

Ф-СОДАЛИТ: СИНТЕЗ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИРОДНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ

Е. С. Зубков¹, А. Р. Котельников¹, Е. Н. Граменицкий², Т. И. Щекина²

¹ – Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, eszubkov@gmail.com

² – 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^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; OH^- 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.

Фторсодержащие содалиты были впервые получены нами при экспериментальном изучении насыщенной фтором модельной нефелин-сиенитовой системы. Однако в литературных источниках, в том числе, в [Дир и др., 1966] 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 $(\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})_2[\text{NaF}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Формула данного цеолита соответствует составу фтор-содалита (за исключением молекулы воды), этот цеолит характеризуется кубической симметрией (параметр $a = 8.99 \text{ [Å]}$; $V = 726.57 \text{ [Å]}^3$).

Первое упоминание в литературе фтор-содалита относится к 1977 году [Денисов и др., 1977]. В опубликованной в 1994 году в журнале *Zeolites* [Feron et al., 1994] статье описывается гидротермальный синтез фтор-содалита путем смешивания в кипящей воде алюмината и силиката натрия и прогрева полученного геля (температура прогрева не указана) с NaF, полученная смесь промывалась водой для удаления остатков 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: $a = 8.99 \text{ Å}$, $V = 726.57 \text{ Å}^3$. Содержание воды в составе минерала оценивается на уровне 4–6 формульных единиц. При нагреве до 600 °C содалит становится полностью безводным, однако, гидратируется на воздухе до первоначального содержания воды в течение суток. Эта информация кратко упоминается в большой обзорной работе [Caullet 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_3 , SiO_2 , NaAlO_2 , а также стехиометричные гели NaAlSiO_4 , Al_2SiO_5 . 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 °C 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. Полученные образцы делились на 2 части. Первая растиралась в безводной атмосфере и отправлялась на рентгенофазовый анализ, вторая помещалась в шашки из эпоксидной смолы и исследовалась на рентгеноспектральном микроанализаторе.

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 микронзондового 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.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки для различных содалитов

Sodalite	R anion, A	a, [A]	V, [A] ³	Sodalite	R anion, A	a, [A]	V, [A] ³
OH-Sdl	1.32	8.885	701.4	CO ₃ -Sdl	2.57	9.005	730.2
F-Sdl	1.33	9.050	741.2	NO ₃ -Sdl	2.60	8.997	728,3
Cl-Sdl	1.81	8.873	698.6	SO ₃ -Sdl	2.98	9.072	746.6
Br-Sdl	1.96	8.932	712.6	WO ₄ -Sdl	3.40	9.148	765.5
I-Sdl	2.20	9.009	731.2				

Расчет параметров элементарной ячейки подтвердил кубическую структуру минерала. Полученные значения параметра *a* меняются от 9.02 А для содалитов, полученных при 450 °С, до 9.05 и 9.09 А для температур синтеза 650 и 800 °С, соответственно. Литературные данные [Feron et al., 1994] дают значение 8.99А для температуры 100 °С. Изменение параметра *a* ячейки на 0.1 А 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).

Исследования на рентгеноспектральном микроанализаторе позволили определить состав в отношении всех компонентов, за исключением воды (данные по ИК-спектро-

скопии пока не обработаны). Усредненный анализ по результатам нескольких сотен замеров на различных зернах приведен в таблице 2.

Таблица 2

Средние составы синтезированных содалитов

Оксид	Содержание, вес. %	Кристаллохимические коэффициенты (пересчет на Si+Al = 12)	
Na ₂ O	23.30	Na	7.10 ± 0.15
Al ₂ O ₃	32.34	Al	5.99 ± 0.05
SiO ₂	38.29	Si	6.01 ± 0.10
F	5.40	F	2.68 ± 0.20
Формула синтетического F-содалита: Na_{7,10}Al_{5,99}Si_{6,01}O_{23,22}F_{2,68} Формула «идеального» F-содалита: Na_{8,00}Al_{6,00}Si_{6,00}O_{24,00}F_{2,00}			

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_{8,28}Al_{6,03}Si_{5,96}O_{23,57}(Cl)_{1,41}(SO₄)_{0,61}(F)_{0,48}. 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., 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*. 1977. Т. 27. Вып. 1. С. 149–154.

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