

СОДАЛИТ: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2023 г. Ю. Д. Гриценко^{a, b, *}, Е. Н. Ерёмкина^{a, c}, М. Ф. Вигасина^a, С. В. Вяткин^a,
Л. П. Огородова^{a, **}, В. В. Мальцев^a, Л. В. Мельчакова^a

^aМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bМинералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

^cКНЦ РАН, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 22.11.2022 г.

Проведено изучение содалита: образец I $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ из щелочного ультраосновного массива с карбонатами Ковдор (Мурманская область, Россия) и образец II $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ из массива нефелиновых сиенитов и миаскитов Баян Кол (республика Тува) методами термического и электронно-микронного анализа, порошковой рентгенографии, фотолюминесцентной, ИК, КР и ЭПР спектроскопии. Методом расплавной калориметрии растворения определены энтальпии образования из элементов содержащих воду образцов содалита: -13535 ± 10 (I) и -13503 ± 19 (II) кДж/моль. Получена энтальпия образования содалита теоретического состава $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ $\Delta_f H_{\text{el}}^0(298.15 \text{ K}) = -13446 \pm 11$ кДж/моль. С использованием полученных значений энтальпий образования и литературных данных для $S^0(298.15 \text{ K})$ содалита были рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования безводного и содержащего различное количество воды содалита.

Ключевые слова: порошковая рентгенография, микронный анализ, фотолюминесценция, ИК спектроскопия, ЭПР спектроскопия, КР спектроскопия, термический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энергия Гиббса, содалит

DOI: 10.31857/S0016752523060043, **EDN:** EOJLPP

ВВЕДЕНИЕ

Содалит $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ относится к группе каркасных силикатов, основу структуры которых составляет алюмосиликатный каркас с полностью упорядоченным расположением атомов кремния, алюминия и кислорода; большие полости в каркасе, так называемые “содалитовые фонари”, заняты атомами, молекулами и ионами, которые связаны с каркасом ван-дер-ваальсовыми или ионными связями. Из-за такой структурной особенности содалит обладает подобно цеолитам сорбционными свойствами и способностью к ионообменным реакциям, что позволяет его использовать в качестве иммобилизационного минерального фильтра при очистке радиоактивных отходов (Vance et al., 2014), в том числе йода ^{129}I (Lin et al., 2022). В качестве внекаркасных ионов содалит в результате изоморфных замещений может содержать катионы калия и кальция,

гидроксил, сульфид- и сульфат-ионы, что обуславливает образование таких минералов группы содалита, как гидросодалит, гаюин, нозеан, лазурит и другие. Содалит кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа $P\bar{4}3m$.

Содалит относится к минералам, разносторонне исследованным различными физико-химическими методами, такими как порошковая и монокристаллическая рентгенография (Peterson, 1983; Vance et al., 2014; Günther et al., 2015), спектроскопия инфракрасного поглощения (Taylor et al., 1971; Zilio, Bognato, 1984; Barnes et al., 1999; Günther et al., 2015; Škvarlova et al., 2019; Chukanov et al., 2020, 2022a, б), спектроскопия комбинационного рассеяния света (Vance et al., 2014; Dumanska-Slowik et al., 2015; Günther et al., 2015; Škvarlova et al., 2019, Chukanov et al., 2020, 2022a, б), спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (McLaughlan, Marshall, 1970); Hodgson et al., 1967; Hassib et al.,

1977; Annersten, Hassib, 1979; Pizani et al., 1985; Cano et al., 2010; Радомская и др., 2020), люминесцентная спектроскопия (Денисов и др., 1977; Таращан, 1978; Annersten, Hassib, 1979; Рогожин и др., 1982; Cano et al., 2010, 2011; Dumanska-Slowik et al., 2015; Norrbo et al., 2015). Термическая устойчивость содалита изучена в (Antao, Hassan, 2002).

Содалит образуется в основном в магматических породах со средним и низким содержанием кремнезема, таких как нефелиновые сиениты, фонолиты и родственные породы, а также в результате метасоматоза он образуется в известняках и мраморах в зоне их контакта с интрузивами нефелиновых сиенитов. Содалит магматического происхождения (так называемый *первичный содалит*), как показали экспериментальные исследования растворимости NaCl в алюмосиликатных расплавах (Когарко, 1977), образуется в процессе кристаллизации магмы с высоким содержанием хлора, который накапливается в остаточном расплаве, приводя к ликвиации магмы и отщеплению хлорсодержащих порций от остаточной алюмосиликатной жидкой фазы, из которой впоследствии и может кристаллизоваться содалит. Постмагматический содалит (так называемый *вторичный содалит*) образуется в результате замещения им нефелина, полевого шпата, иногда эгирина. Температура образования содалитсодержащих парагенезисов лежит в интервале 500–900°C при давлении 3 кбар (Котельников и др., 1996).

Обнаружение содалита в породах имеет важное петрогенетическое значение: содержание натрия в содалите существенно превышает содержание алюминия, и наряду с входжением щелочных металлов в пироксены и амфиболы образование этого минерала является одним из главных признаков проявления агпаитовой минерализации (Борущкий, 1988).

В изучении агпаитовых пород важную роль играет термодинамическое моделирование процессов минералообразования, для которого необходимо наличие фундаментальных термодинамических констант содалита и ассоциирующих с ним минералов (энтальпии и энергии Гиббса образования, энтропии, теплоемкости). Определение этих параметров является актуальной задачей комплексного физико-химического исследования содалита. К настоящему времени известна единственная работа, посвященная калориметрическому определению низкотемпературной теплоемкости и энтальпии образования содалита состава $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ (Komada et al., 1995). Авторами работы (Sharp et al., 1989) проведено изучение стабильности содалита в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaCl}$ и оценка его энергии Гиббса $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образцов

Для детального изучения в настоящей работе были отобраны образцы содалита из двух массивов различных генетических типов: образец I (№ 97731 в коллекции Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (ММФ)) из щелочно-ультраосновного массива с карбонатитами Ковдор (Мурманская область, Россия) и образец II (ММФ № 97702) из массива нефелиновых сиенитов и миаскитов Баян Кол (республика Тува).

Ковдорский массив располагается в юго-западной части Кольского полуострова и представляет собой сложную многофазную интрузию центрального типа, центральная зона которой сложена оливинитами, а краевая зона — щелочными породами (ийолитами и турьяитами). Наиболее молодыми интрузивными породами этого массива являются нефелиновые сиениты, маломощные жилы которых секут основные породы, слагающие Ковдорский массив — оливиниты, ийолиты, щелочные пироксениты и т.д. Это массивные крупнозернистые породы серого цвета, в основном состоящие из полевого шпата, эгирина-диопсида и нефелина, который обычно в большей или меньшей степени замещён канкринитом, цеолитами и др. Главные акцессорные минералы — эвдиалит, пектолит, содалит и вишневит (Иванюк, Яковенчук, 1997).

Баянкольский массив нефелиновых сиенитов расположен в центральной части Сангиленского нагорья в 400 км к югу от г. Кызыл — столицы республики Тува. Он сложен полевошпатовыми урритами (нефелина 70–85%, КПШ 10–15%), ювитами, нефелиновыми сиенитами. Это лейкократовые светло-серые, зеленовато-серые крупнозернистые (до гигантозернистых) массивные породы с четко выраженными кристаллами нефелина. Основная масса содалита связана с жилами пегматитов нефелиновых сиенитов (Андреева и др., 1984).

Образец I происходит из прожилка кальцит-содалитового состава мощностью до 0.5 см в мелкозернистой флогопит-пироксен-нефелиновой породе Железного рудника (Ковдорское железорудное месторождение). Содалит образует агрегаты бесцветных кристаллов размером до 3 мм, обладающих оранжевой люминесценцией при УФ облучении, а также проявляющих фотохромизм — возникновение после УФ облучения розовой окраски, исчезающей при дневном свете. Образец II представлен среднезернистым агрегатом содалита синего цвета, визуальнo не проявляющим фотохромные и люминесцентные свойства, в ассоциации с калиевым полевым шпатом, альбитом, флогопитом.

Методы исследования

Химический состав отобранных образцов был определен на сканирующем электронном микроскопе с вольфрамовым термоэмиссионным катодом “JSM-6480LV” (Jeol Ltd., Япония), оборудованном энергодисперсионным спектрометром “X-Max-50” (Oxford Instruments Ltd., GB), при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока $10.05 \pm \pm 0.05$ нА. Обработка данных была произведена по программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

Термогравиметрический анализ для определения содержания воды был выполнен на термической установке “NETZSCH STA 449F5” (Германия) в интервале температур от комнатной до 973 К со скоростью нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона, массы образцов составляли 45 мг (образец I) и 54 мг (образец II). Калибровка прибора осуществлялась с использованием стандартных эталонов фирмы-изготовителя.

Рентгенографическое исследование было проведено на порошковом рентгеновском дифрактометре “АДП-2” (Россия) с Co -излучением, Fe-фильтром при условиях съемки: 35 кВ, 25 мА, шаг по углу 0.02° .

КР спектроскопическое исследование было проведено на рамановском микроскопе “EnSpectr R532” (Россия) в диапазоне $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением около 6 см^{-1} . Длина волны возбуждающего лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла около 9 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, диаметр фокального пятна при увеличении $40\times$ составлял 10 мкм. Спектры были получены на неориентированных образцах в режиме накопления сигнала в течение двух секунд при усреднении по 100 экспозициям. В качестве эталона при калибровке прибора использовалась пластинка из кремния (линия расщепления 521 см^{-1}).

ИК спектроскопическое исследование было выполнено на Фурье-спектрометре “ФСМ-1201” (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} , сигнал усреднялся по 15 сканам при разрешении 4 см^{-1} . Образцы подготавливались в виде суспензии 4–5 мг порошка минерала в вазелиновом масле. Приготовленная суспензия наносилась на пластинку из бромида калия, которая также использовалась и в качестве образца сравнения до нанесения на нее минеральной суспензии.

Фотолюминесцентное исследование содалита было выполнено с использованием спектрографа “LOT-Oriel MS-257” (США) при комнатной температуре. Источником возбуждающего УФ излучения служила ксеноновая лампа мощностью 150 Вт и излучением в диапазоне 200–900 нм.

ЭПР спектроскопическое изучение было проведено на ЭПР спектрометре “Varian E-115” (США–Швейцария) в X-диапазоне ($\sim 9.4\text{ ГГц}$) при амплитуде модуляции 0.1 мТл с частотой модуляции 100 кГц и мощностью СВЧ излучения 0.2 мВт на монокристаллических образцах в ориентировке $H\parallel L_4$.

Термохимическое исследование содалита было выполнено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве “Setaram” (Франция) методом растворения в расплаве состава $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, полученном сплавлением стехиометрических количеств оксида свинца и борной кислоты при 1073 К. Эксперименты по растворению осуществляли на воздухе методом “сброса”: фрагменты кристаллов массой 2–8 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали от комнатной температуры в калориметр с расплавом, находящимся при $T = 973\text{ К}$; измеряемый тепловой эффект состоял из приращения энтальпии образца $[(H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}))]$ и энтальпии его растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973\text{ К})$. При проведении 6–8 экспериментов в одной порции расплава (30–35 г) соотношение растворенное вещество–растворитель рассматривалось как бесконечно разбавленный раствор с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Калибровку прибора осуществляли измерением приращения энтальпии эталонного вещества – платины, проводимым в условиях экспериментов по растворению. Необходимые данные по $[(H^0(973\text{ К}) - H^0(298.15\text{ К}))]$ для Pt были взяты из (Robie, Hemingway, 1995).

Порошковый дифрактометр “АДП-2”, сканирующий электронный микроскоп “JSM-6480LV”, инфракрасный Фурье-спектрометр “ФСМ-1201”, рамановский микроскоп “EnSpectr R532”, термическая установка “NETZSCH STA 449F5”, ЭПР спектрометр “Varian E-115” и микрокалориметр Тиана–Кальве “Setaram” установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; спектрограф “LOT-Oriel MS-257” – на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав изученного содалита по результатам микронзондового анализа приведен в табл. 1. Содержание воды определено по данным термогравиметрического анализа. На кривых ТГ и ДТГ зарегистрирована потеря массы образцами в интервале $\sim 100\text{--}700^\circ\text{C}$, что указывает на отсутствие адсорбционной воды и наличие воды в полостях каркаса – “содалитовых фонарях”. Рассчитанные на 50 зарядов формулы содалита имеют вид: $\text{Na}_{7.95}[\text{Al}_{6.07}\text{Si}_{5.97}\text{O}_{24}]\text{Cl}_{2.04}\cdot 0.40\text{H}_2\text{O}$ (обр. I) и $\text{Na}_{7.92}[\text{Al}_{6.06}\text{Si}_{5.98}\text{O}_{24}]\text{Cl}_{2.02}\cdot 0.22\text{H}_2\text{O}$ (обр. II), они близки друг к другу и к теоретической формуле содалита $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$.

Рентгендифракционные спектры изученных образцов соответствуют спектрам содалита из баз данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013; карточка № 01-075-0709), RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; карточка № R060436) и MINCRYST (Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, карточка № 4415). Рассчитанные параметры элементарной кубической ячейки содалита: $a = 8.86909 \text{ \AA}$ (образец I) и 8.86692 \AA (образец II) близки к значению параметра $a = 8.8690 \text{ \AA}$ для образца из электронной базы данных MINCRYST (Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, карточка № 4415).

Спектры комбинационного рассеяния, полученные в настоящей работе (рис. 1), согласуются со спектрами образцов содалита из Канады и Афганистана, приведенными в электронной базе данных RRUFF (Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals, карточки № R040141, R060354/355, R060416, R060435/436). Отнесение полос в спектрах может быть выполнено в соответствии с работой (Hettmann et al., 2012): линия с максимумом при $1062/1065 \text{ см}^{-1}$ (здесь и далее – образец I/образец II) приписывается антисимметричным валентным колебаниям (Al,Si)O₄ тетраэдров, а более интенсивная линия с максимумом при $986/987 \text{ см}^{-1}$ – симметричным валентным колебаниям этих тетраэдров; слабо интенсивная линия с максимумом при $616/619 \text{ см}^{-1}$ относится к смешанному валентному колебанию (Al,Si)O₄ тетраэдров и связей Al–O и Si–O; наиболее интенсивная линия в спектре с частотой $465/464 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям SiNa₄ тетраэдров; линия малой интенсивности с максимумом при $413/410 \text{ см}^{-1}$ и линия около $295/296 \text{ см}^{-1}$ приписываются деформационным колебаниям (Al,Si)O₄ тетраэдров; близлежащая линия с максимумом $264/266 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям этих тетраэдров совместно с валентными колебаниями связей Na–O; очень слабую по интенсивности линию с частотой около $244/240 \text{ см}^{-1}$ связывают с деформационными колебаниями тетраэдров SiNa₄; линия средней интенсивности при $168/166$ соответствует решеточным модам.

Спектры инфракрасного поглощения изученных образцов (рис. 2) согласуются со спектром содалита из Сев. Карелии (Россия), представленным в (Chukanov, 2014; образец № Sif21); значения волновых чисел полос поглощения в спектрах этих образцов совпадают в пределах $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$. Широкие интенсивные полосы с максимумами поглощения при $980/978 \text{ см}^{-1}$ и плечом при 1026 см^{-1} можно отнести к антисимметричным валентным

Таблица 1. Химический состав изученных образцов содалита (мас. %)

Компоненты	Образец I ^а	Образец II ^б	Образец III ^в
Na ₂ O	24.97	24.99	25.70
K ₂ O	He обн.	0.01	0.04
CaO	»	He обн.	He обн.
FeO	He обн.	»	0.01
Al ₂ O ₃	31.52	31.46	31.20
SiO ₂	36.60	36.59	35.98
S _{tot.}	He обн.	He обн.	0.37
Cl	7.40	7.32	7.30
H ₂ O ^г	0.73	0.40	He опр.
Сумма	101.22	100.76	100.60

Примечания. ^а Среднее значение из четырех определений.

^б Среднее значение из пяти определений.

^в Среднее значение из трех определений; образец использован для сравнения результатов ЭПР спектроскопического исследования.

^г По данным термогравиметрии.

колебаниям связей Si–O и Al–O в алюмосиликатном каркасе; в спектральной области от 600 до 750 см^{-1} зарегистрированы сложные полосы, состоящие из трех компонент с максимумами поглощения при $735/735$, $712/713$ и $667/668 \text{ см}^{-1}$ и относящиеся к деформационным колебаниям углов O–Al–O и O–Si–O; полосы поглощения, состоящие из двух компонент с максимумами при $467/467$ и $436/435 \text{ см}^{-1}$, соответствуют так называемым решеточным модам колебаний. В высокочастотной области спектра зарегистрированы очень слабые по интенсивности полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям OH-групп.

Наличие в спектре образца II дополнительной полосы поглощения малой интенсивности с максимумом при 580 см^{-1} , отсутствующей в спектре образца I, указывает согласно работе (Prokof'ev, Gordina, 2014) на присутствие в структуре образца II цеолитовых фрагментов – двойных четырехчленных колец *D4R* (рис. 3). Описанная полоса относится к валентным колебаниям этих колец. В упомянутой выше работе показано, что двойные четырехчленные кольца, характерные для цеолитовых структур, образуются при пониженной щелочности среды кристаллизации (концентрация NaOH $2\text{--}4$ моль/л), при более высокой щелочности (≥ 8 моль/л) образуются только одинарные четырехчленные кольца *S4R* (рис. 3), характерные для содалитовой структуры. Опираясь на результаты этой работы, можно сделать предположение, что содалит из Тувы (образец II) фор-

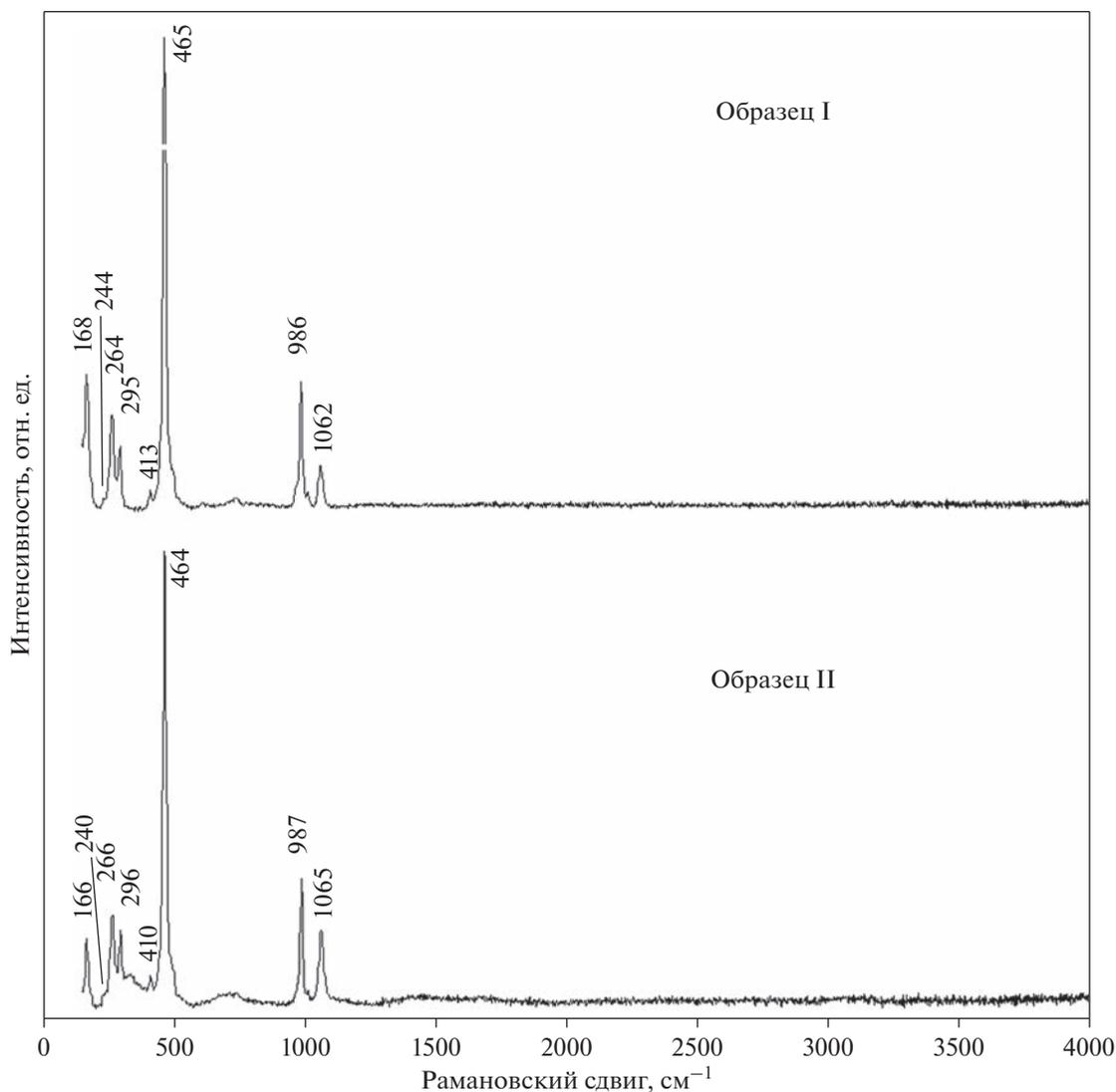


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния изученных образцов содалита.

мировался в условиях пониженной щелочности по сравнению с содалитом из Ковдора (образец I).

Фотолюминесцентная спектроскопия. На рис. 4 представлен спектр люминесценции содалита (образец I) с максимумом излучения при 680–690 нм, что указывает на присутствие в образце радикалов S_2^- , ответственных за люминесценцию в оранжево-красной области спектра при УФ возбуждении (Тарашан и др., 1970; Тарашан, 1978). Отсутствие серы в химическом составе этого образца объясняется её содержанием ниже предела обнаружения метода электронно-зондового анализа. Образец II люминесцентными свойствами при УФ облучении не обладал.

ЭПР исследование. В спектрах образцов I и II (рис. 5) при ориентировке $H \parallel L_4$ были зарегистрированы анизотропные сигналы с факторами g равными 2.049 и 2.004, которые отличались лишь

соотношением интенсивностей и не коррелировали с цветом образцов. При изменении геометрии эксперимента (H непараллельно L_4) интенсивность обеих линий существенно уменьшалась. Сигнал с эффективным $g = 2.049$ при изменении ориентировки образцов преобразовывался в триплет (в общем положении); сигнал с $g = 2.004$ оставался синглетным. Поскольку эти линии присутствуют в спектрах изученных нами монокристаллических образцов вне зависимости от их окраски, а также, принимая во внимание анизотропные свойства этих сигналов, можно сделать предположение об их соответствии сигналам, полученным на порошковых образцах в работе (Hodgson et al., 1967). Сигнал с фактором $g = 2.016$ был отнесен этими авторами к парамагнитному центру S_2^- , а сигнал с $g = 2.006$ был предположительно отнесен к дефекту на кислороде.

Кроме того, в спектре образца II синего цвета (рис. 5) был зафиксирован интенсивный изотропный сигнал с фактором $g = 2.012$, близким к значениям, полученным ранее в работах (Annersten, Hassib, 1979; Pizani et al., 1985): $g = 2.0112$ и $g = 2.011$ соответственно. Авторы (Annersten, Hassib, 1979) связывают этот сигнал ЭПР спектра и линию при 580 нм, зарегистрированную ими в спектре поглощения в видимой области, обуславливающую синюю окраску, с присутствием коллоидных частиц металлического натрия, однако авторы (Pizani et al., 1985) не разделяют эту точку зрения, предполагая связь этого ЭПР сигнала с интерстициальным кислородом.

В работе (Hodgson et al., 1967) была установлена корреляция насыщенности розовой окраски содалита с интенсивностью 13 эквидистантных ЭПР линий ($g = 2.002$, константа ССТВ – 30.6 Гс), представляющих собой результат взаимодействия электрона, захваченного вакансией хлора, с четырьмя ядрами натрия, окружающими эту вакансию. Теоретическое соотношение интенсивностей линий для такого центра – 1 : 4 : 10 : 20 : 31 : 40 : 44 : 40 : 20 : 10 : 4 : 1. Эти авторы наблюдали такой многокомпонентный спектр для всех образцов содалита, проявляющих фотохромизм. Однако, в полученном нами ЭПР спектре образца I, обладающего фотохромизмом, такой сигнал не был зафиксирован. В связи с этим было проведено изучение образца содалита из Малобыстринского месторождения Слюдянского района Иркутской области (образец III), также обладающего люминесценцией оранжево-красного цвета, но с более высоким содержанием серы, установленным в его составе по данным химического анализа (табл. 1), и гораздо более сильным фотохромным эффектом.

Исследование образца III было выполнено с учетом результатов работы (Hodgson et al., 1967), в которой авторы применили УФ облучение непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра. В нашем эксперименте проводилось УФ облучение (254 нм) в течение получаса перед ЭПР измерениями. В результате нам удалось зафиксировать только центральную наиболее интенсивную часть многокомпонентного сигнала (рис. 5). Полученные нами параметры сигнала ($g = 2.002$, константа ССТВ = 30.5 Гс) хорошо коррелируют с результатами вышеупомянутой работы, в которой эффект фотохромизма связывается с присутствием в составе содалита ионов S_2^{2-} , которым отведена роль источников электронов, временно захватываемых вакансиями ионов хлора под действием УФ облучения при образовании F -центров. Таким образом, наличие серы в составе образца III в форме S_2^- , что подтверждено характерной люминесценцией, согласуется с предложенной в (Hodgson et al., 1967) схемой образования парамаг-

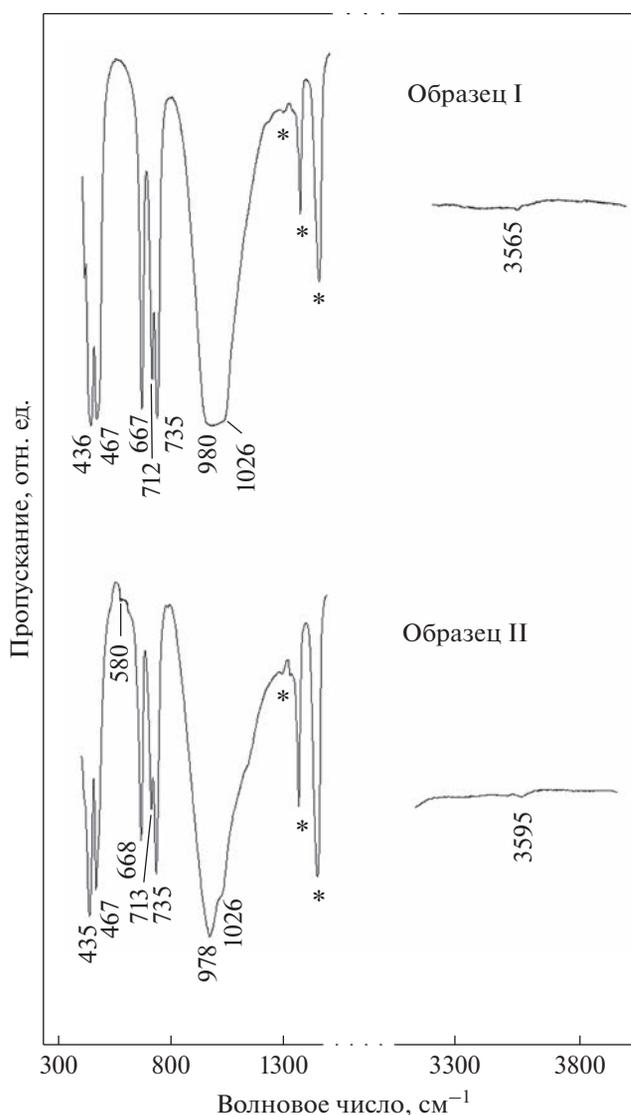


Рис. 2. Спектры инфракрасного поглощения изученных образцов содалита (снято в режиме пропускания, * – полосы поглощения вазелинового масла).

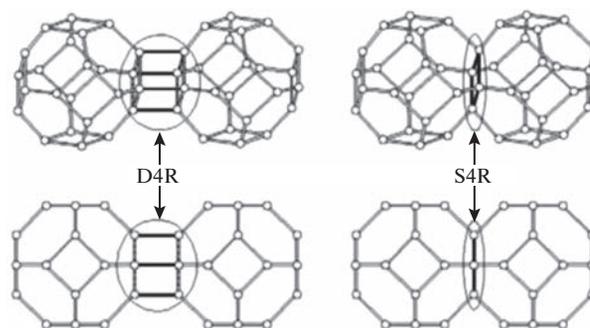


Рис. 3. Двойное четырехчленное кольцо $D4R$, характерное для цеолитовой структуры; одинарное четырехчленное кольцо $S4R$, характерное для содалитовой структуры (Prokof'ev, Gordina, 2014).

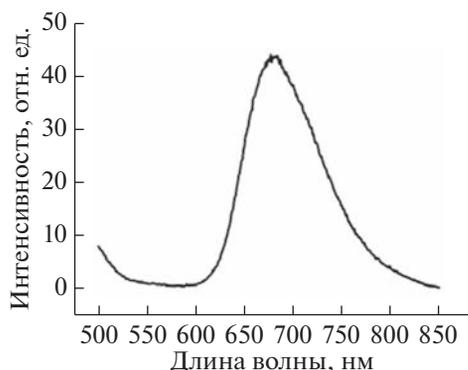


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции изученного образца содалита (образец I).

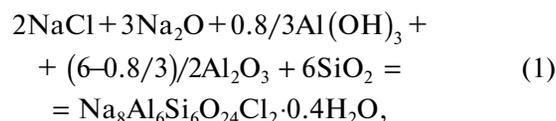
нитных центров в содалитах, ответственных за эффект фотохромизма. На основании проведенных нами исследований можно сделать вывод об аналогичном механизме фотохромизма в образце I.

Энтальпия образования из элементов. Расчеты термодинамических констант были проведены для упрощенных формул изученных образцов и теоретической формулы содалита. Получены следующие средние из 8 определений значения величины $[H^0(973\text{ K}) - H^0(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973\text{ K})]$: $1267 \pm 6\text{ Дж/г} = 1237 \pm 6\text{ кДж/моль}$ ($M = 976.43\text{ г/моль}$) для образца I состава $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ и $1294 \pm 17\text{ Дж/г} = 1259 \pm 17\text{ кДж/моль}$ ($M = 972.82\text{ г/моль}$) из 9 определений для образца II состава $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$; погрешности рассчитаны с вероятностью 95%.

На основании полученных калориметрических данных для изученных образцов содалита и

термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов, были рассчитаны энтальпии образования содалита, содержащего разное количество воды цеолитного типа. Расчет проводился по реакциям (1) и (4) и уравнениям (2), (3), (5) и (6).

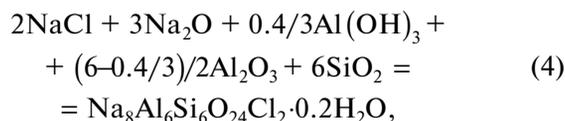
Для образца I:



$$\Delta_{\text{р-ции(1)}}H^0(298.15\text{ K}) = 2\Delta H_{\text{NaCl}} + 3\Delta H_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.8/3\Delta H_{\text{Al}(\text{OH})_3} + (6-0.8/3)/2\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 6\Delta H_{\text{SiO}_2} - \Delta H_{\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0(298.15\text{ K}) \text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O} = \Delta_{\text{р-ции(1)}}H^0(298.15\text{ K}) + 2\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{NaCl} + 3\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{Na}_2\text{O} + 0.8/3\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{Al}(\text{OH})_3 + (6-0.8/3)/2\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\Delta_f H^0(298.15\text{ K})\text{SiO}_2, \quad (3)$$

для образца II:



$$\Delta_{\text{р-ции(4)}}H^0(298.15\text{ K}) = 2\Delta H_{\text{NaCl}} + 3\Delta H_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.4/3\Delta H_{\text{Al}(\text{OH})_3} + (6-0.4/3)/2\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 6\Delta H_{\text{SiO}_2} - \Delta H_{\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}}, \quad (5)$$

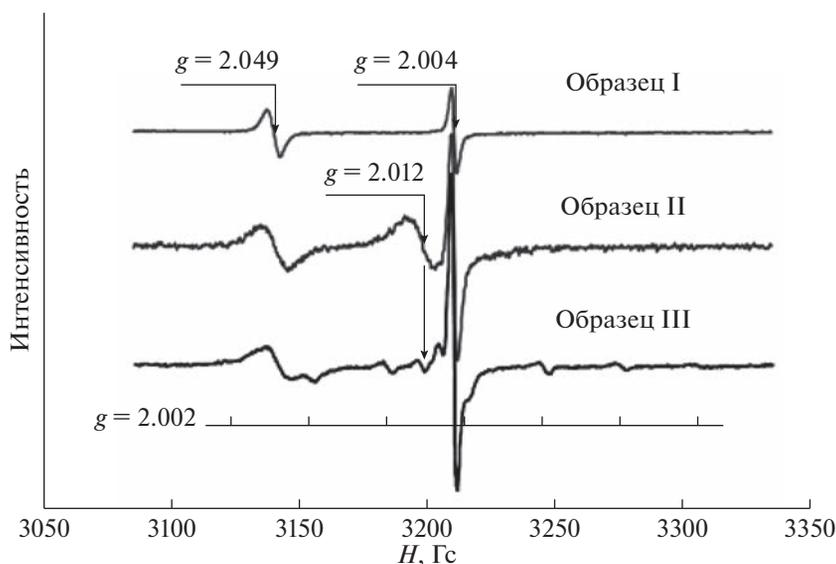


Рис. 5. ЭПР спектры изученных образцов содалита, снятые при ориентировке $H\parallel L_4$.

Таблица 2. Термохимические данные, использованные в расчетах энтальпии образования содалита (кДж/моль)

Компонент	$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$
Na ₂ O(к.)	-111.8 ± 0.8^b	414.8 ± 0.3
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59^b	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21^r	910.7 ± 1.0
NaCl(галит)	65.19 ± 1.42^d	411.3 ± 0.1
Al(OH) ₃ (гиббсит)	172.6 ± 1.9^e	1293.1 ± 1.2

Примечания. ^a Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995).

^b По данным (Kiseleva et al., 2001).

^{v-d} Рассчитано с использованием справочных данных по $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})$: ^b (Ogorodova et al., 2003), ^r (Киселева и др., 1979), ^d (Киселева и др., 1990).

^e По данным (Огородова и др., 2011).

Таблица 3. Термодинамические свойства содалита, полученные в настоящей работе

Состав содалита Молекулярная масса, г/моль	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^a$, кДж/моль	$S^0(298.15 \text{ K})^b$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})^b$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})^r$, кДж/моль
Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ Cl ₂ ·0.4H ₂ O <i>M</i> = 976.43	13536 ± 10	864 ± 4	2515 ± 4	12786 ± 10
Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ Cl ₂ ·0.2H ₂ O <i>M</i> = 972.82	13503 ± 19	856 ± 4	2523 ± 4	12751 ± 19
Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ Cl ₂ <i>M</i> = 969.22	13446 ± 11	848 ± 4	2531 ± 4	12691 ± 11

^a Получено методом расплавной калориметрии растворения.

^b Данные (Komada et al., 1995).

^v Рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ для элементов, входящих в состав содалита (Robie, Hemingway, 1995).

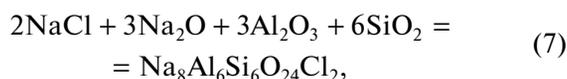
^r Рассчитано по формуле $\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0$.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O} = \\ = \Delta_{\text{p-ции}(1)}H^0(298.15 \text{ K}) + 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{NaCl} + \\ + 3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Na}_2\text{O} + \\ + 0.4/3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Al}(\text{OH})_3 + \\ + (6-0.4/3)/2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Al}_2\text{O}_3 + \\ + 6\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{SiO}_2, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta H = [H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^0(973 \text{ K})]$ – термохимические данные для изученных образцов содалита, оксидов натрия, алюминия, кремния, хлорида натрия и гидроксида алюминия (табл. 2), необходимые для расчетов значения $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ компонентов этой реакции также приведены в табл. 2. Рассчитанные значения энтальпий образования изученных природных образцов содалита представлены в табл. 3.

На основании полученных экспериментальных данных по растворению образцов содалита была рассчитана энтальпия образования содалита теоретического состава Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂, с этой целью результаты калориметрических измерений

были пересчитаны на его молекулярную массу (*M* = 969.22 г/моль) и использованы в расчете по реакции (7) и уравнениям (8) и (9).



$$\Delta_{\text{p-ции}(7)}H^0(298.15 \text{ K}) = 2\Delta_f H^0\text{NaCl} + 3\Delta_f H^0\text{Na}_2\text{O} + 3\Delta_f H^0\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\Delta_f H^0\text{SiO}_2 - \Delta_f H^0\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2 = \\ = \Delta_{\text{p-ции}(7)}H^0(298.15 \text{ K}) + \\ + 2\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{NaCl} + \\ + 3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Na}_2\text{O} + \\ + 3\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})\text{SiO}_2. \end{aligned} \quad (9)$$

Необходимые термохимические данные для участников реакции (7) взяты из табл. 2. Рассчитанные значения энтальпии образования содалита теоретического состава из элементов (-13433 ± 10 и -13459 ± 19 кДж/моль, полученные с использованием калориметрических данных для образцов I и

II соответственно) согласуются в пределах погрешностей между собой и с результатами работы (Komada et al., 1995). В этой работе величина $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -13457.0 \pm 15.8 \text{ кДж/моль}$ была получена также методом высокотемпературной расправной калориметрии растворения для природного образца содалита (гора Сент-Илер, Квебек, Канада) на основании термодинамического цикла с участием отличных от использованных в настоящей работе веществ, что подтверждает надежность и достоверность результатов наших исследований. Среднее значение из полученных нами величин $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ представлено в табл. 3.

Энергия Гиббса образования из элементов. Значение $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$ содалита теоретического состава (табл. 3) было рассчитано с использованием полученной в настоящей работе величины энтальпии образования и литературных данных по стандартной энтропии, определенной в (Komada et al., 1995) на основании измеренной в интервале 15–350 К низкотемпературной теплоемкости природного образца. Полученное значение энергии Гиббса образования содалита ($-12691 \pm 11 \text{ кДж/моль}$) согласуется с оцененной и приведенной без погрешности в работе (Sharp et al., 1989) величиной $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}) = -12697 \text{ кДж/моль}$. Значения свободной энергии образования природных содержащих воду образцов содалита (табл. 3) были рассчитаны с использованием значений $S^0(298.15 \text{ K})$ из данных (Komada et al., 1995) с учетом энтропийных вкладов, соответствующих содержанию воды в образцах по данным из (Наумов и др., 1971).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект фотохромизма содалита может рассматриваться как признак наличия F -центров, а следовательно присутствия серы в форме радикала S_2^- в составе минерала, причем эффект фотохромизма визуально фиксируется даже при экстремально малых количествах серы и F -центров в образце, которые не фиксируются прецизионными методами лабораторных исследований.

Полученные в настоящем исследовании фундаментальные термодинамические свойства безводного и содержащего воду содалита могут быть рекомендованы для пополнения базы термодинамических констант минералов и использованы при моделировании процессов минералообразования в магматических агпаитовых щелочных и метасоматических породах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андреева Е.Д., Кононова В.А., Свешникова Е.В., Яшина Р.М. (1984) Магматические горные породы. Том 2. *Щелочные породы*. М.: Наука, 415 с.

- Боруцкий Б.Е. (1988) *Породообразующие минералы высокощелочных комплексов*. М.: Наука, 212 с.
- Денисов Р.А., Денк В.П., Дудельзак А.Е., Осминин В.С., Руус Т.В. (1977) Оптически стираемое окрашивание и люминесценция содалитов. *ЖПС*. 27(1), 149–154.
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. (1997) Минералы Ковдора. Апатиты: Кольский НЦ РАН. 118 с.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. (1979) Термодинамическое исследование системы CaO-MgO-SiO_2 . *Геохимия*. (12), 1811–1825.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Сидоров Ю.И., Ходаковский И.Л. (1990) Термодинамические свойства щелочных полевых шпатов. *Геохимия*. (3), 406–413.
- Когарко Л.Н. (1977) *Проблемы генезиса агпаитовых магм*. М.: Наука, 294 с.
- Котельников А.Р., Жорняк Л.В., Котельникова З.А. (1996) Распределение серы между содалитом и гидротермальным раствором. *Геохимия*. (11), 1082–1087.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат. 239 с.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. (2011) Калориметрическое определение энтальпии образования пиррофилита. *ЖФХ*. (9), 1609–1611.
- Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Суворова Л.Ф., Владыкин Н.В. (2020) Серосодержащий содалит – гагманит в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит): кристаллохимические особенности, фотохромизм и люминесценция. *Записки Российского минералогического общества*. 149(2), 42–54.
- Рогожин А.А., Горобец Б.С., Рябенко С.В. (1982) О природе люминесценции галоидных и галоидсодержащих минералов. *Минералогический журн.* 4(2), 45–52.
- Тарашан А.Н. (1978) Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 296 с.
- Тарашан А.Н., Платонов А.Н., Бершов Л.В., Беличенко В.П. (1970) Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка. Вып. 4, 63–65.
- Annersten H., Hassib A. (1979) Blue sodalite. *Can. Mineral.* 17, 39–46.
- Antao S., Hassan I. (2002) Thermal analyses of sodalite, tugtupite, danalite and helvite. *Can. Mineral.* 40, 163–172.
- Barnes M.C., Addai-Mensah J., Gerson A.R. (1999) A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. *Micropor. Mesopor. Mater.* 31, 303–319.
- Cano N.F., Blak A.R., Watanabe S. (2010) Correlation between electron paramagnetic resonance and thermoluminescence in natural sodalite. *Phys. Chem. Miner.* 37, 57–64.
- Cano N.F., Blak A.R., Ayala-Arenas J.S., Watanabe S. (2011) Mechanisms of TL for production of the 230°C peak in natural sodalite. *J. Lumin.* 131, 165–168.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F., Zubkova N.V., Pekov I.V., Schäfer C., Kasatkin A.V., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. (2020) Extra-framework content in sodalite-group minerals: complexity and new aspects of its study using infrared and Raman spectroscopy. *Miner.* 10, № 363.
- Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov V.D., Varlamov D.A.

- (2022a) Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals. *Miner.* **12**, № 887.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Shendrik R.Yu., Varlamov D.A., Vigasina M.F., Belakovskiy D. I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. (2022b) Sapozhnikovite, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Mineral. Magaz.* **86**, 49-59.
- Dumańska-Słowik M., Heflik W., Pieczka A., Sikorska M. (2015) The transformation of nepheline and albite into sodalite in pegmatitic mariupolite of Oktiabrski Massif (SE Ukraine). *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. and Biomol. Spectr.* **150**, 837-845.
- Günther C., Richter H., Voigt I., Michaelis A., Tzscheuschler H., Krause-Rehberg R., Serra J.M. (2015) Synthesis and characterization of a sulfur containing hydroxyl sodalite without sulfur radicals. *Micropor. Mesopor. Mater.* **214**, 1-7.
- Hassib A., Beckman O., Annersten H. (1977) Photochromic properties of natural sodalite. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **10**, 771-777.
- Hettmann K., Wenzel T., Marks M., Markl G. (2012) The sulfur speciation in S-bearing minerals: New constraints by combination of electron microprobe analysis and DFT calculations with special reference to sodalite-group minerals. *Am Mineral.* **97**, 1653-1661.
- Hodgson W.G., Brinen J.S., Williams E.F. (1967) Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites. *J. Chem. Physics.* **47**(10), 3719-3723.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. (2001) Thermochemical study of calcium zeolites – heulandite and stilbite. *Am. Mineral.* **86**, 448-455.
- Komada N., Westrum E.F., Hemingway B.S., Zolotov M.Yu., Semenov Yu.V., Khodakovskiy I.L., Anovitz L.M. (1995) Thermodynamic properties of sodalite at temperatures from 15 K to 1000 K. *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 1119-1132.
- Lin S., Wang M., Hao Ya., Zhang K., Li Yu., Yang D. (2022) Synthesis, structure and thermal stability of iodine-contained sodalites $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_{2-x}\text{I}_x$ ($x = 0-2$) for ^{129}I immobilization. *J. Alloys Compd.* **908**, № 164617.
- McLaughlan S.D., Marshall D.J. (1970) Paramagnetic resonance of F-type centers in photochromic sodalities. *Phys. Lett.* **32A**, 343-344.
- Norrbo I., Gluchowski P., Paturi P., Sinkkonen J., Lastusaari M. (2015) Persistent luminescence of tenebrescent $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl,S})_2$. *Inorg. Chem.* **54**, 7717-7724.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. (2003) Thermochemical study of natural pollutant. *Thermochim. Acta.* **403**, 251-256.
- Peterson R.C. (1983) The structure of hackmanite, a variety of sodalite, from Mont St-Hilaire, Quebec. *Can. Mineral.* **21**, 549-552.
- Pizani P.S., Terrile M.C., Farach H.A., Poole C.R. (1985) Color centers in sodalite. *Am. Mineral.* **70**, 1186-1192.
- Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. (2014) Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. *Appl. Clay Sci.* **101**, 44-51.
- Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures.* *U S Geol. Surv. Bull.* № 2131. 461 p.
- Sharp Z.D., Helffrich G.R., Bohlen S.R., Essene E.J. (1989) The stability sodalite in the system $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaCl}$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1943-1954
- Škvarlová A., Kanuchová M., Kozáková L., Valušová E., Holub M. (2019) Preparation and characterization of ultramarine blue pigments from fly ash by using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for the determination of chemical states of sulphur in chromophores. *Micropor. Mesopor. Mater.* **284**, 283-288.
- Taylor M.J., Marshall D.J., Evans H. (1971) Infra-red spectra of photochromic sodalities. *J. Phys. Chem. Solids.* **32**, 2021-2026.
- Vance E.R., Gregg D.J., Karatchevtseva I., Davis J., Ionescu M. (2014) He and Au ion radiation damage in sodalite, $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$. *J. Nucl. Mater.* **453**, 307-312.
- Zilio S.C., Bagnato V.S. (1984) Infrared spectra of natural sodalite. *J. Chem. Phys.* **88**, 1373-1376.