ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ ФЕЛЬДШПАТОИДЫ РЯДА СОДАЛИТ — САПОЖНИКОВИТ ИЗ ЛОВОЗЕРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ): ИЗОМОРФИЗМ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ, ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

© 2024 г. почетный член И. В. Пеков^{1, 2, *}, д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 3}, В. Д. Щербаков¹, М. Ф. Вигасина¹, д. чл. Р. Ю. Шендрик⁴, Ф. Д. Сандалов¹, С. В. Вяткин¹, д. чл. А. Г. Турчкова¹

¹Московский государственный университет, геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия ²Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,

пр-т Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

⁴Институт геохимии СО РАН, ул. Фаворского, 1а, г. Иркутск, 664033 Россия *e-mail: igorpekov@mail.ru

> Поступила в редакцию: 27.06.2023 г. После доработки: 27.06.2023 г. Принята к публикации: 30.08.2023 г.

Методами электронно-зондового микроанализа, монокристальной рентгенографии, КР-, ИК-, ЭПР-спектроскопии и спектроскопии поглощения в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах изучены обогащенные серой фельдшпатоиды группы содалита из Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов) и продукты их термического и радиационного преобразования — лабораторного, антропогенного и природного. Содалит $Na_{8}[Al_{6}Si_{6}O_{24}]Cl_{2}$ и сапожниковит $Na_{8}[Al_{6}Si_{6}O_{24}](HS)_{2}$ образуют в высокоагпаитовых фельдшпатоидных сиенитах и их пегматитах непрерывный почти полный изоморфный ряд, где величина отношения C1 : HS варьирует (в мол. %) от $Cl_{100}(HS)_0$ до $Cl_{12}(HS)_{88}$. Гидросульфидный анион HS⁻ оказался в Ловозерском массиве главной формой нахождения сульфидной серы в минералах этой группы, включая содалит-гакманит. Установлено, что сапожниковит и переходная к нему HS-обогащенная разновидность содалита — важные породообразующие компоненты некоторых горных пород этого массива, включая новую высокощелочную породу — пойкилитовый нефелинсапожниковитовый сиенит. Сапожниковит и промежуточные члены ряда содалитсапожниковит являются чутким геохимическим индикатором-оксиметром, указывающим на восстановительную обстановку минералообразования. При нагреве анион HS⁻ в минералах ряда содалит—сапожниковит разрушается, а сера переходит в полисульфидную форму с образованием сначала анионрадикала $S_2^{\bullet-}$ (500–600 °C), а затем анион-радикала $S_3^{\bullet-}$ (от 700 °C и выше). Группы $S_3^{\bullet-}$ возникают и при радиационно-индуцированном изменении этих минералов. В результате природного радиоактивного облучения на контакте с Thсодержащим стенструпином промежуточный член ряда содалит-сапожниковит трансформировался в ранее неизвестную в природе богатую S₃.- разновидность содалита с упрощенной формулой $Na_{q}[Al_{s}Si_{s}O_{24}][Cl_{s}(S_{2})].$

Ключевые слова: содалит, сапожниковит, гакманит, нозеан, фельдшпатоид, гидросульфидный анион HS⁻, полисульфидные группы, анион-радикал $S_3^{,-}$, анион-радикал $S_3^{,-}$, анион-радикал $S_3^{,-}$, агпаитовая горная порода, Ловозерский шелочной массив

DOI: 10.31857/S0869605524010023, EDN: GZLCRC

ВВЕДЕНИЕ

Содалит — кубический каркасный алюмосиликат с идеализированной формулой $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ (Z = 1) — самый распространенный в природе из фельдшпатоидов с дополнительными (внекаркасными) анионами. Это типичный минерал щелочных магматических пород, их пегматитов, метасоматитов и гидротермалитов, ведущий концентратор хлора в таких породах. В агпаитовых массивах существенно натриевой специализации содалит выступает породообразующим, иногда главным компонентом ряда магматических пород, в первую очередь пойкилитовых фельдшпатоидных сиенитов (Минералы, 2003). Нефелин-содалитовые и содалитовые сиениты — науя-иты и тавиты — образуют крупные тела в двух гигантских высокощелочных комплексах — это Илимаусак в Южной Гренландии и Ловозеро на Кольском полуострове. Содержание содалита в этих породах достигает 60–70%, а в некоторых разностях ловозерских тавитов — 85% (Sørensen, 1962; Буссен, Сахаров, 1972).

Природные фельдшпатоиды с дополнительными анионами, в т.ч. относящиеся непосредственно к группе содалита, достаточно многочисленны и в целом характеризуются существенными вариациями состава внекаркасных катионов и анионов, однако собственно содалит в большинстве случаев имеет весьма устойчивый состав, который близко отвечает приведенной выше идеализированной формуле (Минералы, 2003). Наиболее значимые для этого минерала изоморфные замещения связаны с заменой внекаркасного аниона Cl[–] на S-содержащие анионы.

Нельзя не отметить, что большинство главных событий в истории изучения серосодержащего содалита связано с Ловозерским щелочным массивом, а сама эта история достаточно сложная. В конце XIX века В. Рамзай описал новую горную породу из долины р. Тавайок в западной части Ловозерских тундр, назвав ее тавитом: это фельдшпатоидный сиенит, в котором содалит является резко преобладающим минералом (Ramsay, 1898). Тогда же было впервые обнаружено, что содалит может содержать примесь серы: Л. Боргстрём, проанализировав переданный ему В. Гакманом, участником экспедиции В. Рамзая, образец этого минерала из оригинального тавита, обнаружил в нем около 0.4 мас. % S, заключил, что данный фельдшпатоид представляет собой «изоморфное соединение содалита и белого ультрамарина», и назвал его гакманитом (Borgström, 1901, 1903). С тех пор термин «гакманит» прочно вошел в литературу и широко используется по сей день для обозначения разновидности содалита, содержащей примесь сульфидной серы. Как правило, при употреблении этого названия подразумевается еще и сильный фотохромизм минерала — способность быстро менять окраску, в т.ч. эффектно «выцветать» за считаные секунды на солнечном свету, становясь из ярко-малинового или сиреневого серым, зеленоватым или бесцветным. Первое систематическое исследование фотохромизма содалита-гакманита выполнено также на ловозерском материале (Бонштедт, 1939). Тогда же была зафиксирована способность ловозерского гакманита приобретать при нагревании устойчивую яркую зеленую или голубую окраску — т.н. термоокраску (Воробьева, 1943).

В 1930-х годах О.А. Воробьевой и В.И. Герасимовским в том же Ловозерском массиве были найдены фельдшпатоидные сиениты другого типа, в которых темно-серый породообразующий фельдшпатоид оказался по составу и свойствам близок к содалиту, но почти не содержал хлора. Этот минерал был сначала назван гидросодалитом (Воробьева, 1943), т.к. предполагалось, что анион Cl⁻ замещен в нем гидроксильными группами, ну а сами породы получили названия «нефелин-гидросодалитовые сиениты» и «пойкилитовые гидросодалитовые сиениты» (Герасимовский и др., 1960). Однако выполненные в те годы химические анализы ловозерского «гидросодалита» были неполными, а произведенный позже полный анализ показал присутствие в минерале ранее пропущенной сульфатной серы, причем в существенном количестве: 6.25% SO₃. Таким образом, название «гидросодалит» оказалось ошибочным, и этот минерал был переопределен как нозеан — давно известный сульфатно-натриевый член группы содалита с идеализированной формулой Na₈[Al₆Si₆O₂₄](SO₄) · H₂O, а породы с ним переименованы соответственно в нефелин-нозеановые сиениты (20–30% нозеана) и пойкилитовые нозеановые сиениты (до 50% нозеана) (Герасимовский и др., 1969).

В результате к началу 1970-х годов сформировались представления, согласно которым в Ловозерском массиве обособленно, в разных по составу (хотя и относящихся к одной интрузивной фазе) пойкилитовых фельдшпатоидных сиенитах присутствует в породообразующем количестве один из двух минералов группы содалита. В одних породах это нозеан — член группы, бедный хлором (< 1 мас.% Cl) и богатый серой, которая присутствует в нем в сульфатной форме SO₄²⁻ (нозеановые и нефелин-нозеановые сиениты). В других породах присутствует содалит, который богат хлором и практически всегда содержит небольшую (как правило, < 1 мас.%) примесь серы, находящейся преимущественно (или только) в сульфидной форме — в виде аниона S²⁻, замещающего Cl⁻, т.е. гакманит (нефелин-содалитовые сиениты — науяиты и содалитовые сиениты — тавиты). К «классическому» гакманиту помимо минерала из этих пород принято также относить гигантокристаллический S-содержащий содалит из агпаитовых пегматитов, обладающий сильным фотохромизмом (Семенов, 1972; Пеков, 2001). Укреплению этих представлений способствовала серия полных анализов ловозерских минералов группы содалита, опубликованная в монографии (Буссен, Сахаров, 1972). Отметим, что присутствие в гакманите именно сульфидной серы (хотя и без надежного определения конкретной формы S-содержащего аниона) было в тот же период показано по результатам исследования его фотохромизма и люминесценции (Платонов, 1976; Таращан, 1978).

Такие представления просуществовали полвека, но сегодня, в свете недавних данных, их приходится ощутимо пересматривать, и в первую очередь в части формы нахождения сульфидной серы в ловозерских минералах группы содалита. В специфической пойкилитовой существенно фельдшпатоидной породе, найденной в отвалах Малиньитового карьера на северном склоне г. Карнасурт в северной части Ловозерского массива, мы обнаружили породообразующий (10-20% от объема породы) содалитоподобный минерал со значительными количествами одновременно хлора и серы, при преобладании S над Cl. Сначала этот фельдшпатоид был ошибочно принят нами (по результатам рутинного электронно-зондового анализа) за необычную высокохлористую разновидность нозеана, однако детальное комплексное изучение показало, что сера в нем находится в форме не сульфатного аниона SO_4^{2-} , но и не «простого» сульфидного S²⁻, а гидросульфидного (его еще называют сульфгидрильным) аниона HS[−]. Это оказалось принципиально новым, и данный фельдшпатоид был охарактеризован как самостоятельный минеральный вид сапожниковит с идеализированной формулой конечного члена $Na_{s}[Al_{s}Si_{s}O_{2s}](HS)$, (Chukanov et al., 2022a). Отметим, что образцов, близких по составу к этому конечному гидросульфидному члену, встречено не было: детально исследованный в процитированной работе голотип сапожниковита имеет усредненную эмпирическую формулу $Na_{7.73}Al_{6.08}Si_{5.97}O_{24}(HS)_{1.25}Cl_{0.60} \cdot 0.16H_2O$, а проведенное нами позже изучение других образцов этой же породы показало, что фельдшпатоиды группы содалита представлены в ней твердым раствором, где величина отношения Cl : HS варьирует в пределах от $Cl_{1.11}$ (HS)_{0.84} до (HS)_{1.52} Cl_{0.38} (здесь и далее коэффициенты приведены для формул, рассчитанных на сумму Si + Al + Fe = 12 атомов на формулу, ниже — а.ф.) (Chukanov et al., 2022б). Сапожниковит, подобно некоторым другим природным и синтетическим представителям структурного типа содалита, оказался носителем потенциально полезных люминесцентных свойств (Shchipalkina et al., 2023).

Таким образом, в сапожниковите была установлена ранее неизвестная для представителей структурного типа содалита в целом (синтез аналога сапожниковита осуществлен уже «по подсказке Природы» — после открытия этого минерала: Chukanov et al., 2022*в*) и крайне редкая для других минералов форма нахождения серы — гидросульфидный анион HS⁻, а сам этот фельдшпатоид и переходная к нему HS-разновидность содалита оказались породообразующими компонентами специфической агпаитовой (судя по присутствию мурманита — исходно ультраагпаитовой) горной породы. Возник закономерный вопрос: являются эти минералы и такие породы обычными для Ловозерского массива или, наоборот, они экзотичны и находка сапожниковита vникальна? Для ответа на этот вопрос нами было предпринято систематическое изучение минералов группы содалита из различных типов ловозерских магматических пород и их дифференциатов, в результате которого сапожниковит и значительно обогащенные анионом HS⁻ разновидности содалита установлены еще в ряде мест этого массива, в т.ч. в породообразующих количествах. Гидросульфидный анион установлен нами и в «классическом» гакманите. Результатам исследования химического состава. физико-химических свойств и генетических особенностей этих минералов, а также их преобразованиям под воздействием различных факторов (нагрев, облучение) посвящена настоящая статья.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

В этой работе исследованы породообразующие минералы группы содалита из нескольких типов ловозерских фельдшпатоидных сиенитов, из их пегматитов и из гидротермальных содалитовых прожилков. Среди прочего изучался «классический» гакманит двух типов — породообразующий компонент содалитового сиенита на г. Сенгисчорр, близ места, откуда был впервые охарактеризован тавит (Ramsay, 1898), и из пегматита на г. Карнасурт, носящего название Гакманитовый шток (он же — пегматит № 62, по нумерации Е.И. Семенова: Семенов, 1972; Пеков, 2001). Также был исследован электронно-зондовым и монокристальным рентгенографическим методами нозеан из нозеановых сиенитов, описанных В.И. Герасимовским с соавторами (1969). Краткая характеристика всех образцов, данные о которых вошли в настоящую статью, приведена в табл. 1, а здесь мы подробнее опишем образцы, которым ниже будет уделено особое внимание. Это материал с западного берега озера Сейдозеро в центральной части Ловозерского массива (обр. ИП Сейд-4925) и с восточного фланга подземного рудника Карнасурт на одноименной горе в северной части массива (обр. ИП Кар-7734 и ИП Кар-7671).

Находка на западном берегу Сейдозера была сделана благодаря тому, что внимание одного из авторов настоящей статьи (С.В.В.) привлек очень яркий синий цвет вкрапленных в светло-серый фельдшпатоидный сиенит зерен минерала, который визуально не был похож ни на один из типичных компонентов ловозерских горных пород. Обломки этой породы находились в старом кострище на туристической стоянке, и это навело на мысль о том, что они, скорее всего, были обожжены в костре. Такое предположение подтвердилось при просмотре образцов под бинокуляром: участками на их поверхности видны явные признаки плавления — стекловатые пузыристые корочки коричневатого цвета, возникшие, очевидно, там, где локальный прогрев был наиболее сильным. Во внутренних частях обломков сохранилась практически неизмененная порода — крупнозернистый пойкилитовый фельдшпатоидный сиенит, близкий по минеральному составу к типичному ловозерскому науяиту. Таблица 1. Краткая характеристика изученных в настоящей работе образцов фельдшпатоидов из Ловозерского массива

№ образца	Местонахождение	Краткое описание
ИП Сейд- 4925	западный берег оз. Сейдозеро	породообразующий минерал пойкилитового фельдшпа- тоидного сиенита; материал подвергся обжигу в костре (подробное описание см. в тексте)
ИП Кар- 7734	г. Карнасурт, вос- точный фланг под- земного рудника Карнасурт	бесцветный минерал, породообразующий, участками до главного, компонент ультраагпаитового пойкилитового фельдшпатоидного сиенита (подробное описание см. в тексте); <i>люм</i> .
ИП Кар- 7671	то же	ярко-голубой минерал, образующий кайму толщиной до 0.1 мм на контакте ИП Кар-7734 и Th-содержащего стенструпина-(Се) (подробное описание см. в тексте)
ИП 0246	г. Карнасурт, пег- матит иакманито- вый шток (№ 62 согласно нумерации Е.И. Семенова)	гигантокристаллический содалит-гакманит из ядра диф- ференцированного науяитового пегматита; содержит небольшое количество мелких вростков пирротина; обладает сильным фотохромизмом: сейчас бледно-зе- леноватый до бесцветного, исходно был малиновым, но «выцвел» за минуту нахождения на солнечном свету (малиновая окраска возвращается под воздействием коротковолновых УФ-лучей); <i>мом</i> .
ИП 8453	г. Кедыкверпахк, западный фланг подземного рудни- ка Карнасурт	крупнокристаллический содалит, слагающий прожилок мощностью 0.5–1 см, секущий уртит; содержит мелкие вростки троилита; обладает очень сильным фотохро- мизмом «антигакманитового» характера: на солнечном свету, а еще сильнее — в УФ-лучах всего диапазона бы- стро приобретает густую малиново-сиреневую окраску, а в темноте медленно ее теряет, становясь бледно-желто- ватым; <i>мом</i> .
ИП 8429	г. Кедыкверпахк, пегматит Палитра	гигантокристаллический бесцветный содалит из ядра глубоко дифференцированного ультраагпаитового пег- матита; явным фотохромизмом не обладает; <i>мюм</i> .
ИП 8429а	то же	малиново-сиреневая кайма толщиной 3—5 мм вокруг бесцветного зерна содалита ИП 8429; фотохромизмом не обладает, окраска устойчива на свету; <i>люм</i> .
ИП 9070	г. Аллуайв, подзем- ный рудник Умбо- зеро	бесцветный содалит — главный породообразующий минерал (зерна до 1 см) пегматоидной пойкилитовой науяитоподобной породы с нефелином, микроклином, эгирином, минералом группы эвдиалита, лампрофилли- том, тисиналитом; <i>мом</i> .
ИП 14125	г. Аллуайв, карьер Северный рудника Умбозеро	бесцветный сапожниковит — породообразующий ми- нерал (зерна до 0.5 см) пойкилитовой породы с нефели- ном, кианоксалитом, микроклином, эгирином, лопари- том, мурманитом; <i>аюм</i> .
ММФ M16444	цирк г. Сенгисчорр	зеленовато-сероватый породообразующий содалит в со- далитовом сиените — с нефелином, калиевым полевым шпатом, эгирином (сбор Е.Е. Костылевой, 1930 г.); <i>люм</i> .
ММФ 69944	указан лишь Ло- возерский массив без более точного адреса; возможно, долина р. Муруай	светло-серый нозеан — главный породообразующий минерал (ромбододекаэдрические кристаллы и округлые зерна до 3 мм) нозеанового сиенита с нефелином, кали- евым полевым шпатом, щелочным пироксеном, титани- том (образец поступил в музей от В.И. Герасимовского в 1960-х гг. как «гидросодалит»)

 Table 1. Brief data on specimens of feldspathoids from the Lovozero complex studied in this work

№ образца	Местонахождение	Краткое описание
ММФ ST2907	то же	серый нозеан — породообразующий минерал (изоме- тричные зерна до 5 мм) пойкилитовой нозеан-нефе- лин-микроклиновой породы (фельдшпатоидного сие- нита) с щелочным пироксеном (образец поступил в кол- лекцию В.И. Степанова в 1969 г. от А.И. Полякова как бывший «гидросодалит», переопределенный в нозеан)

Примечание. ИП — образцы из коллекции И.В. Пекова, ММФ — образцы из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (в т.ч. ST2907 — из хранящейся в музее коллекции В.И. Степанова); *люм.* — интенсивно люминесцирует оранжевым в длинноволновых УФ-лучах и менее интенсивно — в коротковолновых.

Главные компоненты этой породы — калиевый полевой шпат (почти без Na), альбит, нефелин, минералы ряда содалит — сапожниковит и эгирин, а в акцессорном количестве присутствует Zr-силикат группы эвдиалита, по химическому составу близкий к раслакиту. Участками порода испещрена мелкими кавернами, что может указывать на былое присутствие виллиомита — типичного компонента невыветрелых ультраагпаитовых фельдшпатоидных сиенитов.

Минералы группы содалита образуют монокристальные зерна изометричной, часто округлой (плохо оформленные ромбододекаэдры), или же неправильной формы, обычно имеющие размеры 0.1-1 мм, но изредка достигающие 8 мм. Их содержание в разных участках породы колеблется от 10-20 до 40-50 об. %. Окраска этих минералов значительно варьирует: от бесцветной или очень бледной зеленовато-сероватой через зеленовато-желтоватую, желтовато-зеленую, интенсивную зеленую, сине-зеленую и зеленовато-синюю до яркой насыщенно-синей (в точности как у лазурита лучших поделочных сортов) и темно-синей (рис. 1a, 2a, 3a). Густой синий или яркий зеленый разных оттенков цвет имеют только зерна, находящиеся в приповерхностных частях обожженных обломков породы (рис. 2a, 3a; зерен других окрасок близко к поверхности этих обломков мало), к внутренним же их частям окраска минералов



Рис. 1. Агрегат зонально окрашенных зерен минералов ряда содалит — сапожниковит (С) с нефелином (Н): образец ИП Сейд-4925, подвергшийся обжигу в костре. Полированный срез: (а) — фотография при обычном освещении, (б) — изображение в отраженных электронах под сканирующим электронным микроскопом. Ширина образца 2 мм.

Fig. 1. Aggregate of zonally coloured grains of sodalite-sapozhnikovite series minerals (C) with nepheline (H): sample $\Pi\Pi$ Сейд-4925 after heating in bonfire. Polished section: (a) — photograph under conventional light, (6) — SEM image, BSE mode. Sample width: 2 mm.



Рис. 2. Обогащенный густоокрашенными синими и сине-зелеными (в результате обжига в костре) зернами минералов ряда содалит — сапожниковит (С) участок фельдшпатоидного сиенита с эгирином (Эг) и минералом группы эвдиалита (Эв): обр. ИП Сейд-4925. Полированный срез: (а) — фотография при обычном освещении, (б) — изображение в отраженных электронах под сканирующим электронным микроскопом. Ширина образца 3 мм.

Fig. 2. Feldspathoid syenite after after heating in bonfire: a fragment enriched by sodalite-sapozhnikovite series minerals (C) — dark blue and green grains; with aegirine (Эг) and eudialyte-group mineral (Эв): sample $\Pi\Pi$ Сейд-4925. Polished section: (a) — photograph under conventional light, (6) — SEM image, BSE mode. Sample width: 3 mm.



Рис. 3. Агрегат густо-синих зерен минералов ряда содалит — сапожниковит (С) с эгирином (Эг): образец ИП Сейд-4925, подвергшийся обжигу в костре. Полированный срез: (а) — фотография при обычном освещении, (б) — изображение в отраженных электронах под сканирующим электронным микроскопом. Ширина образца 1.6 мм.

Fig. 3. Aggregate of dark blue grains of sodalite-sapozhnikovite series minerals (C) with aegirine (\Im r): sample after heating in bonfire: sample ИΠ Сейд-4925. Polished section: (a) — photograph under conventional light, (6) — SEM image, BSE mode. Sample width: 1.6 mm.

группы содалита постепенно ослабевает, а синие и сколь-либо яркие зеленые тона в ней полностью исчезают. Для относительно крупных зерен на глубине до 1 см от поверхности обломков породы характерна концентрическая цветовая зональность: от их почти бесцветных ядер к периферии окраска усиливается и закономерно меняется: сначала появляются желтоватые тона, потом доминирующими становятся зеленые и, наконец, синие (рис. 1a, 2a). Бесцветные и бледноокрашенные (сероватые,



Рис. 4. Яркая голубая кайма вокруг коричневого сростка зерен высокоториевого стенструпина-(Се), вросшего в бесцветный зернистый агрегат фельдшпатоида, отвечающего по составу середине ряда содалит — сапожниковит (обр. ИП Кар-7671/7734). Желтый минерал — казаковит, красноватокоричневатый — член группы эвдиалита. Ширина поля снимка 2 мм.

Fig. 4. Bright blue rim around brown Th-rich steenstrupine-(Ce) embedded in colourless granular aggregate of feldspathoid chemically corresponding to the middle part of the sodalite-sapozhnikovite series (sample $\Pi\Pi$ Kap-7671/7734). Yellow and reddish-brownish minerals are kazakovite and eudialyte, respectively. FOV width is 2 mm.

желтоватые, светло-зеленые) разности обладают характерной для содалита и сапожниковита оранжевой люминесценцией в ультрафиолетовом (УФ) излучении, очень яркой в длинноволновом диапазоне ($\lambda = 330$ нм) и более слабой в коротковолновом (245 нм), тогда как густоокрашенные — зеленые и синие — не люминесцируют.

Минералы ряда содалит — сапожниковит с сопоставимыми содержаниями Cl и S обнаружены одним из авторов настоящей статьи (И.В.П.) в ультраагпаитовой пегматоидной жильной породе, вскрытой в 2022 г. подземной выработкой на восточном фланге лопаритового рудника Карнасурт. Это проявление находится на приблизительно стометровой глубине под северо-восточным склоном горы Карнасурт, на расстоянии около километра от участка, где на поверхности, в отвалах Малиньитового карьера того же рудника был ранее собран материал, на котором впервые описан сапожниковит (Chukanov et al., 2022а,б). Оба этих проявления минералов ряда содалит — сапожниковит — как находящееся на поверхности, так и вскрытое на глубине — пространственно и, очевидно, генетически приурочены к большому, размером в несколько сот метров, телу науяитов, с которым также связаны крупные дифференцированные ультраагпаитовые пегматиты, включая Гакманитовый шток (Семенов, 1972; Пеков, 2001). Шахтными выработками здесь вскрыты науяиты, участками переходящие в тавиты, которые вмещают пегматоидные жильные тела мощностью до 1 м (протяженность жил установить не удалось), состоящие преимущественно из микроклина, промежуточных по составу между содалитом и сапожниковитом фельдшпатоидов, нефелина и эгирина. В существенных, участками породообразующих количествах в этой пегматоидной породе присутствуют минералы группы эвдиалита, таунэндит, ломоносовит и виллиомит, а в акцессорных — казаковит, фосинаит-(Се), нордит-(Се), стенструпин-(Се), шизолит, сфалерит, молибденит, бартонит и Rb-содержащий расвумит. Данный объект охарактеризован в работе (Пеков и др., 2023), здесь же отметим, что в отличие от проявления на дневной поверхности, откуда впервые описан сапожниковит (Chukanov et al., 2022а), эта вскрытая подземной выработкой ультраагпаитовая порода совершенно свежая, без признаков выветривания или низкотемпературного гидротермального изменения: в ней присутствуют первичные ультращелочные силикаты и сульфиды. Среди них наиболее яркими индикаторами «свежести» ультраагпаитового парагенезиса можно считать таунэндит, казаковит, расвумит и виллиомит; показательно также присутствие ломоносовита и фосинаита-(Ce).

Содержание фельдшпатоидов ряда содалит — сапожниковит в данной породе составляет в разных участках от 20 до 50 об. %. Эти минералы образуют прозрачные или полупрозрачные бесцветные и бледно-сероватые интенсивно люминесцирующие оранжевым светом в УФ-лучах зерна размером от 1 мм до 1 см, обычно имеющие изометричную форму. На контакте с обособлениями высокоториевой (10–15 мас. % ThO₂) разновидности стенструпина-(Ce) минерал ряда содалит — сапожниковит приобретает яркую голубую окраску. Толщина таких голубых кайм вокруг коричневых зерен стенструпина (рис. 4) составляет около 0.1 мм, и с окружающим их бесцветным содалитом/сапожниковитом они имеют достаточно резкую границу. Из-за тонкости голубой каймы не удалось понять, люминесцирует ли ее вещество в УФ-свете.

В качестве образцов сравнения в настоящей работе использованы исследованные нами ранее (Chukanov et al., 2022a,б) голотипный сапожниковит, нозеан из нозеанового санидинита (Айфель, Германия), не содержащий серы содалит (Вишневые горы, Ю. Урал) и лазурит из месторождения Сар-и Санг (Афганистан). Также изучен методами электронно-зондового микроанализа и КР-спектроскопии типичный содалит из науяита и науяит-пегматита массива Илимаусак (Ю. Гренландия).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование химического состава минералов проводилось методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol IT-500, оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments). Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 0.7 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5 × 5 мкм для минимизации эффекта миграции химических элементов под действием электронного пучка. Как стандарты использовались следующие природные (Jarosewich et al., 1980) и синтетические вещества: Na, Cl — NaCl, К — калиевый полевой шпат (NMNH 143966), Ca, Al анортит (NMNH 137041), Fe — металлическое железо, Si — диопсид, S — FeS₂, O плагиоклаз (NMNH 115900). Корректность количественного определения кислорода контролировалась по внутреннему стандарту — кварцу, который помещался в те же полированные эпоксидные препараты, что и изучаемые фельдшпатоиды. Концентрации остальных элементов с атомными номерами выше, чем у азота, оказались ниже пределов обнаружения. Содержание воды не определялось; судя по данным ИК— и КР-спектроскопии (см. ниже) и по суммам электронно-зондовых анализов (табл. 2), оно в изученных образцах (кроме нозеана) мало. В табл. 2 содержания компонентов в массовых процентах для каждого анализа приведены в двух видах: (1) в элементах с измеренным содержанием кислорода и (2) в оксидах (кроме Cl и S) с вычисленным содержанием кислорода. При расчете эмпирических формул использованы данные (1), т.е. формульные коэффициенты для всех компонентов, включая О, базируются на их измеренных содержаниях; по этой причине (а также потому, что в изученных образцах могут в небольшом количестве присутствовать не определяемые электронно-зондовым методом компоненты) суммарные величины положительного **Таблица 2.** Химический состав минералов ряда содалит — сапожниковит (1–25) и нозеана (26–27) из Ловозерского массива

№ образца		ИП Сейд-4925							
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ma	ас. %: дан	ные в эл	ементах,	с измере	нным со	держани	ем кисло	рода	
Na	18.38	18.41	18.30	18.32	17.94	17.52	18.11	18.41	17.50
K	0.24	0.17	0.17	0.32	0.32	-	0.63	0.16	0.52
Al	16.82	16.99	16.88	16.77	16.90	17.20	16.80	16.97	16.95
Fe	0.18	—	—	0.19	0.17	0.29	_	—	—
Si	17.41	17.39	17.53	17.39	17.58	17.61	17.39	17.44	17.52
S	0.98	1.21	1.64	1.94	2.24	2.80	2.93	3.13	3.50
Cl	6.30	6.05	5.56	5.11	4.79	4.44	4.06	3.90	3.37
О _{изм}	40.33	40.14	40.63	40.40	40.53	40.67	40.37	40.43	40.64
Сумма	100.64	100.36	100.71	100.44	100.47	100.53	100.29	100.44	100.00
мас. %: да	нные, пе	ресчитан	ные на о	ксиды, с	вычисле	нным сод	цержание	м кислор	ода
Na ₂ O	24.78	24.82	24.67	24.70	24.18	23.62	24.41	24.82	23.59
K ₂ O	0.29	0.20	0.20	0.39	0.39	-	0.76	0.19	0.63
Al_2O_3	31.78	32.10	31.90	31.69	31.93	32.50	31.74	32.07	32.03
Fe ₂ O ₃	0.26	-	_	0.27	0.24	0.41	_	_	_
SiO ₂	37.25	37.20	37.50	37.20	37.61	37.67	37.20	37.31	37.48
S	0.98	1.21	1.64	1.94	2.24	2.80	2.93	3.13	3.50
Cl	6.30	6.05	5.56	5.11	4.79	4.44	4.06	3.90	3.37
$-0=(S,Cl)_{2}^{*}$	1.67	1.67	1.66	1.64	1.64	1.70	1.65	1.66	1.63
Сумма	99.97	99.91	101.47	99.66	99.74	99.74	99.45	99.76	98.97
фој	рмульные	е коэффи	щиенты, атомов	рассчита на форм	анные на улу (а.ф.	сумму Si)	+ Al + F	e = 12	
Na	7.70	7.69	7.64	7.69	7.46	7.20	7.61	7.69	7.30

Table 2. Chemical composition of sodalite-sapozhnikovite series minerals (1-25) and nosean (26-27) from the Lovozero complex

формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму Si + Al + Fe = 12 атомов на формулу (а.ф.)									
Na	7.70	7.69	7.64	7.69	7.46	7.20	7.61	7.69	7.30
К	0.06	0.04	0.04	0.08	0.08	-	0.16	0.04	0.13
Al	6.00	6.05	6.01	5.99	5.99	6.02	6.02	6.04	6.02
Fe	0.03	—	—	0.03	0.03	0.05	_	_	—
Si	5.97	5.95	5.99	5.97	5.98	5.93	5.98	5.96	5.98
S	0.29	0.36	0.49	0.58	0.67	0.83	0.88	0.94	1.05
Cl	1.71	1.64	1.51	1.39	1.29	1.18	1.11	1.06	0.91
О _{изм}	24.27	24.11	24.38	24.35	24.21	24.02	24.38	24.26	24.34
S + Cl	2.00	2.00	2.00	1.97	1.96	2.01	1.99	2.00	1.96

№ образца	ИП Сейд-4925							ИП Кар- 7734	ИП Кар- 7671
№ анализа	10	11	12	13	14	15	16	17	18
M	мас. %: данные в элементах, с измеренным содержанием кислорода								
Na	17.41	17.75	17.69	16.72	18.06	17.92	17.29	18.03	18.73
K	0.50	0.65	0.96	0.81	0.48	0.69	0.46	0.03	0.12
Al	17.01	16.88	16.84	16.88	16.80	16.84	16.75	16.31	16.66
Fe	_	_	_	_	_	0.17	-	0.22	_
Si	17.56	17.52	17.42	17.42	17.33	17.41	17.52	16.90	17.35
S	3.94	4.27	4.71	5.09	5.44	5.52	5.64	3.32	3.20
Cl	2.85	2.38	2.17	1.63	1.17	0.99	0.90	3.24	3.26
О _{изм}	40.72	40.31	40.38	40.53	39.88	40.24	40.30	39.12	39.90
Сумма	99.99	99.76	100.17	99.08	99.16	99.78	98.86	97.17	99.22
мас. %: да	нные, пе	ресчитан	ные на о	ксиды, с	вычисле	нным сод	ержание	м кислор	ода
Na ₂ O	23.47	23.93	23.85	22.54	24.34	24.16	23.31	25.19	25.25
K ₂ O	0.60	0.78	1.16	0.98	0.58	0.83	0.55	0.04	0.14
Al ₂ O ₃	32.14	31.90	31.82	31.90	31.74	31.82	31.65	31.15	31.46
Fe ₂ O ₃	_	_	_	_	_	0.24	_	0.32	_
SiO ₂	37.57	37.48	37.27	37.27	37.08	37.25	37.48	36.02	37.10
S	3.94	4.27	4.71	5.09	5.44	5.52	5.64	3.32	3.20
Cl	2.85	2.38	2.17	1.63	1.17	0.99	0.90	3.24	3.26
$-O=(S,Cl)_{2}^{*}$	1.63	1.60	1.66	1.64	1.62	1.60	1.61	1.56	1.54
Сумма	98.94	99.14	99.32	97.77	98.73	99.21	97.92	97.72	98.87
формульные	коэффиі	циенты, р	ассчитан	ные на с (а.ф.)	сумму Si -	+ Al + Fe	= 12 атол	мов на фо	ормулу
Na	7.24	7.42	7.42	7.01	7.60	7.50	7.25	8.03	7.92
K	0.12	0.16	0.24	0.20	0.12	0.17	0.11	0.01	0.03
Al	6.02	6.01	6.02	6.03	6.03	6.01	5.99	6.04	6.00
Fe	_	_	_	_	_	0.03	_	0.04	_
Si	5.98	5.99	5.98	5.97	5.97	5.96	6.01	5.92	6.00
S	1.17	1.28	1.42	1.53	1.64	1.66	1.70	1.02	0.97
Cl	0.77	0.64	0.59	0.44	0.32	0.27	0.24	0.90	0.89
О _{изм}	24.32	24.20	24.34	24.40	24.13	24.12	24.28	24.16	24.25
S + Cl	1.94	1.92	2.01	1.97	1.96	1.93	1.94	1.92	1.86

Таблица 2 (продолжение)

№ образца	ИП 8453	ИП 9070	ММФ M16444	ИП 0246	ИП 8429	ИП 8429a	ИП 14125	ММФ 69944	ММФ ST2907	
№ анализа	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
М	мас. %: данные в элементах, с измеренным содержанием кислорода									
Na	18.21	18.37	18.12	18.29	18.17	18.19	18.53	15.88	15.89	
K	0.04	0.02	_	0.10	0.02	0.02	0.02	0.05	0.15	
Ca	_	0.01	_	_	-	_	_	0.30	0.17	
Al	16.75	16.75	16.63	16.80	16.76	16.73	16.97	14.46	15.09	
Fe	0.03	0.08	—	0.03	0.16	0.08	0.05	0.34	0.17	
Si	17.12	17.21	17.02	17.20	17.12	17.32	17.49	16.66	16.68	
S	0.04	0.35	0.56	0.65	2.18	2.48	4.06	3.45	2.73	
Cl	7.50	7.07	6.65	6.50	4.71	4.56	2.67	0.46	0.18	
О _{изм}	39.53	39.57	39.19	40.07	39.74	40.18	40.67	45.73	47.12	
Сумма	99.22	99.43	98.17	99.64	98.86	99.56	100.46	97.33	98.18	
мас. %: да	инные, пе	ересчитан	ные на о	ксиды, с	вычисле	нным со	цержание	м кислор	ода	
Na ₂ O	24.74	24.97	24.64	24.80	24.64	24.67	25.11	21.40	21.42	
K ₂ O	0.05	0.03	—	0.12	0.03	0.03	0.03	0.07	0.19	
CaO	-	0.01	—	-	-	_	_	0.42	0.24	
Al ₂ O ₃	31.71	31.70	31.48	31.78	31.70	31.65	32.10	27.19	28.28	
Fe ₂ O ₃	0.05	0.12	—	0.04	0.23	0.12	0.07	0.49	0.24	
SiO ₂	36.57	36.75	36.36	36.75	36.58	37.00	37.39	35.71	35.81	
S**	0.04	0.35	0.56	0.65	2.18	2.48	4.06	8.65 SO ₃	6.87 SO ₃	
Cl	7.50	7.07	6.65	6.50	4.71	4.56	2.67	0.46	0.18	
$-O=(S,Cl)_2^*$	1.70	1.68	1.64	1.62	1.61	1.65	1.62	0.10 – O=Cl ₂	0.04 – O=Cl ₂	
Сумма	98.96	99.32	98.05	99.02	98.46	98.86	99.81	94.29	93.19	
фо	рмульны	е коэфф	ициенты, атомов	рассчита на форм	анные на 1улу (а.ф.	сумму Si)	i + Al + F	e = 12		
Na	7.72	7.77	7.74	7.73	7.69	7.67	7.72	7.30	7.17	
К	0.01	0.00	_	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	
Ca	_	0.00	_	_	_	_	_	0.08	0.05	
Al	6.05	6.03	6.05	6.05	6.04	6.01	6.02	5.66	5.81	
Fe	0.00	0.01	_	0.00	0.03	0.01	0.01	0.07	0.03	
Si	5.95	5.96	5.95	5.95	5.93	5.98	5.97	6.27	6.16	

Таблица 2 (окончание)

ПЕКОВ и др.

№ образца	ИП 8453	ИП 9070	ММФ M16444	ИП 0246	ИП 8429	ИП 8429a	ИП 14125	ММФ 69944	ММФ ST2907
№ анализа	19	20	21	22	23	24	25	26	27
S	0.01	0.11	0.17	0.20	0.66	0.75	1.21	1.13	0.88
Cl	2.06	1.94	1.84	1.78	1.29	1.25	0.72	0.14	0.06
О _{изм}	24.08	24.05	24.05	24.33	24.17	24.35	24.35	30.21	30.55
S+Cl	2.07	2.05	2.01	1.98	1.95	2.00	1.93	1.27	0.94

Примечание. Анализы 1–8 и 19–24 отвечают минеральному виду содалиту, 9–18 и 25 — сапожниковиту. Анализы 1–16, выполненные для обр. ИП Сейд-4925, расположены в порядке увеличения отношения S : Cl, как и анализы 19–25. Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения.

*Величина поправки $-O=(S,Cl)_2$ для минералов ряда содалит — сапожниковит (ан. 1–25) вычислена в части серы формально, исходя из допущения, что бескислородный серосодержащий анион имеет заряд -1, т.е. в нем преобладает HS⁻; для нозеана (ан. 26–27), в котором сера находится в сульфатной форме, эта поправка вычислена как $-O=Cl_2$.

Для нозеана (ан. 26–27) вся сера принята в качестве сульфатной, и в строке S дано количество SO,.

и отрицательного зарядов компонентов в формулах, приведенных в табл. 2, немного расходятся.

Параметры элементарных ячеек определены на монокристаллах с помощью рентгеновского дифрактометра XCaliburS CCD (Мо $K\alpha$ -излучение).

КР-спектроскопическое изучение образцов проведено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 («Спектр-М», Россия) на кафедре минералогии МГУ им. М.В. Ломоносова. Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр/мм, спектральное разрешение — 6 см⁻¹. Спектры были получены в геометрии обратного рассеяния в интервале от 100 до 4000 см⁻¹ на неориентированных образцах. В зависимости от формы и качества поверхности и индивидуальных свойств исследованных образцов для получения информативных спектров условия съемки подбирались конкретно для каждого образца: мощность излучения на выходе лазерного источника варьировалась от 5 до 25 мВт, диаметр фокального пятна на поверхности различных образцов имел размеры 10–40 мкм при увеличении 10′ и 5–15 мкм при увеличении 40′. Накопление сигнала осуществлялось в интервале от 1 до 3 с при усреднении по 10–200 экспозициям. Калибровка прибора проводилась по линии кристаллического кремния при 520 см⁻¹.

Инфракрасные (ИК) спектры образцов минералов группы содалита, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с КВг, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360-3800 см⁻¹ при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Спектры поглощения термически преобразованных образцов измерялись в УФ, видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах на отдельных зернах толщиной 0.7 мм с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались с помощью радиоспектрометра Х-диапазона РЭ-1306.

Прогрев голотипного сапожниковита осуществлялся в муфельной печи на воздухе. Прогревы производились ступенчато, с шагом в 100 °C, при температурах от 500 до 800 °C. Время выдержки при каждой температуре составляло 30 минут. Облучение голотипного сапожниковита проводилось с помощью рентгеновской трубки с Pd-анодом при напряжении 25 кВ и токе 40 мА. Время облучения составило один час, что эквивалентно поглощенной дозе порядка 10⁴ Гр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав

Химический состав изученных в настоящей работе ловозерских фельдшпатоидов представительно отражен в табл. 2. В эту выборку вошли 27 из более чем сотни полученных нами точечных анализов, тогда как приведенная на рис. 5 диаграмма, показывающая соотношение в этих минералах хлора и серы, построена уже по данным всей совокупности анализов. На нее также нанесены результаты выполненных нами ранее (Chukanov et al., 2022а,б) анализов минералов ряда содалит—сапожниковит с северного склона г. Карнасурт.

Минералы ряда содалит—сапожниковит характеризуются устойчивым стехиометричным составом каркаса: атомное отношение Al : Si близко к 1 : 1, примесь железа незначительна — не более $0.05 a.\phi$. Fe (ан. 1–25 в табл. 2). Нозеан, в отличие от них, демонстрирует ощутимое преобладание Si над Al и в целом несколько более высокое содержание Fe (ан. 26–27 в табл. 2).

Среди внекаркасных катионов в минералах ряда содалит—сапожниковит резко преобладает натрий, а из катионов-примесей электронно-зондовым методом фиксируется по сути только калий, концентрация которого не поднимается выше 0.3 а.ф. Надо отметить, что содержание натрия в образцах с западного берега Сейдозера (ан. 1–16 в табл. 2), как и в образцах из Малиньитового карьера на северном склоне г. Карнасурт (Chukanov et al., 2022a,б), устойчиво отклоняется в меньшую сторону от идеального значения, равного 8 а.ф. для суммы Na + K: оно находится в интервале 7.0–7.7 а.ф. Na. Это можно было бы попытаться объяснить миграцией Na под электронным зондом при анализе столь высоконатриевых минералов, однако из табл. 2 (ан. 17–18) видно, что фельдшпатоид в свежей ультраагпаитовой породе с глубоких шахтных горизонтов содержит ощутимо больше натрия (7.9–8.0 а.ф.) по сравнению с образцами, взятыми с поверхности. Вероятно, потеря некоторой части Na минералами группы содалита, обладающими микропористой структурой, происходит при выветривании, а для побывавших в костре образцов дополнительным фактором, способствовавшим этому, мог стать обжиг. Судя по тому, что концентрация натрия в изученных минералах никак не коррелирует с общим содержанием и соотношениями внекаркасных анионов (табл. 2), можно предположить, что компенсация возникающего при потере части Na⁺ дефицита положительного заряда происходит за счет нахождения части серы в составе анион-радикала S, ·-, который проявляется в КР-спектре в виде слабой полосы при 600 ± 5 см⁻¹ и характерной люминесценции, а также в виде сигнала в спектре ЭПР. В некоторых образцах, как показывают данные КР-спектроскопии, частичная компенсация дефицита положительного заряда может происходить за счет присутствия небольшого количества Н⁺ и/или H₂O⁺ (см. ниже).

Главной варьирующей величиной в этих минералах является отношение Cl : S. Полученные нами новые данные позволили существенно расширить представления о пределах изоморфных замещений в части внекаркасных анионов в природном ряду содалит—сапожниковит. Если ранее нами были для него эмпирически зафиксированы пределы $Cl_{1.11}(HS)_{0.84} - (HS)_{1.57}Cl_{0.38}$ (Chukanov et al., 2022б), то изучение новых образцов позволило расширить ряд в обе стороны: теперь он простирается от практически бессерного содалита до сапожниковита с составом внекаркасных анионов (HS)_{1.70}Cl_{0.24} (ан. 1–25 в табл. 2; рис. 5), или, в пересчете на мол. %, (HS)₈₈Cl₁₂. Образцы минерала из жильной пегматоидной породы, вскрытой подземным рудником

Карнасурт, почти точно отвечают середине этого ряда (ан. 17–18 в табл. 2; рис. 5). Какой-либо закономерной связи между величиной отношения CI: S и цветом фельдшпатоида не наблюдается, в т.ч. в обожженных в костре образцах.

Содержание примесной серы в наших образцах из Илимаусака (верховья фьорда Кангердлуарсук) мало: 0.06–0.07 мас. % S в содалите из науяита и 0.2 мас. % S — из науяит-пегматита.

Суммарное количество хлора и серы во всех анализах изученных нами минералов ряда содалит — сапожниковит достаточно близко к 2 а.ф.: оно не опускается ниже 1.85 а.ф. (см. табл. 2 и данные в статье (Chukanov et al., 20226)). Это указывает на то, что S-содержащий анион одновалентен (что хорошо видно и по наклону линии, вдоль которой располагаются точки на диаграмме, приведенной на рис. 5), а роль других химических компонентов в позиции внекаркасного аниона (в первую очередь речь могла бы идти о H— и C-содержащих группах) мала. Густота точек на диаграм-



Рис. 5. Соотношение хлора и серы (в а.ф. — атомах на формулу, рассчитанную на Si + Al + Fe = 12) в минералах ряда содалит — сапожниковит из разных проявлений в Ловозерском массиве: 1–2 — Малиньитовый карьер на северном склоне г. Карнасурт [1 — голотип сапожниковита (Chukanov et al., 2022a); 2 — другие образцы (Chukanov et al., 2022b)]; 3 — западный берег оз. Сейдозеро (обр. ИП Сейд-4925); 4–5 и 7–8 — подземный рудник Карнасурт (4 — ИП Кар-7734, 5 — ИП Кар-7671, 7 — ИП 8453, 8 — ИП 8429 и 8429а); 6 — пегматит Гакманитовый шток, г. Карнасурт (ИП 0246); 9–10 — г. Аллуайв (9 — ИП 9070, 10 — ИП 14125); 11 — цирк г. Сенгисчорр (ММФ М16444).

Fig. 5. The atomic CI:S ratio (for the formulae calculated based on Si+Al+Fe = 12 apfu) in sodalite-sapozhnikovite series minerals from different occurrences in the Lovozero complex: 1-2 – Malignite open pit at the northern slope of Mt. Karnasurt [1 – holotype sapozhnikovite (Chukanov et al., 2022a); 2 – other samples (Chukanov et al., 20226)]; 3 – western coast of the Seidozero lake; 4-5 and 7-8 – Karnasurt underground mine; 6 – Hackmanite Stock pegmatite, Mt. Karnasurt; 9-10 – Mt. Alluaiv; 11 – Sengischorr Cirque.

ме Cl : S (рис. 5) и существование синтетического бесхлорного (хотя и с некоторым дефицитом серы) аналога сапожниковита (Chukanov et al., 2022в) говорят за то, что изоморфный ряд содалит $Na_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2 -$ сапожниковит $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(HS)_2$ скорее всего является полным.

Ловозерский породообразующий нозеан (ан. 26-27 в табл. 2) заметно отличается по составу внекаркасных компонентов от минералов ряда содалит — сапожниковит. В нем ощутима примесь Са (до 0.08 а.ф.), но главные отличия заключаются в составе дополнительных анионов и содержании воды. Суммарное количество S и Cl в нозеане близко не к 2, а к 1 а.ф., что неудивительно в силу зарядовых ограничений: в отличие от содалита и сапожниковита, содержащих только (или главным образом) одновалентные анионы Cl⁻ и HS⁻, у нозеана резко преобладает двухвалентный сульфатный анион SO₄²⁻. Нозеан, кроме того, значительно беднее хлором (< 0.15 а.ф. Cl), чем все изученные образцы минералов ряда содалит — сапожниковит, и содержит, судя по данным ИК— и КР-спектроскопии, ощутимое количество молекул H₂O.

Важный вопрос, требующий четкого разрешения в нашем случае (и особенно существенный для обожженных на воздухе образцов с западного берега Сейдозера) — это доказательство отсутствия или незначительной роли окисленных, кислородсодержащих форм серы (SO₄²⁻, SO₂²⁻ и др.) в изучаемых минералах группы содалита. Основные доказательства здесь базируются на спектроскопических данных (см. ниже), однако и результаты электронно-зондового исследования полезны и наглядны. Речь идет о прямом определении содержания кислорода. Понимая, что точность электронно-зондового метода для кислорода ниже относительно более тяжелых элементов, мы тем не менее можем сделать определенные надежные выводы из этих данных. Полученные для кислорода результаты дают цифры в узком диапазоне 24.02-24.55 а.ф. О (ан. 1–25 в табл. 2), что достаточно близко к идеальному для минералов с бескислородными S-содержащими группами значению 24 а.ф. Нетрудно рассчитать, что если бы сера находилась в основном в виде сульфитных или тем более сульфатных групп, то атомное количество кислорода, связанного с ней, превышало бы ее количество соответственно в 3 или 4 раза, т.е. для образцов с S > 1 а.ф. мы определенно наблюдали бы не менее 27 а.ф. О. Отметим также, что: (1) измеренное содержание кислорода в наших анализах не возрастает закономерно с увеличением отношения S: Cl; (2) суммы анализов с измеренным содержанием кислорода стабильно близки к 100 мас. % (ан. 1-25 в табл. 2). Все это говорит о том, что подавляющая часть серы в изученных минералах находится в бескислородной форме. Небольшое (до 0.55 а.ф.) превышение содержания измеренного кислорода над идеальным значением 24 а.ф. может объясняться, помимо аналитической погрешности, присутствием некоторого количества ОН- и/или молекулярной воды, как это было установлено для голотипного сапожниковита (Chukanov et al., 2022a), а также тем, что незначительная часть серы все же находится в составе сульфатных групп (см. ниже).

Весьма показательны в этом отношении результаты определения кислорода в нозеане (ан. 26–27 в табл. 2), образцы которого находились в тех же препаратах и анализировались в аналогичных условиях. Измеренное содержание кислорода в нем намного выше (30.2–30.6 а.ф.) по сравнению с минералами ряда содалит — сапожниковит, что четко говорит вкупе со спектроскопическими данными о нахождении серы в сульфатной форме, а также о присутствии воды.

РАЗМЕРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Данные о размерах (параметр *a* и объем) кубических элементарных ячеек для изученных образцов приведены в табл. 3. Хорошо видно, что образцы разбиваются на две группы. К первой группе относятся те, у которых величина параметра *a* колеблется в пределах 8.88–8.95 Å, тогда как у образцов второй группы $a \approx 9.07$ Å. Все «свежие», т.е. не подвергшиеся какому-либо воздействию (термическому, радиационному) образцы минералов ряда содалит—сапожниковит (№ 1, 2, 5, 7–9 в табл. 3), характеризуются величиной a = 8.88 - 8.925 Å, тогда как прогретые или облученные попадают в верхнюю часть диапазона первой группы (a = 8.93 - 8.95 Å: № 3 и 6 в табл. 3) или во вторую группу (a = 9.074 Å: № 4 в табл. 3). Среди «свежих» образцов минералов ряда содалит— сапожниковит минимальными размерами элементарной ячейки обладают самые бедные серой ($a \approx 8.89$ Å: № 7 и 8 в табл. 3), а у высокосернистого содалита и у сапожниковита ячейка немного увеличена (a = 8.905 - 8.925 Å: № 1, 2, 5 и 9 в табл. 3).

Прослеживается отчетливая корреляция между размерами элементарной ячейки и окраской минерала. Так, для обожженных в костре образцов усиление густоты цвета и рост в нем доли синей составляющей сопровождают ощутимое увеличение параметра ячейки *а* (8.91 → 8.95 → 9.07 Å для № 2 → 3 → 4 в табл. 3). Размеры элементарной ячейки голубого фельдшпатоида, окаймляющего Th-содержащий стенструпин в пегматоидной жиле, вскрытой подземной выработкой на г. Карнасурт, тоже увеличены (хотя и не настолько) по сравнению с бесцветным минералом практически такого же валового состава, находящимся на удалении от стенструпина: $a = 8.92 \rightarrow$ 8.93 Å для № 5 → 6 в табл. 3. Ниже показано, что синий цвет у обожженного в костре и голубой — у контактирующего со стенструпином фельдшпатоидов, как и относительно большие размеры их элементарных ячеек, связаны с присутствием более крупного по сравнению с HS⁻ анион-радикала S_3^{*-} . Группа S_3^{*-} имеет V-образную конфигурацию и две эквивалентные связи S–S длиной около 2.02 Å, угол между которыми составляет 114–116° при нахождении в газовой фазе (Steudel, Chivers, 2019). В продуктах изменения сапожниковита величина этого угла, согласно оценке Хоффманна по данным ЭПР, может лежать в интервале $112-114^{\circ}$ (см. Hoffmann et al., 2012; Chukanov et al., 2022a).

Ко второй группе, помимо густо-синего обожженного в костре минерала ряда содалит — сапожниковит, относится нозеан (a = 9.07 Å: № 10 в табл. 3). Такое значение параметра элементарной ячейки типично для нозеана в целом, ну а то, что оно существенно больше, чем у содалита и сапожниковита, связано с присутствием в нозеане в качестве главного внекаркасного аниона тетраэдрических групп SO₄²⁻, заметно более крупных по сравнению с Cl⁻ и HS⁻ (Минералы, 2003; Chukanov et al., 2022а,б).

Таблица 3. Параметр (*a*) и объем (*V*) кубической элементарной ячейки фельдшпатоидов ряда содалит—сапожниковит и продуктов их преобразований (1–9), а также нозеана (10) из Ловозерского массива

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
№ об- разца		И	П Сейд-49	25	ИП Кар- 7734	ИП Кар- 7671	ИП 8453	ИП 0246	ИП 8429	ММФ 69944
<i>a</i> , Å	8.9146(1)	8.908(4)	8.945(4)	9.074(10)	8.923(3)	8.929(2)	8.887(2)	8.888(3)	8.906(2)	9.070(3)
<i>V</i> , Å ³	708.45(2)	706.8(5)	715.7(4)	747(1)	710.4(4)	712.0(2)	702.0(3)	702.0(4)	706.5(3)	746.3(5)

Table 3. Parameter (a) and volume (V) of cubic unit cell of sodalite—sapozhnikovite series feldspathoids and products of their transformations (1-9) and nosean (10) from the Lovozero complex

Примечание. 1 — голотип сапожниковита, северный склон г. Карнасурт (Chukanov et al., 2022а), остальные — данные настоящей работы. В образце ИП Сейд-4925: 2 — прозрачный бледно-желтоватый кристалл с оранжевой люминесценцией, 3 — нелюминесцирующий прозрачный яркий зеленый кристалл, 4 — нелюминесцирующий слабо просвечивающий темно-синий кристалл.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектры минералов ряда содалит—сапожниковит, а также продуктов их обжига в костре (рис. 6; см. также: Chukanov et al., 2022a, б), отличаются от ИК-спектров сульфатсодержащих минералов группы содалита (нозеана, гаюина, лазурита и др.) отсутствием или низкой интенсивностью полос валентных и деформационных колебаний SO_4^{2-} в диапазонах 1129—1140 и 610—620 см⁻¹ соответственно. Другой особенностью ИК-спектров минералов ряда содалит — сапожниковит и продуктов их обжига (отличающей их от минералов группы содалита из лазуритоносных метасоматитов и эффузивных комплексов) является отсутствие в ИК-спектрах полосы антисимметричных валентных колебаний молекулы CO_2 (при 2341—2343 см⁻¹), что говорит о восстановительных условиях кристаллизации (см. ниже).

ИК-спектр зеленовато-желтого фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925 практически идентичен спектру голотипного сапожниковита. В частности, он содержит полосу валентных колебаний аниона HS[–] при 2556 см^{–1}, которая характеризуется очень низким коэффициентом экстинкции (Chukanov et al., 2022а) и имеет настолько малую интенсивность (менее 0.1% от интенсивности наиболее сильной полосы колебаний каркаса при ~980 см^{–1}), что на полной спектрограмме, приведенной в обычном



Рис. 6. ИК-спектры нозеана из нозеанового санидинита палеовулкана Лаахерского озера (Айфель, Германия) (1), густо-синего фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925, подвергшегося обжигу в костре (2), зеленовато-желтого фельдшпатоида из того же образца (3) и лазурита из месторождения Сар-и Санг (Афганистан) (4). На вставке — увеличенная область колебаний HS⁻ в спектре 3.

Fig. 6. IR spectra of (1) nosean from nosean sanidinite of the Laach Lake paleovolcano, Eifel, Germany, (2) deep blue feldspathoid from sample $\Pi\Pi$ Ce μ -4925 heated in bonfire, (3) greenish-yellow feldspathoid from the same sample, and (4) lazurite from the Sar'e Sang deposit, Afghanistan. The inset shows enhanced fragment of IR spectrum No. 3 in the range of HS⁻ vibrations.



Рис. 7. Нескорректированные по базовой линии КР-спектры сапожниковита (обр. ИП 14125) (1), желтозеленого фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925, подвергшегося обжигу в костре (2), и «классического» содалита-гакманита (обр. ИП 0246) (3). Штриховой линией показан спектр фотолюминесценции сапожниковита при возбуждении 405 нм в координатах, смещенных на волновое число, соответствующее длине волны 532 нм лазера, использованного для съемок КР-спектров.

Fig. 7. Uncorrected (in part of baseline) Raman spectra of (1) sapozhnikovite (sample ИП 14125), (2) yellowgreen feldspathoid from sample ИП Сейд-4925 heated in bonfire, and (3) «classic» sodalite-hackmanite (sample ИП 0246). The photoluminescence spectrum of sapozhnikovite is shown in Raman shift coordinates for Raman excitation laser 532 nm by dashed line.

масштабе, она просто не видна, а становится заметной лишь при большом увеличении (рис. 6).

В целом ИК-спектры менее чувствительны к содержанию различных бескислородных S-содержащих групп, чем КР-спектры, поэтому дальнейшая дискуссия о природе этих групп в минералах ряда содалит—сапожниковит и продуктах их радиационных и термических преобразований основана в основном на данных КР-, ЭПР— и оптической спектроскопии.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

При интерпретации КР-спектров изученных образцов (табл. 4) мы опирались на данные опубликованных ранее работ (Eckert, Steudel, 2003; Steudel, 2003; Wong, Steudel, 2003; Ling et al., 2011; Hettmann et al., 2012; Steudel, Chivers, 2019; Rejmak, 2020; Chukanov et al., 2020a, 6, 2022a-д; Sapozhnikov et al., 2021, 2023).

Сначала несколько замечаний о люминесценции. На рис. 7 приведены нескорректированные по базовой линии КР-спектры «классического» содалита-гакманита из Гакманитового штока (обр. ИП 0246), сапожниковита с г. Аллуайв (обр. ИП 14125)







Рис. 9. КР-спектры голотипного образца сапожниковита (1) и продуктов обжига в костре минерала ряда содалит — сапожниковит (обр. ИП Сейд-4925) — желто-зеленого (2) и синего (3). Для сравнения приведен спектр лазурита из месторождения Сар-и Санг, Афганистан (4).

Fig. 9. Raman spectra of (1) holotype sapozhnikovite, (2) yellow-green feldspathoid from sample ИП Сейд-4925 heated in bonfire, and (3) deep blue feldspathoid from the same sample. Raman spectrum of lazurite from Sar'e Sang, Afghanistan (4) is given for comparison.

и желто-зеленого фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925, подвергшегося обжигу в костре. В них проявляется отчетливая люминесценция в виде суперпозиции широких полос в диапазоне 1600-3700 см⁻¹, относящаяся к S₂⁻⁻ (Chukanov et al., 2020б, 2022б, в, 2023). Для наглядности на рис. 7 также приведен (штриховой линией) спектр фотолюминесценции, обусловленной S, - при возбуждении, близком к максимуму полосы поглощения S₂^{•-} (405 нм). Плечо в КР-спектрах в области 3100–3700 см⁻¹ связано с наличием колебательной структуры в спектрах фотолюминесценции, которая слабо проявляется при температурах выше 77 К. В КР-спектре гакманита наблюдается только плечо в области 3100-3700 см⁻¹, интенсивность которого существенно меньше, чем в спектре сапожниковита. Это может быть обусловлено тем, что исследуемый гакманит исходно имел сиреневую окраску, связанную с полосой поглощения в области 540 нм. Присутствие этой полосы приводит к поглощению свечения S₂^{•−} и искажению спектра люминесценции (Радомская и др., 2020). В спектрах зерен обожженного фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925, имеющих синюю окраску разной интенсивности, как и в спектрах синих минералов ряда лазурит-гаюин из лазуритоносных метасоматитов, люминесценция проявляется незначительно или вовсе не наблюдается.

КР-спектры на рис. 8—10 даны уже с коррекцией базовой линии с целью исключения вклада люминесценции.

Спектры минералов ряда содалит—сапожниковит различаются между собой преимущественно интенсивностью узкой полосы валентных колебаний аниона HS⁻ в области 2551–2554 см⁻¹ (рис. 8). Часто они содержат слабые широкие полосы O–H-валентных колебаний в диапазонах 3100–3200 и 3380–3420 см⁻¹, предположительно относящиеся к ионам оксония H₃O⁺ и молекулам воды соответственно, а также слабую полосу S₂⁻⁻ при 600 ± 5 см⁻¹. Остальные полосы в KP-спектрах этих минералов относятся к деформационным и валентным модам кластеров [(Cl,HS)Na₄]³⁺ (в интервалах 260–266 и 459–464 см⁻¹ соответственно) и к колебаниям AlSiO-каркаса. Спектр породообразующего гакманита из содалитового сиенита (обр. ММФ M16444) идентичен спектру гакманита из пегматита Гакманитовый шток (кривая 2 на рис. 8), а в спектры идентичны спектру бессерного содалита из Вишневых гор (кривая 3 на рис. 8).

На рис. 9 приведены КР-спектры голотипного сапожниковита и продуктов обжига в костре минералов ряда содалит—сапожниковит. В спектрах фельдшпатоидов из образца, подвергшегося обжигу, присутствует характерный набор полос, относящихся к основным (деформационным и валентным) модам, обертонам и комбинационным модам анион-радикала S₃^{•–} (см. табл. 4). Эти полосы аналогичны тем, что наблюдаются в спектре лазурита (Sapozhnikov et al., 2021), но смещены в область более высоких частот, особенно у желто-зеленой разности (спектр 2 на рис. 9), что может быть связано с нахождением группы S₃^{•–} в относительно стесненных условиях — в кубооктаэдрической полости у минералов ряда содалит—сапожниковит, имеющих меньший по сравнению с SO₄^{2–}-содержащими членами группы содалита параметр элементарной ячейки: *a* = 8.91–8.95 Å (табл. 3).

Слабая полоса при 600 ± 5 см⁻¹ в КР-спектрах сапожниковита относится к анион-радикалу $S_2^{,-}$, который выступает центром люминесценции, проявляющейся в виде широкой полосы около 3000 см⁻¹ (см. рис. 7), а также желтым хромофором (Chukanov et al., 20226,г,д). В КР-спектре желто-зеленого продукта обжига полоса $S_2^{,-}$ становится более сильной и смещается до 597 см⁻¹ (рис. 9), а максимум люминесценции сдвигается к более низким частотам (~2600 см⁻¹ – см. рис. 7). Очевидно, окраска этого образца связана с присутствием сразу двух хромофоров — синего $S_3^{,-}$ и желтого $S_2^{,-}$. Широкая и относительно интенсивная полоса с максимумом при 2231 см⁻¹ в

Рамановский сдвиг (см ⁻¹)	Отнесение полос
210–290w	Низкочастотные решеточные моды
219-223	<i>Транс</i> - S_4 или S_4^{2-} (деформационная мода)
254-265	S ₃ ^{•-} деформационная мода (v ₂)
262	Деформационные колебания S ₅ ²⁻
260-266	Деформационные колебания кластеров [ClNa ₄] и [(HS)Na ₄]
283–294w	Комбинация решеточных мод с участием Na ⁺ или деформационные колеба- ния молекулы S ₆
298	Деформационные колебания S ₄
327–332w	Смешанные валентно-деформационные колебания μc -S $_4$ (мода v_4)
380	Смешанные валентно-деформационные колебания μc -S $_4$ (мода ν_3)
409-417	Деформационные колебания алюмосиликатного каркаса
413-422	Валентные колебания S_5^{2-} (конформер 1, мода 1)
435	Валентные колебания S_5^{2-} (конформер 2, мода 1)
436-447	Деформационные колебания SO ₄ ^{2–} [мода $E(v_2)$] и/или деформационные колебания δ [O–Si(Al)–O]
454-466	Валентные колебания S_5^{2-} (мода 1)
459-464	Валентные колебания кластеров [ClNa ₄] и [(HS)Na ₄]
477-481	Валентные колебания молекулы S ₆ и/или смешанная мода v ₄ <i>транс</i> -S ₄ или <i>транс</i> -S ₄ ^{2–}
485	Валентные колебания AlF ₆
503	Деформационные колебания четырехчленных колец тетраэдров в алюмоси- ликатном каркасе
543-550s	S ₃ •– симметричная валентная мода (v_1) и/или валентные колебания AlF ₆
578–585sh	$\mathrm{S_3^{\bullet-}}$ антисимметричная валентная мода (v_3) и/или валентные колебания $\mathrm{S_2^{\bullet-}}$
604-607	Валентные колебания $S_2^{\bullet-}$
594-605	Валентные колебания кластера [(S ²⁻)Na ₄]
615-673	Трансляционная мода HF?
611	Обертон решеточной моды с участием Na ⁺
613-625	Деформационные колебания SO_4^{2-} [мода $F_2(v_4)$]
645	Симметричные валентные колебания μc -S $_4$ [мода А $_1(\nu_1)$]
649-652	Симметричные валентные колебания гош-S $_4$ [мода $A_1(v_1)$]
667–684w	Симметричные валентные колебания <i>транс</i> -S ₄ [мода $A_1(v_1)$]
732	Смешанные колебания алюмосиликатного каркаса
802-814	$S_{3}^{\bullet-}$ комбинационная мода ($v_{1} + v_{2}$)
975-990	Симметричные валентные колебания SO_4^{2-} [мода $A_1(v_1)$]

Таблица 4. Отнесение полос в KP-спектрах минералов групп содалита и канкринита Table 4. Assignment of bands in Raman spectra of sodalite- and cancrinite-group minerals

ПЕКОВ и др.

Рамановский сдвиг (см ⁻¹)	Отнесение полос
970–1071w	Валентные колебания алюмосиликатного каркаса
1058	CO ₃ ²⁻ симметричные валентные колебания
1074	Либрация HF?
1084-1098	Обертон S ₃ $(2 \times \nu_1)$
1135–1152w	Асимметричные валентные колебания SO ₄ ^{2–} [мода $F_2(v_3)$ mode] и/или обертон S ₂ ^{•–} (2 × v ₁)
1160—1166w	Обертон $S_2^{\bullet-} (2 \times v_1)$?
1271–1279w	СО ₂ резонанс Ферми
1335	Обертон антисимметричной валентной моды <i>цис</i> -S $_4$ (2 × v $_3$)
1340	Симметричные С–О-валентные колебания молекул СО ₂ , участвующих в сильных диполь-дипольных взаимодействиях с молекулами H ₂ O
1349-1350	H ⁺ трансляционная мода
1351-1363	$S_{3}^{\bullet-}$ комбинационная мода (2v ₁ + v ₂)
1381	CO ₂ резонанс Ферми
1442w	СО ₃ асимметричные валентные колебания
1632-1642	$S_3^{\bullet-}$ обертон (3 \times v ₁)
1894–1908w	$S_3^{\bullet-}$ комбинационная мода (3 × v ₂ + v ₁)
2168-2188	$S_3^{\bullet-}$ обертон (4 × v_1)
2420-2450w	${f S_3}^{ullet-}$ комбинационная мода (4 $ imes$ ν $_2$ + ν $_1$)
2553-2581	HS [–] валентные колебания
2691	<i>цис</i> -S ₄ антисимметричные валентные колебания (4 \times v ₃)
2712–2730w	$S_3^{\bullet-}$ обертон (5 × v_1)
2904	CH ₄ валентные колебания
2975w	$S_3^{\bullet-}$ комбинационная мода (5 $ imes$ v $_1$ + v $_2$)
3242-3257w	$S_3^{\bullet-}$ обертон (6 × v_1)
3100-3250	Н ₃ О ⁺ валентные колебания
3380-3600	Н ₂ О валентные колебания
3796	$S_3^{\bullet-}$ обертон (7 × ν_1)

КР-спектре этого образца может быть результатом суперпозиции комбинационной моды S_3^- и полосы колебаний иона H^+ , образующего прочные водородные связи. Широкие полосы в диапазоне 3000–3500 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям H_2O и/или H_3O^+ .

Протон (H⁺) в образце ИП Сейд-4925 мог образоваться в результате диссоциации гидросульфид-иона HS⁻ на H⁺ и S²⁻. Валентные колебания кластера [SNa₄]²⁺, замещающего кластер [(HS)Na₄]³⁺, могут давать вклад в полосу при 597 см⁻¹, однако

отсутствие полосы в области деформационных колебаний кластера [SNa₄]²⁺ (около 400 см⁻¹) говорит о том, что этот вклад незначителен. Относительно слабая полоса при 2555 см⁻¹ свидетельствует о том, что группы HS⁻ в желто-зеленом минерале частично сохранились.

КР-спектр густо-синего продукта обжига фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925 близок к спектру лазурита (рис. 9). Все полосы, наблюдающиеся в обоих спектрах (за исключением плеча при 586 см⁻¹ в спектре 3 на рис. 9, относящегося к S₂^{•-}), связаны с колебаниями S₃^{•-}. Эти полосы также смещены к высоким частотам по сравнению с аналогичными полосами у лазурита. Однако эти сдвиги в спектре густо-синего фельдшпатоида (спектр 3 на рис. 9) меньше, чем в случае желто-зеленой разности (спектр 2 на рис. 9), что может быть связано с заметно увеличенным параметром элементарной ячейки у густо-синих кристаллов ($a \approx 9.07$ Å) относительно желто-зеленых (a = 8.91-8.95 Å): табл. 3. Столь значительное увеличение размера ячейки, несомненно, связано с резким ростом концентрации групп S₃^{•-}, имеющих линейный размер даже больший, чем у тетраэдров SO₄.

На рис. 10 приведены КР-спектры бесцветного и голубого фельдшпатоидов ряда содалит—сапожниковит, ассоциирующих с высокоториевым стенструпином-(Се). КР-спектр бесцветного минерала (обр. ИП Кар-7734) соответствует сапожниковиту, тогда как спектр ярко-голубого минерала (обр. ИП Кар-7671), образующего кайму вокруг стенструпина (рис. 4), близок к спектру синего продукта обжига фельдшпато-ида из обр. ИП Сейд-4925 (спектр 3 на рис. 9).

Бо́льшая часть наблюдаемых в КР-спектре окружающей стенструпин голубой каймы (спектр 2 на рис. 10) полос относится к основным и комбинационным модам и обертонам анион-радикала $S_3^{\bullet-}$, а слабая полоса при 2553 см⁻¹ — к аниону HS⁻,



Рис. 10. КР-спектры бесцветного (обр. ИП Кар-7734) (1) и ярко-голубого (обр. ИП Кар-7671) (2) фельдшпатоидов из ассоциации с высокоториевым стенструпином-(Се), рудник Карнасурт. Fig. 10. Raman spectra of (1) colourless (sample ИП Кар-7734) and (2) bright blue (sample ИП Кар-7671) feldspathoids associated with Th-rich steenstrupine-(Ce), Karnasurt mine.



Рис. 11. Спектр оптического поглощения подвергшегося обжигу в костре промежуточного члена ряда содалит — сапожниковит (обр. ИП Сейд-4925), измеренный при комнатной температуре. Fig. 11. Optical absorption spectrum, measured at room temperature, of an intermediate member of the sodalite—sapozhnikovite series heated in bonfire (sample ИП Сейд-4925).

который здесь уже, в отличие от бесцветного минерала (спектр 1 на рис. 10), не контактирующего со стенструпином, остается только в виде небольшой примеси. Полосы [(HS,Cl)Na₄]³⁺ у голубого минерала более слабые, чем в КР-спектрах «нормальных» минералов ряда содалит — сапожниковит, а полоса $S_2^{\bullet-1}$ при 592 см⁻¹, напротив, более интенсивна и смещена в низкочастотную область по сравнению с аналогичной полосой у них. Последнее, как и в случае образцов, подвергшихся термическому воздействию, может быть связано с несколько увеличенным (по сравнению с исходным минералом ряда содалит—сапожниковит) параметром элементарной ячейки (№ 5 и 6 в табл. 3). Очевидно, по аналогичной причине полосы $S_3^{\bullet-}$ в этом спектре существенно смещены в высокочастотную область по сравнению с соответствующими полосами у лазурита, имеющего больший параметр элементарной ячейки. Отнесение узкого пика при 2252 см⁻¹ проблематично. Возможно, он отвечает валентным колебаниям молекул СО, рамановский сдвиг у которых для газовой фазы равен 2150 см⁻¹, но стерические затруднения в твердой фазе или донорно-акцепторные взаимодействия с анион-радикалами могли стать причиной сильного смещения этой полосы.

СПЕКТРОСКОПИЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ВИДИМОЙ, УФ— И БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТЯХ

В голотипном образце сапожниковита в спектре оптического поглощения наблюдалась широкая полоса с максимумом в области 375 нм, обусловленная присутствием анион-радикалов $S_2^{\bullet-}$ (Chukanov et al., 2022а). Именно с ними предположительно связана и желтоватая окраска этого образца, усиливающаяся при умеренном (500–600 °C) нагреве. После прогрева выше 700 °C или облучения рентгеновской трубкой образцы приобретают синюю окраску. В спектре оптического поглощения при этом появляется широкая полоса с максимумом в области 595 нм (рис. 11). Подобные полосы поглощения присутствуют в спектрах ряда голубых и синих минералов групп содалита и канкринита, содержащих группу $S_3^{\bullet-}$. Они имеют максимум при 593 нм в спектрах афганита и кианоксалита (Chukanov et al., 2022г), при 600 нм — лазурита, гаюина и нозеана (Chukanov et al., 2022в) и при 590 нм — баллираноита (Chukanov et al., 2023). Таким образом, при нагреве до температур около 700 °С и выше в сапожниковите происходит образование анион-радикалов $S_3^{\bullet-}$, являющихся сильным синим хромофором.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР

В спектре ЭПР голотипного образца сапожниковита наблюдалась широкая полоса (т.н. полоса А: Chukanov et al., 2022а). При рентгеновском облучении голотипного сапожниковита интенсивность этой полосы не изменяется, однако появляется слабый сигнал с g-фактором 2.044 (рис. 12, кривая 1 и вставка), который далее будет обозначаться как полоса Б.

В результате нагрева голотипного сапожниковита в муфельной печи при температурах выше 700 °С интенсивность полосы А в спектре ЭПР возрастает, и в этой полосе проявляется несколько компонент (с $g_1 = 2.25, g_2 = 2.1$ и $g_3 = 1.98$). Также растет интенсивность полосы Б с g-фактором 2.044 (рис. 12, кривая 2). При нагревании



Рис. 12. Спектры ЭПР голотипного сапожниковита, облученного рентгеновской трубкой (кривая 1), голотипного сапожниковита, прогретого до 700 °С в муфельной печи на воздухе (кривая 2), и синего фельдшпатоида из подвергшегося обжигу в костре образца ИП Сейд-4925 (кривая 3). Вертикальными штриховыми линиями показана область, где находится сигнал от анион-радикалов $S_2^{\bullet-}$, штрихпунктирной линией — сигнал от анион-радикалов $S_3^{\bullet-}$, пунктирной линией — сигнал от стандарта дифенилпикрилгидразила (узкая полоса).

Fig. 12. ESR spectra of holotype sapozhnikovite irradiated with an X-ray tube (curve 1), holotype sapozhnikovite heated to 700 °C in a muffle furnace in air (curve 2), and blue feldspathoid from sample $M\Pi$ Ceäд-4925 heated in bonfire (curve 3). The vertical dashed lines show the region where the signal from S₂^{•-} radical anions is located, the dashed line shows the signal from S₃^{•-} radical anions, and the dotted line shows the signal from the diphenylpicrylhydrazyl standard (narrow band).

выше 800 °С интенсивность ЭПР сигнала полосы А уменьшается, а интенсивность полосы Б продолжает увеличиваться (рис. 12, кривая 3).

На основании ранее проведенных исследований (Chukanov et al., 2022a, б, г) полоса А отнесена к анион-радикалам S_2^{*-} , а полоса Б — к анион-радикалам S_3^{*-} . Таким образом, группы S_3^{*-} образуются в минералах ряда содалит — сапожниковит как при прогреве до 700 °C и выше, так и при рентгеновском облучении, тогда как содержание групп S_2^{*-} возрастает при умеренном прогреве (500–600 °C) этих фельдшпатоидов, а затем при нагревании до температур выше 800 °C уменьшается.

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ СЕРЫ В МИНЕРАЛАХ РЯДА СОДАЛИТ—САПОЖНИКОВИТ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В рамках настоящей работы комплексно исследованы образцы минералов ряда содалит—сапожниковит, подвергшиеся воздействию как термическому — лабораторному (прогрев голотипного сапожниковита) и непреднамеренному антропогенному (обр. ИП Сейд-4925, обожженный в костре), так и радиационному — лабораторному (облучение голотипного сапожниковита с помощью рентгеновской трубки) и природному (обр. ИП Кар-7671, непосредственно контактировавший в течение многих миллионов лет с сильно радиоактивным минералом — богатым Th стенструпином).

Как показывают KP-спектры (рис. 9 и 10), концентрация аниона HS^{-} в минерале при нагревании или облучении снижается, и в итоге он исчезает, а сера переходит в полисульфидную форму — сначала S₂^{•-}, а затем S₃^{•-}, что подтверждается данными оптической спектроскопии (рис. 11) и спектроскопии ЭПР (рис. 12). Хорошим индикатором этих трансформаций служит цвет фельдшпатоида. Во всех случаях термическое или радиационное воздействие приводит в итоге к появлению синей или голубой окраски, порождаемой хромофором S₃⁻. При постепенном нагревании видно, что сначала появляется желтая окраска, вызванная хромофором S_2^{+} , а затем она постепенно уступает место синей: между «желтой» и «синей» стадиями наблюдается промежуточная «зеленая», когда одновременно присутствуют в ощутимых количествах S₂^{•-} и S₃^{•-}. Отметим, что факт возникновения при нагревании зеленой и синей «термоокраски» у ловозерского гакманита был впервые установлен более 80 лет назад (Воробьева, 1943). Окисления серы до S⁴⁺ или S⁶⁺ нами не зафиксировано ни в одном случае, даже при нагревании на воздухе, а происходит только полимеризация — переход от моносульфидной формы HS⁻ к полисульфидным группам S₂ и затем S₃, что сопровождается поэтапным увеличением параметра элементарной ячейки.

Отдельного внимания заслуживает изображенный на рис. 4 образец из подземного рудника Карнасурт. Он ярко демонстрирует ранее неизвестный в природе механизм радиационно-индуцированного преобразования одного минерала в другой: бесцветный сапожниковит приблизительного состава $Na_{8.0}[Al_{6.05}Fe_{0.05}Si_{5.9}O_{24}][(HS)_{1.}$ $_{0}Cl_{0.9}]$ (ан. 17 в табл. 2; спектр 1 на рис. 10) трансформируется в ярко-голубой минерал, где, судя по KP-спектру (спектр 2 на рис. 10) и учитывая содержание кислорода (ан. 18 в табл. 2), резко преобладающей формой серы становится S_{3}^{-} . Упрощенная (без учета малых компонентов) формула этого голубого минерала (обр. ИП Кар-7671) может быть записана как $Na_{8}[Al_{6}Si_{6}O_{24}][Cl,(S_{3})]$. В соответствии с общими правилами минералогической номенклатуры он должен рассматриваться как сильно обогащенная S_{3}^{-} разновидность содалита. По этому кристаллохимическому признаку она родственна лазуриту, а точнее промежуточному члену ряда лазурит $Na_{7}Ca[Al_{6}Si_{6}O_{24}][(SO_{4})S_{3}] \cdot H_{2}O$ — гаюин $Na_{6}Ca_{2}(Al_{6}Si_{6}O_{24})(SO_{4})_{2}$ (Sapozhnikov et al., 2021; Chukanov et al., 2022в). В отличие от полисульфидсодержащих фельдшпатоидов из образца ИП Сейд-4925, возникших в результате антропогенного процесса — обжига в костре, голубой минерал в образце ИП Кар-7671 имеет чисто природное происхождение и, таким образом, может с полным правом рассматриваться как новая минеральная разновидность — аномально богатый компонентом S_3^{*-} содалит.

Эта необычная для природного содалита кристаллохимическая особенность обогащение анион-радикалом S₃⁻⁻ — обусловлена экзотическим радиогенным происхождением. Из того, что кайма голубого фельдшпатоида вокруг радиоактивного минерала — Th-содержащего стенструпина — тонкая (0.1 мм: рис. 4), а окружает ее уже неизмененный сапожниковит, можно предположить, что радиационное преобразование происходило как под воздействием альфа-излучения непосредственно вблизи области контакта, так и гамма-излучением в объеме зерна (энергия гамма-квантов находится в широком диапазоне от 80 кэВ — характеристическое излучение радиоактивного свинца, до 2615 кэВ). Характерными изотопами, образующимися в результате распада ²³²Th и находящимися в равновесии с другими продуктами распада, которые испускают гамма-излучение, являются ²⁰⁸Tl, ²¹²Pb, ²²⁸Ac. Тем не менее нельзя исключать и влияния на окраску поглощенных альфа-частиц, особенно на контакте со стенструпином. Альфа-распадом характеризуется как сам ²³²Th, так и наиболее значимые промежуточные продукты его распада, короткоживущие изотопы ториевого ряда — ²²⁸Th, ²²⁴Ra, ²²⁰Rn (торон), ²¹⁶Po (см. Lederer et al., 1968). Поскольку Ловозерский массив имеет позднедевонский возраст (Когарко и др., 1983), то можно предположить, что радиационное воздействие на наш фельдшпатоид продолжалось более 300 млн лет.

Основываясь на комплексе спектроскопических, электронно-зондовых и рентгенографических данных, термические превращения внекаркасных компонентов в минералах ряда содалит — сапожниковит можно в целом описать так: $HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$; $\frac{1}{2}O_2 + HS^- \rightarrow S_2^{--} + OH^-$; $3S_2^{--} \rightarrow 2S_3^{--} + e^-$; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, где $e^- -$ электрон. Аналогичные процессы протекают при облучении этих минералов излучением высокорадиоактивного минерала (в природе: вероятно, за продолжительное геологическое время) или рентгеновским излучением (в лабораторных условиях: за короткое время). Полученные нами данные подтверждают сделанный ранее вывод о том, что именно анион-радикал S₃⁻⁻ является наиболее стабильной из полисульфидных групп, причем не только во флюидной фазе (Pokrovski, Dubrovinsky, 2011; Jacquemet et al., 2014; Pokrovski, Dubessy, 2015), но и в кристаллах (Chukanov et al., 2022в, 2023).

Нельзя исключить, что синие, зеленые или желтые, окрашенные хромофорами S_3^{-} и/или S_2^{-} разновидности S-содержащих фельдшпатоидов, и в других геологических объектах иногда могут иметь не первичную, а вторичную природу окраски, если исходно в этих минералах содержался хотя бы в небольшом количестве гидросульфидный анион HS⁻, а потом породы с ними подверглись прогреву. Поскольку сильный вторичный разогрев наиболее типичен для вулканических систем, то весьма вероятным этот механизм окрашивания представляется для фельдшпатоидов из щелочных эффузивных пород, а также из ксенолитов соответствующего состава, оказавшихся в лаве или среди горячего пирокластического материала. Возможно, именно такую природу окраски имеет ярко-синий лазурит из силикатно-карбонатных ксенолитов в молодых вулканитах Альбанских холмов близ Рима в Италии, химический состав которого приведен в работе (Federico, Peccerillo, 2002).

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА ВНЕКАРКАСНЫХ АНИОНОВ В ИЗУЧЕННЫХ МИНЕРАЛАХ

Как видно из рис. 5 и 8, содалит и сапожниковит образуют в высокоагпаитовых фельдшпатоидных сиенитах и связанных с ними пегматитах Ловозерского массива непрерывный изоморфный ряд, в котором величина отношения Cl : HS варьирует очень широко — от $Cl_{100}(HS)_0$ как минимум до $Cl_{12}(HS)_{88}$. Именно гидросульфидный анион оказался в Ловозере главной формой нахождения примесной серы в собственно

содалите, включая его широко распространенную здесь и широко известную благодаря своему эффектному фотохромизму разновидность — гакманит. Изоморфизм $HS^- \rightarrow Cl^-$ изовалентный, что, вероятно, облегчает замещение по сравнению с предполагавшейся ранее схемой $S^{2-} + \Box \rightarrow 2Cl^-$, не говоря уже о замещении Cl^- на существенно более крупный анион SO_4^{2-} . Примесь хлора в ловозерском нозеане мала (ан. 26–27 в табл. 2), как и в нозеане из других объектов (Минералы, 2003). Представительная статистика данных по размерам элементарных ячеек говорит о том же: величина параметра *a* у членов ряда содалит—сапожниковит не поднимается выше 8.95 Å, а у нозеана не опускается ниже 9.05 Å (Минералы, 2003; наши данные). Таким образом, сколь-либо протяженной системы твердых растворов между сульфатным натриевым представителем группы содалита — нозеаном и образующими между собой непрерывный почти полный изоморфный ряд хлоридным (содалитом) и гидросульфидным (сапожниковитом) ее членами не наблюдается.

Кристаллохимический механизм вхождения значительного количества еще более крупных, чем сульфатные тетраэдры, V-образных групп S_3^{*-} в относительно богатый хлором фельдшпатоид требует дополнительного изучения. Пока можно только с определенностью сказать, что при термическом преобразовании «нормального» сапожниковита в сильно обогащенный S_3^{*-} густо-синий фельдшпатоид происходит скачкообразное увеличение параметра элементарной ячейки *a* на 0.12–0.15 Å.

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ МИНЕРАЛОГИИ И ИНДИКАТОРНАЯ РОЛЬ ОБОГАЩЕННЫХ СЕРОЙ ФЕЛЬДШПАТОИДОВ ГРУППЫ СОДАЛИТА В ЛОВОЗЕРСКОМ МАССИВЕ

Полученные нами данные представляются значимыми для развития как генетической минералогии группы содалита, так и геохимии серы в щелочных породах, и в первую очередь, конечно, в гигантском Ловозерском массиве. Еще раз подчеркнем, что наконец надежно установлена ведущая форма нахождения сульфидной серы в породообразующих минералах группы содалита ловозерских содалитовых и нефелин-содалитовых сиенитов, а также их пегматитов, и эта форма оказалась нетривиальной — гидросульфидный анион HS⁻. Главным образом в форме HS⁻ находится как примесная сульфидная сера в хорошо известном ловозерском содалите-гакманите, так и видообразующая сера в сапожниковите, который оказался отнюдь не редкостью, а вместе с переходной к нему по составу HS-обогащенной разновидностью содалита породообразующим минералом некоторых фельдшпатоидных сиенитов этого массива и связанных с ними пегматитов.

Сапожниковит и промежуточные члены ряда содалит-сапожниковит можно рассматривать как чуткий геохимический индикатор-оксиметр, указывающий на восстановительную обстановку минералообразования. Об этом говорит уже само присутствие гидросульфидного аниона HS⁻ и примесной группы S, - в ловозерских минералах ряда содалит-сапожниковит, а также отсутствие в них молекул СО, (данные ИК-спектроскопии), характерных для минералов группы содалита из иных геологических формаций — щелочных вулканитов, лазуритоносных метасоматитов и др. Еще более наглядно об этом же свидетельствуют два других признака. Так, в пойкилитовых фельдшпатоидных сиенитах с породообразующим сапожниковитом как на северном склоне г. Карнасурт (Chukanov et al., 2022a,б), так и на г. Аллуайв (обр. ИП 14125) находится, и тоже в породообразующем количестве, еще один фельдшпатоид с дополнительным анионом — член группы канкринита кианоксалит Na₇(Al_{6.5}Si_{6.7}O₂₄)(C₂O₄)_{0.5.1}·5H₂O. Присутствие в нем видообразующего оксалатного аниона С2О42-, характеризующегося связью С-С, вместо обычного для углеродсодержащих минералов группы канкринита карбонатного аниона — яркий индикатор восстановительной обстановки (Чуканов и др., 2009). Многочисленные мелкие включения пирротина или троилита, достаточно характерные для ловозерского содалита-гакманита с примесным анионом HS⁻, говорят о том же: согласно фазовой диаграмме для системы Fe–S–O–H, построенной для температуры 500 °C и давления 4.0 кбар, пирротин устойчив лишь при pH < 9 и низких значениях фугитивности кислорода (lg $fO_2 < -20$) (Drüppel et al., 2006).

Наиболее вероятной причиной возникновения восстановительной обстановки при кристаллизации минералов ряда содалит-сапожниковит и несколько более позднего по отношению к ним кианоксалита представляется предшествующая массовая кристаллизация близкого по составу к конечному члену NaFe³⁺Si₂O_{ϵ} эгирина, которая происходит при «жестком» кристаллохимическом контроле со стороны избыточного в данной системе натрия: пироксен, где крупнокатионная позиция занимается Na⁺, не может в силу зарядовых ограничений содержать в октаэдрической позиции сушественных количеств двухвалентных катионов, а только Fe³⁺. Упрошенные схемы окислительно-восстановительных равновесий в высокощелочном флюиде могут быть записаны в таком виде (Ермолаева и др., 2008; Чуканов и др., 2010): Fe³⁺ + (анионы) \leftrightarrow \leftrightarrow Fe²⁺ + (анионы)'; S⁶⁺O₄ \leftrightarrow S²⁻ + 4O; CO₂ \leftrightarrow (CO, органические соединения) + *n*O; $Na^+ + OH^- + CO \leftrightarrow HCOONa$; 2HCOONa $\leftrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2$. В ходе отвода железа из подвижной фазы в твердую в форме Fe³⁺ все эти окислительно-восстановительные равновесия в раствор-расплавной минералообразующей среде будут неизбежно смешаться в направлении восстановленных форм. В системе с меньшей активностью натрия, где вместо эгирина кристаллизуется эгирин-авгит (эгирин-диопсид), возможно уже и существование сульфатной серы: возникают породы с нозеаном.

Наши данные вкупе с литературными (Borgström, 1901; Воробьева, 1943; Герасимовский и др., 1966, 1969; Буссен, Сахаров, 1972) показывают, что в Ловозерском массиве минералы группы содалита — это главные концентраторы не только хлора, но и серы. Наряду с содержащим 2.5–3.5 мас. % S нозеаном, который выступает породообразующим компонентом нозеановых и нефелин-нозеановых сиенитов, важнейшими носителями серы в этом массиве являются члены ряда содалит-сапожниковит. Породы, богатые содалитом-гакманитом, широко распространены в Ловозере (шире, чем породы с нозеаном), и если ранее для этого массива описывался породообразующий гакманит с содержанием серы, как правило, не более 0.5 мас. % (в пегматитах и пегматоидах — до 1.1 мас. % S: Буссен, Сахаров, 1972), то нами найдены пойкилитовые фельдшпатоидные сиениты, где породообразующим является сапожниковит, в котором концентрация серы достигает 5.7 мас. %, или (чаще) промежуточные члены ряда содалит—сапожниковит с 2-3 мас. % S. Возможно, они распространены еще шире, чем это сейчас представляется, но ранее пропускались, поскольку не отличаются визуально и при оптическом исследовании в шлифах от обычных науяитов и тавитов.

Таким образом, можно говорить об обнаружении новой высокощелочной горной породы — пойкилитового нефелин-сапожниковитового сиенита.

Наши данные показывают, что в Ловозере существуют два типа фельдшпатоидных сиенитов с богатыми серой породообразующими минералами группы содалита, а не один, как считалось ранее. Сера концентрируется в них в принципиально разной форме: в виде сульфатного аниона SO₄²⁻ в нозеане (Герасимовский и др., 1969; наши данные) или же в виде гидросульфидного аниона HS⁻ в минералах ряда содалит—сапожниковит (наши данные). Очевидно, форма вхождения серы в эти минералы регулируется окислительно-восстановительным режимом на стадии кристаллизации этих фельдшпатоидов: нозеан образуется в существенно окислительных условиях, а члены ряда содалит—сапожниковит — в существенно восстановительных. Мы связываем эти различия с существенной разницей в агпаитности, в первую очередь в активности натрия. Так, все породы, в которых нами обнаружены содержащие анион HS^- фельдшпатоиды, являются высокоагпаитовыми, вплоть до ультраагпаитовых: в свежих таких породах присутствуют нестойкие в атмосферных условиях гиперщелочные минералы (виллиомит, расвумит, ломоносовит и др.: см. выше), а в подвергшихся позднегидротермальному или гипергенному изменению породах мы видим минералы-индикаторы, свидетельствующие о былом присутствии таких гиперщелочных минералов: мурманит, тисиналит, литвинскит и др. Породообразующий пироксен здесь представлен эгирином, близким по составу к конечному члену NaFe³⁺Si₂O₆. В отличие от пород с минералами ряда содалит—сапожниковит, породы с нозеаном в Ловозере характеризуются заметно более низкой агпаитностью, приближаясь по этому показателю уже к миаскитам: кроме калиевого полевого шпата, нефелина и нозеана, в них присутствуют эгирин-диопсид, биотит, титанит, магнетит (Герасимовский и др., 1969), а минералов-индикаторов агпаитовых парагенезисов (эвдиалита, лопарита, лампрофиллита и др.) нет или очень мало.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Изучение комплексом физических методов (электронно-зондовый микроанализ, монокристальная рентгенография, КР-, ИК— и ЭПР-спектроскопия, спектроскопия поглощения в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах) обогащенных серой фельдшпатоидов группы содалита из Ловозерского щелочного массива и продуктов их термического и радиационного преобразования позволило получить существенный объем новых данных, представляющихся значимыми для развития как общей и генетической минералогии этой группы, так и геохимии серы в щелочных породах. В результате настоящей работы установлено следующее.

Содалит Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl₂ и его гидросульфидный аналог сапожниковит Na₈ [Al₆Si₆O₂₄](HS)₂ образуют в высокоагпаитовых фельдшпатоидных сиенитах и связанных с ними пегматитах Ловозерского массива непрерывный изоморфный ряд, который является почти полным: величина отношения Cl : HS в нем варьирует (в мол. %) от Cl₁₀₀(HS)₀ как минимум до Cl₁₂(HS)₈₈. Гакманит — широко распространенная в Ловозере и хорошо известная благодаря сильному эффекту фотохромизма разновидность содалита — относится к промежуточным членам этого ряда. Иных компонентов, в т.ч. кислородсодержащих форм нахождения серы (SO₄²⁻, SO₃²⁻ и др.), в сколь-либо существенных концентрациях в минералах ряда содалит—сапожниковит не выявлено.

Гидросульфидный (сульфгидрильный) анион HS^- , ранее считавшийся крайне экзотическим для минералов вообще, оказался в Ловозерском массиве главной формой нахождения сульфидной серы в породообразующих фельдшпатоидах группы содалита. Именно в форме HS^- присутствует как примесная сера в собственно содалите, включая гакманит (до 0.5–1 мас. % S), так и видообразующая сера в сапожниковите (3.3–5.7 мас. % S). Этот минерал и переходная к нему по составу HS-обогащенная (2–3 мас. % S) разновидность содалита являются важными породообразующими компонентами некоторых ловозерских фельдшпатоидных сиенитов и связанных с ними пегматитов. Обнаружена новая высокощелочная горная порода — пойкилитовый нефелин-сапожниковитовый сиенит.

В Ловозере присутствует не один, как считалось ранее, а два типа фельдшпатоидных сиенитов с породообразующими минералами группы содалита, богатыми серой, причем она концентрируется в них в принципиально разной форме: в виде сульфатного аниона SO_4^{2-} в нозеане (известные здесь уже более полувека нозеановые и нефелин-нозеановые сиениты) или же в виде гидросульфидного аниона HS^- в минералах ряда содалит—сапожниковит (недавно обнаруженные нами породы с сапожниковитом и промежуточными членами этого ряда). Форма вхождения серы в эти минералы регулируется окислительно-восстановительным режимом: нозеан образуется в существенно окислительных условиях, а сапожниковит и промежуточные члены ряда содалит—сапожниковит являются чутким геохимическим индикатором, указывающим на восстановительную обстановку минералообразования. Эти различия контролируются агпаитностью: все породы, в которых присутствуют содержащие анион HS^- фельдшпатоиды, являются высокоагпаитовыми до ультраагпаитовых, тогда как ловозерские породы с нозеаном имеют заметно более низкую агпаитность, приближаясь по этому показателю к миаскитам. Наиболее вероятной причиной возникновения восстановительной обстановки при кристаллизации минералов ряда содалит— сапожниковит представляется предшествующая массовая кристаллизация близкого по составу к $NaFe^{3+}Si_2O_6$ эгирина, которая происходит при «жестком» кристаллохимическом контроле со стороны натрия: отвод железа из подвижной фазы в твердую в форме Fe^{3+} смещает окислительно-восстановительные равновесия в минералообразующей среде в направлении восстановленных форм.

Изучено влияние термического (непреднамеренное антропогенное преобразование — обжиг в костре; прогрев в лабораторных условиях) и радиационного (природное облучение на контакте с сильно радиоактивным минералом — Th-содержащим стенструпином; лабораторное облучение рентгеновской трубкой) воздействия на минералы ряда содалит — сапожниковит. Установлено, что в ходе нагрева концентрация аниона HS⁻ в них снижается до полного его исчезновения, а сера переходит в полисульфидную форму с образованием сначала анион-радикала S₂^{•-} (500–600 °C), а затем анион-радикала S₃^{•-} (от 700 °C и выше), что сопровождается поэтапным увеличением параметра кубической элементарной ячейки. Анион-радикал S₃^{•-}, являющийся наиболее стабильной полисульфидной группой, возникает и при радиационно-индуцированном изменении минералов ряда содалит—сапожниковит. Окисления серы до S⁴⁺ или S⁶⁺ не зафиксировано ни в одном случае, даже при нагревании на воздухе. Наглядным индикатором этих трансформаций, однозначно доказанных комплексом использованных методов, служит цвет фельдшпатоида, поскольку S₂^{•-} является желтым хромофором, а S₃^{•-} — синим.

Природное радиационное воздействие на бесцветный промежуточный член ряда содалит—сапожниковит, находящийся в контакте с Th-содержащим стенструпином, привело к образованию ранее не известного среди минералов фельдшпатоида ярко-голубой окраски, имеющего упрощенную формулу $Na_{8}[Al_{6}Si_{6}O_{24}][Cl,(S_{3})]$. Он рассматривается нами как новая сильно обогащенная S_{3}^{*-} разновидность содалита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны главному геологу Ловозерского ГОКа Е.Е. Брык за содействие в организации исследовательских работ на действующем руднике, а А.О. Карпову — за помощь в отборе материала из коллекций Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН. Исследования выполнены при поддержке РНФ, грант № 22-17-00006, https: //rscf. ru/project/22-17-00006/ (минералогическая характеристика фельдшпатоидов, изучение их методами электронно-зондового анализа, рентгенографии, КР-, ЭПР— и оптической спектроскопии, а также генетическая интерпретация полученных данных: И.В.П., Н.В.Ч., В.Д.Ш., М.Ф.В., Р.Ю.Ш., Ф.Д.С.). ИК-спектроскопическое изучение образцов и частично интерпретация КР-спектров выполнены в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7. Электронно-зондовые исследования проводились на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Измерение спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях проводилось на оборудовании ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бонштедт Э.М. Некоторые результаты просмотра минералов в ультрафиолетовом свете // Изв. АН СССР, сер. геол. **1939**. № 4. С. 188–193.

Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука, 1972. 296 с.

Воробьева О.А. Ловозерский щелочной массив (петрохимическая характеристика в связи с месторождениями ниобия). Дисс. д. г.-м. н. Свердловск, **1943**. 432 с.

Герасимовский В.И., Поляков А.И., Воронина Л.П. Гидросодалит — породообразующий минерал нефелиновых сиенитов Ловозерского массива // ДАН СССР. 1960. Т. 131. № 2. С. 402–405.

Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, **1966**. 395 с.

Герасимовский В.И., Букин В.И., Кузнецова С.Я., Поляков А.И. Породообразующий нозеан из Ловозерского щелочного массива // ДАН СССР. **1969**. Т. 185. № 4. С. 893–896.

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Когарко Л.Н. Геохимическая и генетическая роль органических веществ в постмагматических дифференциатах щелочных массивов // ЗРМО. **2008.** Ч. 137. № 5. С. 17–33.

Когарко Л.Н., Крамм У., Грауэрт Б. Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива (изотопия рубидия и стронция) // ДАН СССР. **1983**. Т. 268. № 4. С. 970–972.

Минералы. Справочник. Т. V, вып. 2. Каркасные силикаты. Фельдшпатоиды. М.: Наука, **2003**. 379 с.

Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, **2001**. 432 с.

Пеков И.В., Золотарев А.А., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г. Таунэндит Na₈ZrSi₆O₁₈

— индикатор сверхвысокой агпаитности и важный концентратор циркония в ультращелочных породах Ловозерского массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2023. Ч. 152. № 2. С. 1–21.

Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976. 264 с.

Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Суворова Л.Ф., Владыкин Н.В. Серосодержащий содалит-гакманит в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит): кристаллохимические особенности, фотохромизим и люминесценция // ЗРМО. 2020. Ч. 149. № 2. С. 42–54.

Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.

Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 298 с.

Чуканов Н.В., Пеков И.В., Олысыч Л.В., Масса В., Якубович О.В., Задов А.Е., Расцветаева *Р.К., Вигасина М.Ф.* Кианоксалит — новый минерал группы канкринита с оксалатным внекаркасным анионом из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. **2009.** Ч. 138. № 6. С. 18–35.

Rock-forming Feldspathoids of the Sodalite–Sapozhnikovite Series from the Lovozero Alkaline Complex (Kola Peninsula, Russia): Isomorphism, Thermal and Radiation-Induced Transformations and Genetic Mineralogy

I. V. Pekov^{a, b, *}, N. V. Chukanov^{a, c}, V. D. Shcherbakov^a, M. F. Vigasina^a, R. Yu. Shendrik^d, F. D. Sandalov^a, S. V. Vyatkin^a, A. G. Turchkova^a,

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia ^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia ^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia ^dVinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

Sulfur-enriched sodalite-group feldspathoids from the Lovozero alkaline complex (Kola peninsula, Russia) and products of their laboratory, anthropogene, and natural thermal and radiation-induced transformations were studied using EMPA, single-crystal XRD, and Raman, IR, ESR and optical spectroscopy. Sodalite $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_1$ and sapozhnikovite $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$

(HS)₂ form a continuous isomorphous series [with the Cl:HS ratio variation (in mol.%) from $Cl_{100}(HS)_0$ to $Cl_{12}(HS)_{88}$] in highly agaitic feldspathoid syenites and their pegmatites. In Lovozero, hydrosulfide anion HS⁻ turned out the major form of sulfidic sulfur occurrence in minerals of this group including sodalite-hackmanite. It is found that sapozhnikovite and HS-rich sodalite are important rock-forming minerals of some Lovozero rocks; a new rock, poikilitic nepheline-sapozhnikovite syenite was discovered. Sapozhnikovite and intermediate members of the sodalite–sapozhnikovite series are the sensitive geochemical indicator, an oxymeter which indicates reducing conditions of mineral formation. Under heating, HS⁻ anion in sodalite-sapozhnikovite series minerals destroys and sulfur forms polysulfide groups: radical anion S₂⁻⁻ (500–600 °C) and further radical anion S₃⁻⁻ (700 °C and above). The S₃⁻⁻ groups also appear in the result of radiation-induced transformation of these minerals. Under natural radioactive irradiation at the contact with Th-enriched steenstrupine, an intermediate member of the sodalite-sapozhnikovite series transformed to an earlier unknown in nature S₃⁻⁻-rich variety of sodalite with the simplified formula Na₈[Al₆Si₆O₂₀][Cl,(S₃)].

Keywords: sodalite, sapozhnikovite, hackmanite, nosean, feldspathoid, hydrosulfide anion HS⁻, polysulfide groups, radical anion $S_3^{\cdot-}$, radical anion $S_2^{\cdot-}$, agpaitic rock, Lovozero alkaline complex

REFERENCES

Bonshtedt E.M. Some results of observation of minerals in ultraviolet light. Proc. Akad. Sci. USSR. Ser. Geol. **1939**. N 4. P. 188–193 (in Russian).

Borgström L.H. Mineralogiska Notiser. 4. Hackmanit ett nytt mineral i sodalitgruppen. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar. 1901. Bd. 23(7). S. 563–566.

Borgström L.H. Hackmanit, ein neues Mineral der Sodalithgruppe. Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. 1903. Bd. 37. S. 284–285.

Bussen I.V., Sakharov A.S. Petrology of Lovozero Alkaline Massif. Leningrad: Nauka, 1972. 296 p. (*in Russian*).

Chukanov N.V., Pekov I.V., Olysych L.V., Massa W., Yakubovich O.V., Zadov A.E., Rastsvetaeva R.K., Vigasina M.F. Kyanoxalite, a new cancrinite-group mineral species with extraframework oxalate anion from the Lovozero alkaline pluton, Kola peninsula. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2009**. N 6. P. 18–35 (*in Russian, English translation:* Geol. Ore Deposits. **2010**. Vol. 52. P. 778–790).

Chukanov N.V., Vigasina M.F., Zubkova N.V., Pekov I.V., Schäfer C., Kasatkin A.V., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. Extra-framework content in sodalite-group minerals: Complexity and new aspects of its study using infrared and Raman spectroscopy. *Minerals*. **2020a.** Vol. 10. Paper 363.

Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Steudel R. Spectroscopic and crystal-chemical features of sodalite-group minerals from gem lazurite deposits. *Minerals.* **20206.** Vol. 10. Paper 1042.

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. Sapozhnikovite, Na₈(Al₂Si₂O₂₄)(HS),, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Miner. Mag.* **2022a**. Vol. 86(1). P. 49–59.

Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov V.D., Varlamov D.A. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals. *Minerals*. **20226**. Vol. 12. Paper 887.

Chukanov N.V., Shchipalkina N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Tauson V.L., Lipko S.V., Varlamov D.A., Shcherbakov V.D., Sapozhnikov A.N., Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Pekov I.V. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing components in feldspathoids with microporous structures. *Minerals*. **2022b**. Vol. 12. Paper 1456.

Chukanov N.V., Vigasina M.F., Shendrik R.Y., Varlamov D.A., Pekov I.V., Zubkova N.V. Nature and isomorphism of extra-framework components in cancrinite— and sodalite-related minerals: New data. *Minerals.* **2022r.** Vol. 12. Paper 729.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Schäfer C., Pekov I.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. Bolotinaite, ideally $(Na_7\Box)(Al_{Si}O_4)F\cdot 4H_2O_7$, a new sodalite-group mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany. *Miner. Mag.* **2022**_A. Vol. 86(6). P. 920–928.

Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Yu., Zubkova N.V., Vigasina M.F., Potekhina N.V., Ksenofontov D.A., Pekov I.V. Crystal chemistry, thermal and radiation-induced conversions and indicatory significance of S-bearing groups in balliranoite. *Minerals*. **2023**. Vol. 13. N 6. Paper 822.

Drüppel K., Wagner T., Boyce A.I. Evolution of sulfide mineralization in ferrocarbonatite Swartbooisdrif, Northwestern Namibia: Constrains from mineral compositions and sulfur isotopes. *Canad. Miner.* **2006**. Vol. 44. P. 877–894.

Eckert B., Steudel R. Molecular spectra of sulfur molecules and solid sulfur allotropes. *Topics in Current Chemistry.* **2003**. Vol. 231. P. 31–97.

Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V., Kogarko L.N. The geochemical and genetic role of organic substances in postmagmatic derivatives of alkaline plutons. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2008.** N 5. P. 17–33 (*in Russian, English translation:* Geol. Ore Deposits. **2009.** Vol. 51. N 7. P. 513–524).

Federico M., Peccerillo A. Mineral chemistry and petrogenesis of granular ejecta from the Alban Hills volcano. *Miner. Petrol.* **2002**. Vol. 74. P. 223–252

Finch A.A., Friis H., Maghrabi M. Defects in sodalite-group minerals determined from X-rayinduced luminescence. *Phys. Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. P. 481–491.

Gerasimovsky V.I., Polyakov A.I., Voronina L.P. Hydrosodalite, a rock-forming mineral of nepheline syenites of the Lovozero massif. Doklady USSR Acad. Sci. 1960. Vol. 131. N 2. P. 402–405 (in Russian).

Gerasimovsky V.I., Volkov V.P., Kogarko L.N., Polyakov A.I., Saprykina T.V., Balashov Yu.A. Geochemistry of Lovozero Alkaline Massif. Moscow: Nauka, **1966**. 395 p. (*in Russian*).

Gerasimovsky V.I., Bukin V.I., Kuznetsova S.Ya., Polyakov A.I. Rock-forming nosean from Lovozero alkaline massif. Doklady USSR Acad. Sci. 1969. Vol. 185. N 4. P. 893–896 (in Russian).

Hettmann K., Wenzel T., Marks M., Markl G. The sulfur speciation in S-bearing minerals: New constraints by a combination of electron microprobe analysis and DFT calculations with special reference to sodalite-group minerals. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1653–1661.

Hoffmann S.K., Goslar J., Lijewski S., Olejniczak I., Jankowska A., Zeidler S., Copelska N., Kowalak S. S_3 – radicals in ε -cages of cancrinite and zeolite L: Spectroscopic and magnetic resonance studies. *Micropor. Mater.* **2012**. Vol. 151. P. 70–78.

Jacquemet N., Guillaume D., Zwick A., Pokrovski G.S. In situ Raman spectroscopy identification of the S_3^- ion in S-rich hydrothermal fluids from synthetic fluid inclusions. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1109–1118.

Jarosewich E., Nelen J.A., Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis. Geostand. Newsletter. **1980**. Vol. 4. N 1. P. 43–47.

Kogarko L.N., Kramm U., Grauert B. New data on the age and origin of alkaline rocks of the Lovozero Pluton: Constraints from rubidium and strontium isotopic geochemistry. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1983**. Vol. 268. N 4. P. 970–972 (*in Russian*).

Lederer C.M., Hollander J.M., Perlman I. Table of Isotopes. 6th Ed. NY: John Wiley & Sons, **1968**. 594 p.

Ling Z.C., Wang A., Jolliff B.L. Mineralogy and geochemistry of four lunar soils by laser-Raman study. *Icarus.* **2011**. Vol. 211(1). P. 101–113.

Minerals. Reference Book. Vol. V, pt. 2. Tectosilicates. Feldspathoids. Moscow: Nauka, **2003**. 379 p. (*in Russian*).

Pekov I.V. Lovozero Massif: History, Pegmatites, Minerals. Moscow: OP, 2000. 480 p.

Pekov I.V., Zolotarev A.A., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G. Townendite, Na₈ZrSi₅O₁₈, an indicator of extremely high agaicity and important zirconium concentrator in peralkaline rocks of the Lovozero pluton, Kola peninsula. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2023**. Vol. 152. N 2. P. 1-21 (*in Russian*).

Platonov A.N. Nature of Coloration of Minerals. Kiev: Naukova Dumka, 1976. 264 pp. (in Russian).

Pokrovski G.S., Dubessy J. Stability and abundance of the trisulfur radical ion S_3^- in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2015**. Vol. 411. P. 298–309.

Pokrovski G.S., Dubrovinsky L.S. The S_3^- ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures. *Science*. **2011**. Vol. 331(6020). P. 1052–1054.

Radomskaya T.A., Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Suvorova L.F., Vladykin N.V. Sulfur-bearing sodalite, hackmanite, in alkaline pegmatites of the Inagli massif (Aldan Shield): Crystal chemistry, photochromism, and luminescence. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2020. N 2. P. 42–54 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2021. Vol. 63. P. 696–704).

Ramsay W. (1898) Das Nephelinsyenitgebiet auf der Halbinsel Kola. IIb. Tawit. Fennia. 1898. Bd. 15(2). S. 24–25.

Rejmak P. Computational refinement of the puzzling red tetrasulfur chromophore in ultramarine pigments. *Phys. Chemistry, Chem. Physics.* **2020**. Vol. 39. P. 22684–22698.

Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Yu., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Vigasina M.F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)(S_3)^$ nH₂O. Amer. Miner. **2021**. Vol. 106. P. 226-234.

Sapozhnikov A.N., Bolotina N.B., Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Kaneva E.V., Vigasina M.F., Ivanova L.A. Slyudyankaite, $Na_{28}Ca_4(Si_{24}Al_{24}O_{96})(SO_4)_6(S_6)_{1/3}(CO_2)\cdot 2H_2O$, a new sodalite-group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area. *Amer. Miner.* **2023**. Vol. 108. N 9. P.1805–1817. https://doi.org/10.2138/am-2022-8598

Shchipalkina N.V., Vereshchagin O.S., Chukanov N.V., Gorelova L.A., Bocharov V.N., Pekov I.V. High-temperature behavior of the UV-luminescent sodalite-type natural compound Na₈(Al₅Si₆O₂₄) (HS),: Comparative study by *in situ* single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy. J. Solid State Chem. **2023**. Vol. 323. Paper 124067.

Semenov E.I. Mineralogy of the Lovozero Alkaline Massif. Moscow: Nauka, 1972. 307 p. (in Russian).

Sørensen H. On the occurrence of steenstrupine in the Ilîmaussaq massif, Southwest Greenland. Bull. Grønlands Geologiske Untersøgelse. 1962. Vol. 167(1). P. 1–251.

Steudel R. Inorganic polysulfides S^{2–} and radical anions S^{•–} / Elemental Sulfur und Sulfur-Rich Compounds II. Topics in Current Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, **2003**. Vol. 231. P. 127–152.

Steudel R., Chivers T. The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries. Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48. P. 3279–3319.

Tarashchan A.N. Luminescence of Minerals. Kiev: Naukova Dumka, 1978. 296 p. (in Russian).

Wong M.W., Steudel R. Structure and spectra of tetrasulfur S_4 — an *ab initio* MO study. *Chem. Phys. Letters.* **2003**. Vol. 379. P. 162–169.