

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Rb-ЭЛЬПАСОЛИТА  $Rb_2NaAlF_6$ © 2013 г. О. В. Якубович<sup>1,2</sup>, Г. В. Кирюхина<sup>1</sup>, О. В. Димитрова<sup>1</sup><sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова<sup>2</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

E-mail: yakubol@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 02.08.2012 г.

Методом рентгеноструктурного анализа решена ( $R = 0.0188$ ) кристаллическая структура Rb-аналога минерала эльпасолита  $Rb_2NaAlF_6$ , полученного в виде монокристаллов методом гидротермального синтеза в системе  $NaF-Rb_2CO_3-Al_2O_3-Rb_3PO_4-H_2O$ :  $a = 8.3087(1)$  Å, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 3.88$  г/см<sup>3</sup>. Предложена гипотеза существования Rb-эльпасолита в природе в поздних ассоциациях пегматитов, обогащенных рубидием.

DOI: 10.7868/S0023476113030296

## ВВЕДЕНИЕ

Редкий природный фторид  $K_2NaAlF_6$  – минерал эльпасолит – открыт в амазонитовых пегматитах, где он развивается по криолиту  $Na_3AlF_6$ . Согласно [1], минералогическая информация о природных проявлениях эльпасолита весьма немногочисленна; большинство находок минерала связано со щелочными породами различных генетических типов: пегматитами, метасоматитами, карбонатитами, вулканическими комплексами. В высокощелочных условиях эльпасолит часто формируется как вторичный минерал на основе криолита либо других более ранних фторалюминатов. Первичные выделения эльпасолита, не связанные со щелочными породами, обнаружены в газовой-жидких включениях в топазах камерных пегматитов Волыни, а также в полостях известняковой породы на гидротермальном сурьмяном месторождении Четине в Италии [1, 2].

Образование эльпасолита  $K_2NaAlF_6$  на основе «криолитовой» матрицы  $Na_2NaAlF_6$  обусловлено близостью кристаллических структур этих минералов: в обеих присутствуют квазиизолированные октаэдры  $AlF_6$ . Увеличение потенциала калия в различных условиях природного кристаллогенезиса приводит к перераспределению катионов щелочных металлов Na и K, и моноклинный криолит трансформируется в кубический эльпасолит. Кристаллохимическая причина такого преобразования – размерные взаимоотношения «крупного» иона  $K^+$  и «мелкого» иона  $Na^+$ : первый прекрасно вписывается в пустоты из 12 анионов, а второй – в октаэдрические полости плотноупакованной кубической структуры [3].

Особенности кристаллохимии, фазовые переходы и физические свойства большой группы синтетических фторидов с общей формулой

$A_2BMF_6$ , где  $A = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ ;  $B = Na, Li, K, Rb, Tl, M = Al, Ga$  или атомы переходных  $3d$ -элементов, объединенной в литературе термином «эльпасолиты» по названию минерала, активно изучаются начиная с 70-х годов прошлого века. Анализ спектра люминесценции эльпасолита  $K_2NaAlF_6$ , допированного ионами  $Cr^{3+}$  [4], и последующие исследования оптических свойств эльпасолитов различного состава [5, 6] показали их перспективность в качестве излучающих элементов. Так, согласно [5], допированные ионами  $Cr^{3+}$  кристаллы  $Cs_2NaAlF_6$  могут служить потенциальными источниками излучения в ближней инфракрасной области (700–900 нм) и представляют технологический интерес для создания перестраиваемых лазеров на их основе. Эльпасолит состава  $Cs_2NaYF_6$ , легированный ионами  $Er^{3+}$ , представляется перспективным материалом в качестве сцинтиллятора для диапазона вакуумного ультрафиолета [7]. Исследованы также термодинамические свойства синтетических фторидов со структурой эльпасолита: выполнены измерения теплоемкостей синтезированных веществ, обнаружены последовательности фазовых переходов, определены их термодинамические характеристики [8, 9]. Результаты изучения магнитных свойств эльпасолитов с катионами  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  при различных температурах приведены в [10].

Синтетическая Rb-разновидность эльпасолита представлена в [10, 11]. Было показано, что для этой фазы характерна кубическая симметрия вплоть до температуры фазового перехода 77 К [11], однако прецизионного структурного исследования кристаллов такого состава до настоящего момента выполнено не было. В настоящей работе приводятся результаты изучения кристаллической структуры синтезированного монокристалла  $Rb_2NaAlF_6$ .

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ,  
РЕНТГЕНОВСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ  
И РАСШИФРОВКА СТРУКТУРЫ

Кристаллы новой фазы синтезированы в гидротермальных условиях при  $T = 280^\circ\text{C}$  и  $P = 70$  атм в стандартных автоклавах объемом 4 см<sup>3</sup>, футерованных фторопластом. Весовые отношения исходных компонентов системы NaF : Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 3 : 1 : 30. Длительность опытов – 18 дней. Полученные кристаллы представляют собой прозрачные бесцветные октаэдры с максимальным линейным размером до 0.5 мм; они составляют около 30% от массы опыта. По данным качественного рентгеноспектрального микроанализа<sup>1</sup> (Jeol JSM-6480LV, энергодисперсионный дифракционный спектрометр INCA-Wave 500) в составе кристаллов присутствуют атомы Rb, Na, Al, F.

Параметры элементарной ячейки и симметрия синтезированной фазы, а также условия проведения рентгеновского эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры приведены в табл. 1. Набор экспериментальных интенсивностей получен на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S, оснащенный CCD-детектором (MoK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0.7107$  Å, графитовый монохроматор). Зарегистрированные интенсивности отражений (полная сфера обратного пространства) скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта. Эмпирическая поправка на поглощение введена при моделировании формы исследованного монокристалла. Все расчеты по расшифровке и уточнению структуры осуществлены в рамках программного пакета winGX [12]. Структура решена прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов до значения R-фактора 0.0188 с помощью комплекса программ SHELX [13]. Используются кривые атомного рассеяния и поправки на аномальную дисперсию из [14]. Координаты базисных атомов с тепловыми поправками приведены в табл. 2.

АНАЛИЗ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ  
И ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
СТРУКТУРЫ

Независимый фрагмент кристаллической структуры Rb<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub> представлен на рис. 1, из которого видно, что два типа катионов координированы анионами фтора по октаэдру. Длины связей Al–F = 1.8171(17) Å и Na–F = 2.3372(17) Å несколько превышают расстояния в октаэдрах Al и

<sup>1</sup> Проведен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры Петрологии Геологического факультета МГУ.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры Rb<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>

<i>M</i>	669.82
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, $Fm\bar{3}m$ , 4
<i>a</i> , Å	8.3087(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	573.59(1)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	3.88
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073
Размер кристалла, мм	0.07 × 0.08 × 0.09
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	17.33
<i>T</i> , К	293(2)
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
Тип сканирования	$\omega$
Учет поглощения	Эмпирический
<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.267, 0.380
$\theta_{\text{max}}$ , град	34.91
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-13 \leq h \leq 13$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-12 \leq l \leq 13$
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> )/ <i>c I</i> > 2σ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	3580/91/86
Метод уточнения	по <i>F</i> <sup>2</sup>
Число уточняемых параметров	7
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0113P)^2]$ , $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
<i>R<sub>int</sub></i> / <i>R<sub>σ</sub></i>	0.063/0.015
<i>R1/wR2</i> по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.0220/0.0342
<i>R1/wR2</i> по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.0188/0.0338
<i>S</i>	1.528
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.42/0.30

Na структуры минерала эльпасолита K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>, где они равны 1.806 и 2.252 Å соответственно [2]. Отмеченное увеличение межатомных расстояний вполне закономерно и обусловлено вхождением в структуру более крупных в сравнении с K атомов Rb. Последние находятся в центрах кубооктаэдров из атомов F (рис. 2): расстояние Rb–F = 2.9491(2) Å. Аналогичное увеличение длин связей в октаэдрах характерно для “эльпасолитов”

**Таблица 2.** Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры в структуре Rb<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>экр</sub></i> , Å <sup>2</sup>
Rb	0.25	0.25	0.25	0.01450(16)
Na	0.5	0.0	0.0	0.0140(6)
Al	0.0	0.0	0.0	0.0082(4)
F	0.0	0.2187(2)	0.0	0.0147(4)

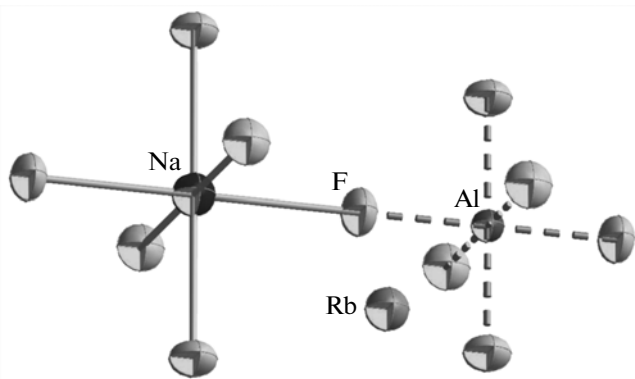


Рис. 1. Независимый фрагмент кристаллической структуры  $Rb_2NaAlF_6$ . Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 90%.

при смене атома щелочного металла в двенадцативершиннике. Так, в структуре  $Cs_2NaFeF_6$  [15] расстояния катион–анион в октаэдрах  $Na-F = 2.420 \text{ \AA}$  и  $Fe-F = 1.950 \text{ \AA}$  больше, чем в структуре  $Rb_2NaFeF_6$  [16], где они равны  $2.298$  и  $1.933 \text{ \AA}$  соответственно.

Кристаллическая структура эльпасолита (рис. 3), описываемая кубической пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , представляет собой сверхструктуру с удвоенными параметрами элементарной ячейки по отношению к перовскиту. Ее образование теоретически можно рассматривать как результат упорядоченного замещения двух катионов  $M^{2+}$  в кристаллической решетке типа перовскита  $AMF_3 \rightarrow A_2^+ M^{2+} M^{2+} F_6$  на два различающихся по размеру и заряду катиона  $B^+$  и  $M^{3+}$  в  $A_2^+ B^+ M^{3+} F_6$  [3]. В гранецентрированной ячейке типа эльпасолита атомы  $M$  располагаются в ее вершинах и центрах граней, атомы  $B$  занимают позиции на середине ребер и в центре элементарного куба, а атомы  $A$  центрируют малые октанты, отвечающие по размерам протоячейке

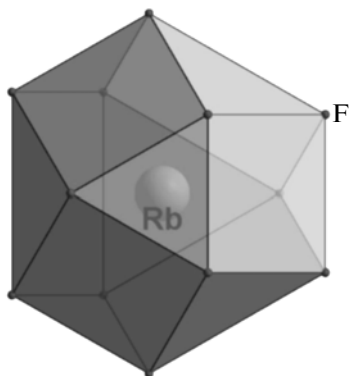


Рис. 2. Томсоновский куб из атомов фтора вокруг иона  $Rb^+$  в структуре эльпасолита.

перовскита. В такой структуре углы  $M-F-B$  в цепочках октаэдров, вытянутых вдоль ребер элементарной ячейки, равны  $180^\circ$ . Было показано, что структурный тип перовскита реализуется для фторидов  $A^+ M^{2+} F_3$  в том случае, если значение так называемого фактора толерантности (величина отношения сумм радиусов ионов, формирующих структуру)  $t = (r_A + r_F) / \sqrt{2}(r_M + r_F)$  лежит в пределах  $0.76 \leq t \leq 1.13$  [17]. Интерпретация структуры эльпасолита как сверхструктуры на основе перовскита позволяет, как предложено в [8, 10], использовать “фактор толерантности” в применении к “эльпасолитам”; тогда его выражение принимает вид:  $t = \sqrt{2}(r_A + r_F) / (r_M + r_B + 2r_F)$ . Установлено, что кубическая симметрия характерна для эльпасолитов с фактором толерантности в интервале  $0.88 \leq t \leq 1.00$  [8, 10], когда все катионы  $A$  (КЧ 12),  $M$  (КЧ 6) и  $B$  (КЧ 6) связаны с анионами.

Причина искажения структуры эльпасолита, фиксируемая величиной фактора толерантности, лежит в нарушении размерных взаимосвязей между формирующими ее атомами. Тип искажения зависит от относительного размера катиона  $A^+$ . Величина  $t \geq 1$  означает, что катион  $A^+$  слишком крупный для кубической ячейки и, как правило, для эльпасолитов со значением фактора толерантности, превышающим единицу, характерна гексагональная (ромбоэдрическая) симметрия. Однако их полиморфные метастабильные разно-

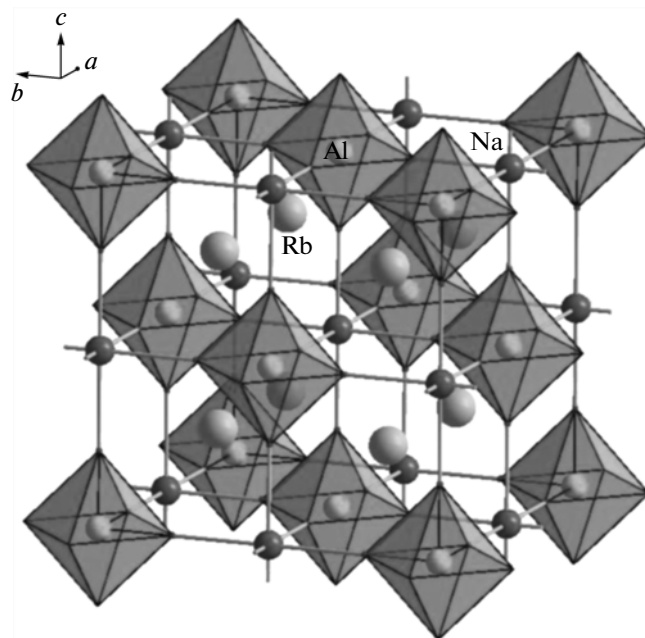


Рис. 3. Кристаллическая структура  $Rb_2NaAlF_6$  в аксонометрической проекции. Атомы F располагаются в вершинах  $AlF_6$ -октаэдров.

видности — фазы высокого давления, в структурах которых наблюдается растягивание связей  $M-F$  относительно обычных величин за счет вхождения в ячейку слишком крупного одновалентного катиона в  $A$ -позицию, — описываются кубической элементарной ячейкой [3]. Примерами гексагональных эльпасолитов, для которых известны кубические фазы высокого давления, являются соединения  $Rb_2LiFeF_6$  [18] и  $Cs_2NaFeF_6$  [15]. Понижение симметрии эльпасолитов относительно кубической может быть связано и с заселением  $M$ -позиции ян-теллеровскими ионами. Так, искажение  $MnF_6$  октаэдров за счет увеличения длин двух связей  $Mn-F$ , перпендикулярных экваториальной плоскости, приводит к понижению симметрии до тетрагональной в кристаллических структурах фторманганатов  $Rb_2NaMnF_6$ ,  $Rb_2KMnF_6$ ,  $Cs_2KMnF_6$  и  $K_2NaMnF_6$  [19].

В том случае, когда катион  $A^+$  слишком маленький ( $0.88 \leq t$ ), кристаллическая структура также искажается за счет изгиба связей  $M-F-B$ , который обуславливает сохранение хотя бы части контактов  $A-F$ . Примерами искажений такого рода являются структуры моноклинных криолитов [20].

Для эльпасолита  $K_2NaAlF_6$  и его синтетической Rb-разновидности  $Rb_2NaAlF_6$  факторы толерантности равны 0.949 и 0.986 соответственно [3], т.е. находятся в пределах, характеризующих существование стабильных кубических структур. Как отмечено выше, эльпасолит встречается в природе в породах различных геохимических и генетических типов. Многообразие обстановок формирования в природе эльпасолита обусловлено, вероятно, его наиболее высокосимметричной структурой среди щелочных фторалюминатных минералов и широким полем устойчивости [1]. Главным образом эльпасолит образуется как вторичный минерал и часто связан с пегматитами. Рубидий относится к рассеянным элементам, демонстрируя тесное геохимическое родство с калием — одним из наиболее распространенных в земной коре элементов. Благодаря близости размеров одновалентных катионов  $K^+$  и  $Rb^+$  последний изоморфно замещает калий в структурах минералов, что и обеспечивает его рассеяние в природе. Открытие в последнее десятилетие нескольких собственных минералов рубидия в поздних ассоциациях редкометалльных гранитных пегматитов [21], подтвержденная исследованием изоструктурность эльпасолита  $K_2NaAlF_6$  и кристаллов  $Rb_2NaAlF_6$ , а также получение в лабораторных

условиях кубических эльпасолитов со смешанным заселением  $A$ -позиции атомами  $K$  и  $Rb$  [10] позволяют предполагать обнаружение в природе эльпасолита, обогащенного рубидием.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за участие в получении экспериментального материала на рентгеновском дифрактометре и Н.Н. Каратаевой — за анализ кристаллов на микронзонде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-01068а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пеков И.В., Чуканов Н.В. и др. // Зап. Рос. минерл. о-ва. 2007. № 6. С. 76.
2. Sabelli C. // N. Jb. Miner. Mh. 1987. P. 481.
3. Massa W., Babel D. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 275.
4. Greenough P., Paulusz A.G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1967.
5. Torchia G.A., Martinez-Matos O., Khaidukov N.M., Tocho J.O. // Solid State Commun. 2004. V. 130. P. 159.
6. Da Silva M.A.F., Barthem R.B., Sosman L.P. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3718.
7. Makhov V.N., Khaidukov N.M., Lo D. et al. // Opt. Mater. 2005. V. 27. P. 1131.
8. Babel D., Tressaud A. // Inorganic Solid Fluorides / Ed. Hagenmuller P. New York: Academic Press, 1985. P. 77.
9. Flerov I.N., Gorev M.V., Grannec J., Tressaud A. // J. Fluorine Chem. 2002. V. 116. P. 9.
10. Babel D., Haegele R., Pausewang G., Wall F. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. P. 1371.
11. Tressaud A., Khairoun S., Danse J.M., Hagenmuller P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1984. B. 517. S. 43.
12. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
13. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
14. Prince E. Ed. International Tables. 2004. 3<sup>rd</sup> edth. Tables 4.2.6.8 and 6.1.14.
15. Herdtweck E., Massa W., Babel D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. B. 539. S. 87.
16. Massa W., Babel D., Epple M., Ruedorff W. // Rev. Chim. Mineral. 1986. V. 23. P. 508.
17. Babel D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1969. B. 369. S. 117.
18. Massa W., Babel D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. B. 469. S. 75.
19. Massa W. // Rev. Inorg. Chem. 1999. V. 19. P. 117.
20. Матвиенко Е.Н., Якубович О.В., Симонов М.А. и др. // ДАН СССР. 1981. Т. 257. № 1. С. 105.
21. Пеков И.В., Кононкова Н.Н. // Геохимия. 2010. № 7. С. 741.