

## СИНТЕЗ И ПРИРОДНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ F-СОДАЛИТА

*Е. С. Зубков<sup>1</sup>, А. Р. Котельников<sup>1</sup>, Е. Н. Граменицкий<sup>2</sup>,  
Т. И. Щекина<sup>2</sup>, О. В. Якубович<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> – *Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка,  
eszubkov@gmail.com*

<sup>2</sup> – *Геологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва*

Содалиты – каркасные алюмосиликаты, характеризующиеся общей формулой  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}*(\text{X})_{(1-2)}$ , где X – такие анионы, как Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; OH<sup>-</sup> и др. Как правило, содалиты кристаллизуются в кубической сингонии, пространственная группа P43n для хлор-содалита и P43m – для сульфат-содалита (нозеана) [Дир и др., 1966]. Содалиты распространены в щелочных магматических породах, иногда встречаются в пегматитах.

В литературных источниках, в том числе, в [Дир и др., 1965] нами не найдено данных о природных фторсодержащих содалитах. Следует отметить, что в базе данных PDF-2 существует карточка (№ 490937) в которой приведены рентгеновские данные цеолита с формулой  $(\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})^* *[\text{NaF}]_2 * \text{H}_2\text{O}$ . Формула данного цеолита соответствует составу фтор-содалита (за исключением молекулы воды), этот цеолит характеризуется кубической симметрией (параметр  $a = 8.99$  [Å];  $V = 726.57$  [Å]<sup>3</sup>).

Первое известное нам упоминание о получении F-содалита [Денисов и др., 1977] связано с исследованием люминисценции катодохромных содалитов с различным анионным составом (F, Cl, Br и J). В работе не указаны условия синтеза, состав и рентгенографические свойства фтор-содалита. В опубликованной в 1994 году в журнале *Zeolites* [Feron et al., 1994] статье описывается гидротермальный синтез минерала, определенно как фтор-содалит, путем смешивания в кипящей воде алюмината и силиката натрия и прогрева полученного геля (температура прогрева не указана) с NaF. Данные авторов свидетельствуют, что формирование фтор-содалита начинается с концентрации NaF в 0.60–0.65 моль/л, а его количество зависит от концентрации NaF и времени совместного прогрева с полученным при осаждении гелем, доходя до 43 % (вес.). Содержание фтора по данным ЯМР имеют прямую корреляцию с количеством содалита, полученного по данным рентгенофазового анализа. Рассчитанное содержание фтора в анионной группе содалита составило 3 % вес. Полученные параметры элементарной ячейки:  $a = 8.99$  Å,  $V = 726.57$  Å<sup>3</sup>. Содержание воды в составе минерала оценивается на уровне 4–6 формульных единиц. При нагреве до 600 °С содалит становится полностью безводным, однако, гидратируется на воздухе до первоначального содержания воды в течение суток. Эта информация кратко упоминается в большой обзорной работе [Caulette et al., 2005] посвященной возможности использования фторидов при синтезе цеолитов и металлофосфатов.

Нами был успешно осуществлен синтез как магматического (из расплава), так и гидротермального фтор-содалита. В качестве исходных веществ использовались следующие реактивы чистоты «осч»: NaF, AlF<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, NaAlO<sub>2</sub>, а также стехиометричные гели NaAlSiO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Исходные вещества перетирались в яшмовой ступке в атмосфере спирта, и помещались в платиновые ампулы, которые заваривались и проверялись на герметичность. Все опыты проводились на установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором (УВД-10000).

Синтез магматического содалита осуществлялся при температурах 750 и 800 °С и давлении 1 кбар, продолжительность эксперимента составляла 7–10 суток. Основной задачей этих экспериментов являлось определение фаз, равновесных с насыщенным фтором алюмосиликатным расплавом и определение растворимости фтора в нем.

В продуктах опытов, помимо содалита, присутствовал алюмосиликатный расплав, криолит и виллиомит. Содалит был обнаружен только в области нефелин-нормативных расплавов, пересыщенных по фтору.

Гидротермальный синтез проводился при температурах 450–650 °С, давлении 1–2 кбар, продолжительность опытов составляла 21–45 суток. Задачей этих опытов являлся синтез фтор-содалита по реакции  $2\text{NaF} + 6\text{NaAlSiO}_4 = \text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{F})_2$ . Массовая доля NaF варьировалась от 5 до 60 мас. %. Фтор-содалит был обнаружен во всех опытах этих серий.

Продукты опытов промывались дистиллированной водой для удаления остатков NaF, и исследовались рентгенофазовым анализом и на рентгеноспектральном микроанализаторе.

Рентгеновское изучение содалитов проводили на дифрактометре HZG-4 в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта применяли кремний спектральной чистоты. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили по 10–17 отражениям в интервале углов 7–39 (°). Расчет параметров выполняли с использованием программ LCC, PUDI, REFLAT.

Количественный анализ составов минералов проводился на кафедре петрологии МГУ с помощью микрондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с энергодисперсионным спектрометром «INCA-Energy 350», а также на электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM, ИЭМ РАН), оснащенный YAG детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Link INCA Energy.

Расчет параметров элементарной ячейки подтвердил кубическую структуру минерала. Полученные значения параметра *a* меняются от 9.02 Å для содалитов, полученных при 450 °С, до 9.05 и 9.09 Å для температур синтеза 650 и 800 °С, соответственно. Литературные данные [Feron et al., 1994] дают значение 8.99 Å для температуры 100 °С. Изменение параметра *a* ячейки на 0.1 Å при нагреве на 700 °С соответствует аналогичному увеличению при нагреве для Cl-содалита [Hassan et al., 2004], однако, наши измерения проводились при комнатной температуре, и природа этого изменения до сих пор неясна. Другой проблемой является аномально большая величина параметра *a* элементарной ячейки относительно радиуса аниона в сравнении с другими содалитами (см. табл. 1).

Параметры элементарной ячейки (9.0461(1) Å) и кубическая симметрия установлены при исследовании монокристалльного зерна размером 0.10×0.10×0.10 мм, синтезированного при 650 °С и 2 кбар, на дифрактометре Xcalibur-S с высокочувствительным CCD-детектором с использованием MoK $\alpha$  излучения (графитовый монохроматор) на кафедре кристаллографии МГУ. Зарегистрированные на том же дифрактометре интенсивности отражений скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта. Была полностью описана структура соединения и проведен анализ межатомных расстояний. Данные этого исследования будут опубликованы в номере 2 журнала «Кристаллография» за 2011 год.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки для различных содалитов

Sodalite	OH-Sdl	<b>F-Sdl</b>	Cl-Sdl	Br-Sdl	I-Sdl	CO <sub>3</sub> -Sdl	NO <sub>3</sub> -Sdl	SO <sub>3</sub> -Sdl	WO <sub>4</sub> -Sdl
R anion, Å	1.32	<b>1.33</b>	1.81	1.96	2.2	2.57	2.6	2.98	3.4
<i>a</i> , [Å]	8.885	<b>9.05</b>	8.873	8.932	9.009	9.005	8.997	9.072	9.148
<i>V</i> , [Å] <sup>3</sup>	701.4	<b>741.2</b>	698.6	712.6	731.2	730.2	728/3	746.6	765.5

Средние составы синтезированных содалитов

Оксид	Содержание, вес. %	Кристаллохимические коэффициенты (пересчет на Si+Al = 12)	
Na <sub>2</sub> O	23.30	Na	7.10±0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.34	Al	5.99±0.05
SiO <sub>2</sub>	38.29	Si	6.01±0.10
F	5.40	F	2.68±0.20
Формула синтетического F-содалита: Na <sub>7.10</sub> Al <sub>5.99</sub> Si <sub>6.01</sub> O <sub>23.22</sub> F <sub>2.68</sub>			
Формула «идеального» F-содалита: Na <sub>8.00</sub> Al <sub>6.00</sub> Si <sub>6.00</sub> O <sub>24.00</sub> F <sub>2.00</sub>			

Исследования на рентгеноспектральном микроанализаторе позволили определить состав в отношении всех компонентов, за исключением воды. Усредненный анализ по результатам нескольких сотен замеров на различных зернах приведен в таблице 2.

Из таблицы видно, что содержания Al и Si близки к стехиометричным, в то время как концентрации Na занижены, а F – наоборот, сильно завышены. Занижение концентраций натрия связано, по всей видимости, с особенностями поведения этого элемента в содалите под рентгеновским пучком в процессе анализа, сходное с его поведением в стеклах. Как показывают наши оценки, занижение концентраций составляет до 15 % отн. этого элемента. К сожалению, в настоящий момент дать точную количественную оценку потерь не представляется возможным. Оптимальным путем минимизации потерь является увеличение площади сканирования, снижение времени экспозиции и силы тока на образце. В настоящее время нами проводятся соответствующие методические работы. Завышенные концентрации фтора мы объясняем невысокой точностью его измерений, обусловленную небольшим атомным весом и отсутствием подходящих эталонов.

Нами обнаружено присутствие фтора в анионной группе природных содалитов. В образце нефелинового сиенита из Ловозерского щелочного массива, в ассоциации с виллиомитом, был выявлен содалит, имеющий следующий химический состав: Na<sub>8.28</sub>Al<sub>6.03</sub>Si<sub>5.96</sub>O<sub>23.57</sub>(Cl)<sub>1.41</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.61</sub>(F)<sub>0.48</sub>. Таким образом, в условиях высокого потенциала фтора, свидетельством чего может быть, например, присутствие в парагенезисе фторидов, фтор может входить в анионную группу содалитов.

### Литература

*Caullet Ph., Paillaud J-L., Simon-Masseron A., Soulard M., Patarin J.* The fluoride route: a strategy to crystalline porous materials. *C. R. Chimie*, 8, 2005. P 245–266.

*Feron B., Guth J. L., and Mimouni-Erddalane N.* Influence of the presence of NaF on the crystallization of zeolite A (LTA): First evidence for the existence of fluorosodalite, the missing end-member of the halosodalite series. *Zeolites*. Vol. 144. 1994, March. P. 177–181.

*Hassan I., Antao S.M., Parise J. B.* Sodalite: High-temperature structures obtained from synchrotron radiation and Rietveld refinements // *American Mineralogist*. Vol. 89. 2004. P. 359–364.

*Денисов Р. А., Денкс В. П., Дудельзак А. Е., Осминин В. С., Руус Т. В.* Оптическое деструктивное окрашивание и люминесценция содалитов // *Журнал прикладной спектроскопии*. Т. 27. Вып. 1. 1977. С. 149–154.

*Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Каркасные силикаты. Т. 4. М.: Мир, 1966. 482 с.