании связи A–F, что подтверждает сравнение значений $\alpha_{max}/\alpha_{min}$ для накафита и мораскоита.

В случае объединения октаэдров общими вершинами (на примере кристаллической структуры нефедовита) картина термического расширения кардинально отличается, и цепочки связанных вершинами октаэдров – наоборот, наиболее прочные структурные единицы. Расстояние между анионами F^- значительно больше, чем в случае связывания по граням. Например, расстояние F–F между двумя октаэдрами в кристаллической структуре нефедовита (25°C) составляет 5.406(1) Å, в то время как в кристаллической структуре накафита (25°C) Na_2CaPO_4F (α-фаза) оно примерно в 2 раза меньше и равно 2.675(2) Å [8, 55].

Относительные изменения длин связей в сульфатных и фосфатных тетраэдрах (в тех случаях, когда их удалось проанализировать [8, 42, 52]) незначительны и остаются в рамках погрешности. При повышении температуры в некоторых структурах наблюдается разупорядочение тетраэдров, что выражается в образовании целой серии частично заселенных позиций атомов кислорода вокруг позиций атомов S/P. В случае когаркоита и шайрерита это приводит к обратимым фазовым переходам типа "порядок–беспорядок".

Открытым остается вопрос, связанный с термическим расширением в кристаллических структурах "разорванных" антиперовскитов. Расчет коэффициентов термического расширения арктита подтвердил факт максимального расширения вдоль модулей связанных гранями октаэдров. Однако нельзя с уверенностью утверждать, что подобное термическое расширение будет проявляться и в других минералах группы арктита, так как для каждого минерала необходимо отдельно оценивать вклад катион-центрированного модуля в термическое расширение.

В целом в работе описаны шесть полиморфных переходов – три перехода типа "порядок–беспорядок" (накафит, когаркоит, шайрерит), переходы со смещением, связанные с разворотом полиэдров (нефедовит, K_3SO_4F), а также реконструктивный необратимый переход ($\beta \rightarrow \gamma$ для Na_2CaPO_4F), сопровождающийся разупорядочением тетраэдров PO_4, что суммарно приводит к значительному изменению структурной топологии и переходу от 2*H*- к 15*R*-политипу. Все описанные переходы можно рассмотреть в аспекте структурно-информационной сложности, которая подробно представлена в [58–60]. Информационно-теоретический анализ структурной сложности Na_2CaPO_4F указывает на возможный метастабильный характер β-полиморфа, что хорошо согласуется с соотношениями структурной сложности, степенями порядка, физической и информационной плотностями всех трех фаз. Кроме того, в случае накафита наличие фазового перехода объясняет тот факт, что данному минералу свойственно полисинтетическое двойникование [36]. Если кристаллизация минерала происходит при температурах выше 330°C, то дальнейшее охлаждение приводит к фазовому переходу из ромбической фазы в моноклинную и появлению полисинтетических двойников.

Высокотемпературные модификации когаркоита, галеита и нефедовита имеют более высокую симметрию, но в то же время структурно проще, и их физическая плотность меньше, что хорошо согласуется с общими принципами высокотемпературной кристаллохимии, а также концепцией структурной сложности [8, 44, 52, 61].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках обзора рассмотрены некоторые примеры термического поведения фосфатов и сульфатов с антиперовскитовым типом структуры, относящихся к "классическим" каркасным, гексагональным каркасным, цепочечным, а также "разорванным" антиперовскитам. На основе полученных данных выведены общие закономерности их температурного поведения. Представляет интерес продолжение подобных исследований и их распространение на более широкие вариации химического состава и структурной топологии для формирования общих выводов по термической эволюции антиперовскитов.

Авторы выражают благодарность А.В. Касаткину и В.Н. Яковенчуку за предоставление образцов минералов для исследований, а также рецензентам за ценные замечания и рекомендации. Исследования проведены с использованием оборудования РЦ "РДМИ" Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-00042, https://rscf.ru/project/22-77-00042/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sabrowsky A.A., Sitta S., Hippler K. et al.* // Acta Cryst. C. 1990. V. 46. P. 736. https://doi.org/10.1107/S010827018900990X
2. *Krivovichev S.V.* // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 498. P. 215484. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215484
3. *Hidden W.E., Mackintosh J.B.* // Am. J. Sci. 1888. V. 36. P. 463.
4. *Pabst A.* // Z. Kristallogr. 1934. B. 89. S. 514. https://doi.org/10.1524/zkri.1934.89.1.514
5. *Krivovichev S.V.* // Z. Kristallogr. 2008. V. 223. P. 109. https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0008
6. *Karwowski Ł., Kusz J., Muszyński A. et al.* // Mineral. Mag. 2015. V. 79 (2). P. 387. https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.2.16
7. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A. et al.* // Mineral. Mag. 2023. V. 87 (6). P. 839. https://doi.org/10.1180/mgm.2023.50
8. *Avdontceva M.S., Shablinskii A.P., Krzhizhanovskaya M.G. et al.* // Phys. Chem. Miner. 2024. V. 51 (2). 13. https://doi.org/10.1007/s00269-024-01276-7
9. *Avdontceva M.S., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N.* // Minerals. 2021. V. 11 (2). P. 186. https://doi.org/10.3390/min11020186
10. *Khomyakov A.P., Bykova A.V., Kurova T.A.* // Int. Geol. Rev. 1983. V. 25 (6). P. 739. https://doi.org/10.1080/00206818309466761
11. *Sokolova E.V., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Y.K. et al.* // Sov. Phys. Dokl. 1984. V. 29. P. 5.
12. *Galuskin E.V., Krüger B., Galuskina I.O. et al.* // Minerals. 2018. V. 8 (3). P. 109. https://doi.org/10.3390/min8030109
13. *Galuskina I.O., Gfeller F., Galuskin E. et al.* // Mineral. Mag. 2019. V. 83 (1). P. 81. https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.095

14. *Galuskin E.V., Gfeller F., Armbruster T. et al.* // Mineral. Mag. 2015. V. 79 (5). P. 1061. https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.5.03
15. *Galuskin E.V., Cametti G., Galuskina I.O. et al.* // Mineral. Mag. 2024. CNMNC Newsletter 79. Eur. J. Mineral. 36. https://doi.org/10.5194/ejm-36-525-2024
16. *Galuskin E.V., Gfeller F., Galuskina I.O. et al.* // Mineral. Mag. 2015. V. 79 (5). P. 1073. https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.5.04
17. *Galuskin E.V., Gfeller F., Galuskina I.O. et al.* // Mineral. Mag. 2017. V. 81 (3). P. 499. https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.105
18. *Galuskin E.V., Krüger B., Galuskina I.O. et al.* // Am. Mineral. 2018. V. 103 (10). P. 1699. https://doi.org/10.2138/am-2018-6493
19. *Krüger B., Krüger H., Galuskin E.V. et al.* // Acta Cryst. B. 2018. V. 74 (6). P. 492. https://doi.org/10.1107/s2052520618012271
20. *Galuskin E.V., Galuskina I.O., Krüger H. et al.* // Can. Mineral. 2021. V. 59 (1). P. 191. https://doi.org/10.3749/canmin.2000035
21. *Xia W., Zhao Y., Zhao F. et al.* // Chem. Rev. 2022. V. 122 (3). P. 3763. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00594
22. *Rasaki S.A., Chen Z., Thomas T. et al.* // Mater. Res. Bull. 2021. V. 133. 111014. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111014
23. *Hoffmann N., Cerqueira T.F.T., Schmidt J. et al.* // Npj. Comput Mater. 2022. V. 8. P. 150. https://doi.org/10.1038/s41524-022-00817-4
24. *Iyo A., Hase I., Fujiihisa H. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60 (23). P. 18017. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02604
25. *Zang B., Liu X., Kan X. et al.* // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. 105063. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105063
26. *Kiecana A., Schaefers W., Thijs et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 577. 170782. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170782
27. *Wang B.S., Tong Y.P., Sun L.J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. 222509. https://doi.org/10.1063/1.3268786
28. *Li C.C., Wang B.S., Lin S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 323 (17). P. 2223. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.03.038
29. *Sullivan E., Avdeev M., Blom D.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 230. P. 279. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.018
30. *Zhao S., Liao S., Qiu Z. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49 (7). P. 11285. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.327
31. *Li M., Zhang X., Xiong Z. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61 (42). E202211151. https://doi.org/10.1002/anie.202211151
32. *Takenaka K., Asano M., Misawa H. et al.* // Appl. Phys. Lett. V. 92. P. 011927. https://doi.org/10.1063/1.2831715
33. *Tan S., Gao C., Wang C. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 10407. https://doi.org/10.1039/D0DT02221G
34. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Дорохова Г.И.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1983. Т. 112. № 4. С. 479.
35. *Когарко Л.Н.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. № 2. С. 435.
36. *Хомяков А.П., Казакова М.Е., Пущаровский Д.Ю.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1980. Т. 109. № 1. С. 50.
37. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Соколова Е.А. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1992. Т. 121. № 1. С. 105.
38. *Хомяков А.П., Курова Т.А., Чистякова Н.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 1983. Т. 112. С. 456.
39. *Pabst A., Sawyer D.L., Switzer G.* // Am. Mineral. 1955. V. 66. P. 1658.
40. *Foshag W.F.* // Am. Mineral. 1931. V. 16. P. 133.
41. *Avdontceva M.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2023. V. 319. 123779. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123779
42. *Авдонцева М.С., Золотарев А.А., Кривовичев С.В.* // Физика и химия стекла. Т. 50. № 2. С. 214. https://doi.org/10.31857/S0132665124020098
43. *Bolling S.D., Reynolds J.G., Ely T.M. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. V. 323. P. 329. https://doi.org/10.1007/s10967-019-06924-9
44. *Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 231. P. 42. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.033
45. *Skakle J.M.S., Fletcher J.G., West A.R.* // J. Chem Soc. Dalton Trans. 1996. V. 12. P. 2497. https://doi.org/10.1039/DT9960002497
46. *Downs R.T.* // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 41. P. 61. https://doi.org/10.2138/rmg.2000.41.3
47. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
48. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042726
49. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К.* // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 347.
50. *Momma K., Izumi F.* // Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272. http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970
51. *Glazer A.M.* // Acta Cryst. B. 1972. V. 28. P. 3384. https://doi.org/10.1107/S0567740872007976
52. *Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Shablinskii A.P. et al.* // Symmetry. 2023. V. 15 (10). P. 1871. https://doi.org/10.3390/sym15101871
53. *Albrecht R., Menning H., Doert T. et al.* // Acta Cryst. E. 2020. V. 76 (10). P. 1638. https://doi.org/10.1107/S2056989020012359
54. *Avdontceva M.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V. et al.* // Phys. Chem. Miner. 2015. V. 42. P. 671. https://doi.org/10.1007/s00269-015-0753-x
55. *Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu. et al.* // Can. Mineral. 2007. V. 45 (4). P. 915. https://doi.org/10.2113/gscanmin.45.4.915

56. *Sokolova E., Kabalov Yu.K., Ferraris G. et al.* // Can. Mineral. 1999. V. 37 (1). P. 83.
57. *Nuss J., Mühle K., Hayama V. et al.* // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. P. 300. https://doi.org/10.1107/S2052520615006150
58. *Krivovichev S.V.* // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 275. https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.3.05
59. *Krivovichev S.V.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654. https://doi.org/10.1002/anie.201304374
60. *Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M. et al.* // Mineral. Mag. 2022. V. 86. P. 183. https://doi.org/10.1180/mgm.2022.23
61. *Филатов С.К.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. С. 1019.

THERMAL EVOLUTION OF PHOSPHATES AND SULFATES WITN AN ANTIPEROVSKITE-TYPE STRUCTURE: THERMAL EXPANSION AND PHASE TRANSITIONS

M. S. Avdontceva[a,*], A. A. Zolotarev[a], M. G. Krzhizhanovskaya[a], S.V. Krivovichev [a,b]

[a]*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
[b]*Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia*
**e-mail: m.avdontceva@spbu.ru*

Abstract. In this study, we present an investigation of the thermal behavior of natural and synthetic phosphates and sulfates with an antiperovskite-type structure, where the anion-centered octahedron is the main structural unit. We discuss examples of the thermal behavior of antiperovskites with classical and hexagonal 3D frameworks (K_3SO_4F, Rb_3SO_4F, synthetic analogue of kogarkoite Na_3SO_4F, galeite $Na_{15}(SO_4)_5ClF_4$, schairerite $Na_{21}(SO_4)_7ClF_6$); with one-dimensional (1D) chains of corner- and face-sharing octahedra (nacaphite Na2CaPO4F and its synthetic dimorph, synthetic analogue of moraskoite Na_2CaPO_4F, nefedovite $Na_5Ca_4(PO_4)_4F$); and with clusters represented by trimers of anion-centered octahedra (synthetic analogue of arctite $(Na_5Ca)Ca_6Ba(PO_4)_6F_3$). Based on the obtained data, some general patterns were identified, depending on the structural topology and thermal stability of antiperovskites.