

## МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

## СЕРСОДЕРЖАЩИЙ СОДАЛИТ – ГАКМАНИТ В ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТАХ МАССИВА ИНАГЛИ (АЛДАНСКИЙ ШИТ): КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, ФОТОХРОМИЗМ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

© 2020 г. д. чл. Т. А. Радомская<sup>1</sup>, \*, д. чл. Е. В. Канева<sup>1</sup>, Р. Ю. Шендрик<sup>1</sup>,  
Л. Ф. Суворова<sup>1</sup>, Н. В. Владыкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН,  
а/я 9, ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: taniaojigova@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Впервые в щелочных пегматитах щелочно-ультраосновного массива Инагли (Южная Якутия) обнаружен серосодержащий содалит – гакманит. Пегматиты имеют амфибол-ортоклазовый ( $\pm$ диопсид) и микроклин-альбит-амфиболовый ( $\pm$ эгирин) состав. Химический состав гакманита (данные электронно-зондового микроанализа, мас. %): Na<sub>2</sub>O 25.60, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 31.56, SiO<sub>2</sub> 37.20, Cl 7.32, S 0.57, K<sub>2</sub>O 0.09, CaO 0.03, FeO 0.04. Эмпирическая формула (Al + Si = 12):

Na<sub>8.07</sub>K<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.01</sub><sup>2+</sup>(Al<sub>5.96</sub>Si<sub>6.04</sub>)<sub>Σ=12</sub>O<sub>24.09</sub>(Cl<sub>1.65</sub>S<sub>0.17</sub>)<sub>Σ=1.82</sub>. Спектры оптического поглощения, свечения и возбуждения минерала выявили наличие молекулярных центров O<sub>2</sub><sup>-</sup> и S<sub>2</sub><sup>-</sup>. ЭПР-спектр показал отсутствие в изученном образце гакманита вакансионного механизма компенсации заряда. Таким образом, дополнительные анионы в гакманите массива Инагли представлены Cl<sup>-</sup> и S<sub>2</sub><sup>-</sup> с длиной связи S–S, равной 2.06 Å. Структурные данные указывают на отсутствие анионов S<sup>2-</sup>, S<sub>2</sub><sup>2-</sup> и (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>.

*Ключевые слова:* гакманит, содалит, щелочно-ультраосновной массив Инагли, Алданский шит, рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0869605520020069

## ВВЕДЕНИЕ

Гакманит Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(Cl<sub>2</sub>,S) – S-содержащая разновидность содалита, которая обладает фотохромными и люминесцентными свойствами. Впервые она была найдена Карлом Л. Гизеке в щелочном массиве Илимаусак в Гренландии около 1807 г. Такой содалит (“розовый содалит”) был охарактеризован как минерал, имеющий ярко-розовый цвет на свежем сколе, но становящийся зеленым через несколько часов на солнечном свете (Allan, 1834). Этот эффект изменения цвета сегодня называется фотохромизмом (тенебресценцией). Обычно под влиянием солнечного света яркая розовая или красновато-пурпурная окраска этой разновидности минерала довольно быстро выцветает и содалит становится бесцветным или серо-зеленоватым, но под воздействием длинноволнового ультрафиолетового света (365 нм) или рентгеновского излучения окраска некоторых образцов восстанавливается. Химический состав “розо-

вого содалита” из Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове был определен Л.Х. Боргстрёмом, показавшим, что он содержит 0.39 мас. % серы, которая присутствует в виде  $S^{2-}$  (Borgström, 1901a). Л.Х. Боргстрём назвал S-содержащий содалит гакманитом в честь геолога Виктора Акселя Гакмана, передавшего ему образец содалитового сиенита – тавита из Ловозерского массива для исследования. Фотохромизм гакманита объясняется присутствием серы, изоморфно замещающей в структуре минерала ионы хлора, но точная форма примеси ( $S^{2-}$ ,  $S_2^{2-}$ ,  $(SO_4)^{2-}$  и т.д.) до сих пор остается предметом дискуссий (Kirk, 1955; Carvalho et al., 2018). Независимо от формы вхождения серы, большинство исследователей сходятся во мнении относительно механизма явления: для компенсации заряда аниона  $S^{2-}$  или  $(SO_4)^{2-}$  появляется вакансия хлора, на которую под воздействием ультрафиолетового или рентгеновского излучения происходит фотоиндуцированный перенос электрона с образованием пары ( $S^-$ ,  $S_2^-$ ,  $(SO_4)^-$  и т.д.) и вакансии хлора, захватившей электрон, что приводит к образованию F-центра:  $S'_{Cl} + V'_{Cl} \leftrightarrow S^x_{Cl} + e^x_{Cl}$  (Warner, Hutzen, 2012). Поглощение в области 520–560 нм, обусловленное переходами в F-центрах, придает минералу окраску после облучения. Медленное фото- или термически-активированное возвращение захваченного электрона в сульфидный, дисульфидный, сульфатный или другой анион обесцвечивает минерал (Medved, 1954; Williams et al., 2010). В дополнение к изменению окраски, природные образцы серосодержащих разновидностей содалита часто обладают интенсивной фотолюминесценцией, испуская желтое, оранжево-желтое или оранжевое свечение под воздействием длинноволнового ультрафиолетового излучения (365 нм). Первоначально это связывалось с присутствием полисульфид-иона,  $S_2^{2-}$  (Kirk 1955; Ballentyne, Bye 1970; Warner 2011), позже фотолюминесценцию приписали аниону  $S_2^-$  (Taylor et al., 1970; Deb, Gallivan, 1972; Warner 2011; Kaiheriman et al., 2014). Кроме того, в гакманите наблюдалась люминесценция, связанная с примесными центрами  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$  и  $Ce^{3+}$  (Sidike et al., 2007).

Содалитоподобные материалы могут использоваться в качестве фотохромных фильтров и оптических запоминающих устройств (Armstrong, Weller 2006; Williams et al., 2010), поэтому актуальным является исследование оптических свойств природного гакманита: фотолюминесценции, катодолюминесценции и фотохромизма. В статье изучены химический состав, кристаллическая структура и спектроскопические характеристики S-содержащей разновидности содалита – гакманита из щелочных пегматитов щелочно-ультраосновного массива Инагли (Южная Якутия). На основе полученных данных сделаны выводы о характере дополнительных внекаркасных анионов и их связи с фотохромизмом и люминесцентными свойствами минерала.

## ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Щелочно-ультраосновной массив Инагли расположен на Алданском щите. С ним связаны месторождения хромдиопсида и вермикулита, а также крупные россыпные месторождения элементов платиновой группы и золота. Ядро массива на 70–80% сложено ультраосновными породами (большой частью дунитами). На периферии развиты калиевые щелочные породы. Многочисленные пегматитовые жилы и прожилки с флогопитом, калиевым полевым шпатом, хромдиопсидом, вермикулитом, рихтеритом и магнезиоарфведсонитом выполняют радиальные трещины в центральной части дунитового ядра, а также кольцевые и радиальные трещины на периферии дунитового ядра и частично в зоне щелочных габброидов (Глаголев и др., 1974).

Пегматиты Инаглинского массива по минеральному составу разделяются на три типа: диопсид-ортоклазовые (I), амфибол-ортоклазовые (II) и микроклин-альбит-амфиболовые с эгирином и натролитом (III) (Корчагин, 1996). Пегматиты III типа подразделяются на батисит-натролитовый и лейкофенит-томсонитовый подтипы (Ефимов и др., 1963). Содалит для массива Инагли упоминается как один из компонентов интеркумулясной фазы щелочных габброидов (Mues-Schumacher et al., 1996), однако серосодержащая разновидность этого минерала – гакманит – обнаружена в пегматитах массива впервые. Пегматиты, содержащие гакманит, различны по своему минеральному составу, и по приведенной выше классификации их можно отнести ко II и III типам. В керне скважины глубиной 900 м, пройденной в дунитах центральной части массива Инагли, на глубине более 650 м обнаружены пегматиты второго типа, которые состоят из калиевого полевого шпата (50–60 об. %), калиевого магнезиоарфведсонита (25–30 об. %), диопсида (до 3 об. %), тетраферрифлогопита (до 5 об. %) и содалита-гакманита (до 3 об. %). Призальбандовая часть пегматита шириной около 1 см сложена мелкозернистыми волокнистыми веерообразными агрегатами калиевого рихтерита голубого цвета, ориентированными преимущественно перпендикулярно контакту, и мелкими чешуйками тетраферрифлогопита. Тетраферрифлогопит имеет красно-коричневый цвет, под микроскопом плеохроирует по обратной схеме абсорбции ( $N_g < N_m < N_p$ ) от бледно-оранжевого до оранжево-коричневого. Белые полупрозрачные или прозрачные бесцветные зерна гакманита размером до 0.5 см образуют тесные сростания с калиевым полевым шпатом. Под воздействием длинноволнового ультрафиолетового (365 нм) излучения они люминесцируют ярко-оранжевым цветом, приобретая розово-пурпурную окраску различной насыщенности, исчезающую при солнечном освещении.

Пегматиты III типа с гакманитом состоят в основном из калиевого полевого шпата и эгирина. Гакманит в этих пегматитах более крупный – кристаллы до 5–7 см, непрозрачные или полупрозрачные серо-зеленоватого или бело-желтоватого цвета. При возбуждении ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм минерал обнаруживает фотолюминесценцию ярко-оранжевого цвета, а в коротковолновом диапазоне (254 нм) проявляется фотолюминесценция темно-розового цвета. Фотохромизм выражен слабо – минерал приобретает неравномерно распределенную бледно-розовую окраску, которая усиливается вдоль трещин.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения химического состава гакманита использовался электронно-зондовый микроанализатор JXA-8200 фирмы Jeol (Япония) на базе растрового электронного микроскопа высокого разрешения, снабженный энергодисперсионным спектрометром с Si(Li) детектором с разрешением 133 эВ и пятью спектрометрами с волновой дисперсией. Анализировался полированный срез кристалла гакманита. В нем присутствуют трещины, заполненные вторичными минералами, которые были диагностированы по ЭД-спектрам. Химический состав минералов определялся на спектрометрах с волновой дисперсией. В качестве аналитических использовались  $K_\alpha$ -линии Si, Ti, Al, Fe, Ca, Na, K, F, S и  $L_\alpha$ -линия Ba. Измерения проводились при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 2 нА, его диаметр 10–20 мкм в зависимости от анализируемого объекта, время счета импульсов на пике линии 10 с, фон измерялся с двух сторон от пика линии – по 5 с. Коррекция аналитического сигнала на матричные эффекты осуществлялась ZAF-методом. В качестве образцов сравнения использовались минералы, аттестованные как лабораторные образцы сравнения в Институте геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск: альбит – Na, Al, диопсид – Ca, Si, пироп – Fe, ортоклаз – K, фторапатит – F, барит – Ba, сфалерит – S.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения измерялись на спектрофлюориметре Perkin-ElmerLS-55. Для измерений при температуре 77 К образцы погружались в криостат с жидким азотом, изготовленным из кварцевого стекла. ЭПР-спектры получены на спектрометре РЗЭ-1306. Спектры поглощения в инфракрасной области спектра записаны с использованием инфракрасного фурье-спектрометра FT-801 (Simex). Для получения ИК-спектра гакманит смешивался с предварительно обезвоженным KBr, истирался и спрессовывался в таблетку массой 20 мг.

Данные порошковой рентгеновской дифракции, подтвердившие принадлежность исследуемого вещества к содалиту, были получены с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker), оборудованного скинтиляционным детектором и зеркалом Гёбеля. Обработка данных проводилась с использованием программного пакета DIF-FRACplus.

Кристаллическая структура изучаемого гакманита была уточнена с помощью монокристалльного дифрактометра AXSD8 VENTURE Bruker с двумя источниками излучения и детектором Photon 100; использовалось монокроматизированное  $MoK_{\alpha}$  излучение. Сбор данных был выполнен за счет сканирования по  $\phi$  и  $\omega$  с вращением на  $0.5^{\circ}$ , экспозицией 4 с на фрейм, при расстоянии кристалл–детектор 40 мм. Стратегия сбора данных была оптимизирована с помощью программного обеспечения APEX2 (Bruker, 2003), а интенсивности рефлексов были экстрагированы и откорректированы с учетом Lorentz-поляризации в программе SAINT (Bruker, 2007). Полуэмпирическая коррекция поглощения была выполнена с применением программы SADABS (Bruker, 2009). Уточнение структуры методом наименьших квадратов выполнялось в программе CRYSTALS (Betteridge et al., 2003).

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАКМАНИТА

Данные по химическому составу гакманита из щелочных пегматитов Инагли и других щелочных массивов приведены в табл. 1. Вариации содержаний основных компонентов, кроме хлора, в исследуемом образце незначительны и составляют (мас. %, в скобках средние значения):  $Na_2O$  25.25–26.25 (25.60),  $Al_2O_3$  30.26–31.90 (31.56),  $SiO_2$  36.61–38.38 (37.20), Cl 5.63–6.34 (6.02). Атомное отношение Si/Al в близко к 1.0. Содержание серы изменяется от 0.4 до 0.7 мас. %, содержания  $K_2O$ , CaO и FeO малы и варьируют в пределах 0.02–0.13, 0.01–0.06 и 0.02–0.05 мас. % соответственно. Состав гакманита из щелочных пегматитов Инагли соответствует формуле  $Na_{8.07}K_{0.02}Fe_{0.01}^{2+}(Al_{5.96}Si_{6.04})_{\Sigma=12}O_{24.09}(Cl_{1.65}S_{0.17})_{\Sigma=1.82}$ .

В некоторых точках анализа в гакманите обнаружены примеси  $TiO_2$  (0.07–0.45 мас. %) и BaO (0.3–0.7 мас. %). Подобные концентрации примесей BaO обнаружены лишь в содалите из пегматита “линии скрещения” горы Кукисвумчорр в Хибинском массиве (Минералы, 2003) и в содалите из вулканических пород Вультуре (Di Muro et al., 2004) и Везувия (Balassone et al., 2015). Примеси  $TiO_2$  объясняются наличием микроворостков титаносодержащих минералов в гакманите.

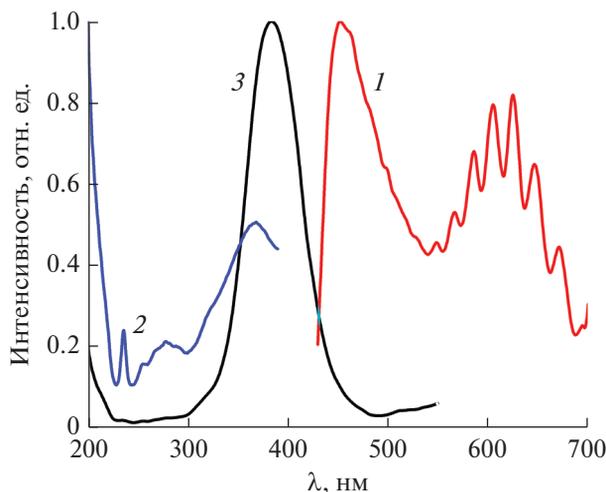
Наибольшее сходство по содержанию основных компонентов и дополнительных анионов показывают составы гакманита из Инагли, Хибин (Borgström, 1901b) и Илимаусака (Zahoransky et al., 2016) (табл. 1). С образцами гакманита из пегматитов комплекса Илимаусак инаглинский гакманит объединяет не только близость химического состава, но и похожие оптические характеристики: цвет при дневном освещении – зеленый, фотолюминесценция при длинноволновом (365 нм) ультрафиолетовом облучении – желто-оранжевая. Однако при коротковолновом (254 нм) УФ облучении фотолюминесценция образцов различается (номера образцов соответствуют порядковому номеру в табл. 1): 1 и 2 – красно-оранжевая, 3 – желто-оранжевая, 4 – оранжевая. У образца под номером 4, так же как и у инаглинского гакманита, фотохромизм

**Таблица 1.** Химический состав гакманита (мас. %)   
**Table 1.** Chemical composition of hackmanite (wt %)

Компонент	Инагли	Илимаусак			Хибинский массив	
	Иг-1	TZ_C1	HF_A-dark	ILM 158		
	<i>n</i> = 16	<i>n</i> = 12	<i>n</i> = 21	<i>n</i> = 11	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 1
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	37.3(6)	36.5(2)	36.9(3)	36.6(6)	36.99	37.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.2(5)	31.5(2)	31.5(2)	31.6(4)	31.77	31.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0.12(11)	0.01(2)	0.02(1)	0.17	1.08
FeO	0.04(2)	–	–	–	–	0.43
CaO	0.03(2)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	–	–
Na <sub>2</sub> O	25.7(3)	25.9(1)	25.7(3)	25.6(3)	25.84	24.12
K <sub>2</sub> O	0.09(3)	0.02(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.16	0.25
S	0.57(9)	0.42(6)	0.7(1)	0.4(2)	0.39	0.77
Cl	6.0(2)	6.5(1)	6.1(2)	6.5(2)	6.44	6.92
Сумма	100.75	100.95	100.98	100.9	101.76	102.03
–O=S	0.29	0.21	0.35	0.20	0.19	0.38
–O=Cl <sub>2</sub>	1.36	1.47	1.38	1.47	1.45	1.56
Сумма	99.46	99.28	99.25	99.18	100.11	99.89
Коэффициенты в формуле (Si + Al = 12)						
Si	6.05	5.95	5.98	5.96	5.96	6.04
Al	5.95	6.06	6.02	6.05	6.06	5.96
Fe <sup>3+</sup>	0.01	0.01	Н.п.о.	Н.п.о.	0.02	0.19
Ca	0.005	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	–	–
Na	8.09	8.19	8.1	8.08	8.08	7.61
K	0.02	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.03	0.05
S	0.17	0.13	0.22	0.13	0.12	0.23
Cl	1.66	1.79	1.67	1.80	1.76	1.91
Si/Al	1.02	0.98	0.99	0.98	0.99	1.01

Примечание. *n* – количество анализов. Н.п.о. – содержание компонента ниже предела обнаружения, прочерк – нет данных. 1 – гакманит из пегматита массива Инагли (авторские данные), 2–4 – гакманит из комплекса Илимаусак, Гренландия (Zahoransky et al., 2016), 5–6 – гакманит из Хибинского массива (5 – данные химического силикатного анализа гакманита по: Borgström, 1901b, 6 – данные химического анализа гакманита из пегматита, гора Юкспор по: Дорфман, 1962).

проявлен слабо. В работе (Zahoransky et al., 2016) на большом массиве данных показано, что количество серы оказывает решающее влияние на свечение S-содержащего содалита. Люминесцирующие разновидности содалита, как правило, обогащены серой по сравнению с нелюминесцирующими образцами. В то же время, есть и люминесцирующие образцы с очень низким содержанием серы. Также было установлено, что наиболее сильный фотохромизм присущ для образцов с низкими концентрациями Fe, Mn и S.



**Рис. 1.** Спектры возбуждения и люминесценции гакманита из Инагли при 77 К. Спектр люминесценции (1) измерялся при возбуждении в области 380 нм, спектры возбуждения были измерены на длинах волн свечения 430 нм (2) и 630 нм (3).

**Fig. 1.** Excitation and luminescence spectra of hackmanite from Inagli at 77 K. The luminescence spectrum (1) was measured upon excitation in the region of 380 nm, the excitation spectra were measured at the emission wavelengths of 430 nm (2) and 630 nm (3).

## СПЕКТРОСКОПИЯ ГАКМАНИТА

**Спектры оптического поглощения, свечения и возбуждения.** В образцах гакманита, изученных в работе (Medved, 1954), при облучении ультрафиолетовым излучением появляются полосы поглощения в области 530 нм, соответствующие F-центрам. В исследованных нами образцах гакманита из Инагли F-центры практически не появляются при фотоокрашивании, но легко образуются при рентгеновском облучении (окрашивании) пластинки, вырезанной из кристалла. Наиболее эффективно фотоокрашивание происходит в областях трещин. Тем не менее, наблюдается люминесценция, связанная с  $S_2^-$  анионами, характерная для ранее исследованных образцов гакманита из других месторождений при возбуждении в области 380 нм (Kirk et al., 1965; Sidike et al., 2007). Ее спектр приведен на рис. 1. В спектре люминесценции наблюдаются две полосы: широкая бесструктурная полоса с максимумом в области 450 нм и полоса с максимумом 610 нм. Последняя имеет характерную колебательную структуру. Расстояние между колебательными полосами составляет  $535 \text{ см}^{-1}$ . Природа этой полосы обусловлена переходами в молекулярных центрах  $S_2^-$  (Kirk et al., 1965; Sidike et al., 2007).

Можно рассчитать длину связи S–S ( $d_{ss}$ ) в молекуле  $S_2^-$  по эмпирической формуле, предложенной в работе (Steudel, 1975):  $d_{ss}(\text{Å}) = 2.57 - 9.47 \times 10^{-4} \omega_{ss} (\text{см}^{-1})$ , где  $\omega_{ss}$  – частота деформационных колебаний связей S–S, которая оценивается на основе спектра люминесценции по расстоянию между соседними пиками в колебательной структуре и равна  $535 \text{ см}^{-1}$ . Длина связи S–S в исследуемом гакманите равна  $2.06 \text{ Å}$ , что близко к длине связи для центра  $S_2^-$  в содалите (Sidike et al., 2007).

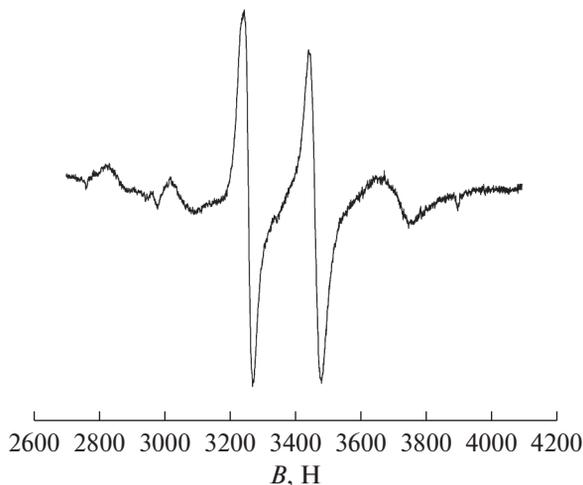


Рис. 2. Спектр ЭПР необлученного гакманита из Инагли.

Fig. 2. EPR spectrum of unirradiated hackmanite from Inagli.

Спектр возбуждения люминесценции с максимумом 450 нм приведен на рис. 1 (кривая 2). В нем наблюдается широкая полоса с максимумом 470 нм и подъем в области 200 нм. В спектре возбуждения свечения с максимумом 610 нм наблюдается широкая полоса в области 380 нм (рис. 1, кривая 3).

Широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом в области 450 нм обусловлена молекулярными центрами  $O_2^-$  (Norrbo et al., 2016).

**Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).** В спектре ЭПР инаглинского гакманита наблюдались две полосы с  $g = 2.016$  и  $g = 2.006$  (рис. 2). Линия  $g = 2.016$  связана с серосодержащими центрами, например  $S_2^-$  (Hodgson et al., 1967). Линия  $g = 2.006$  обусловлена кислородными центрами  $O_2^-$ , которые также участвуют и в люминесценции.

При облучении кристаллов ультрафиолетовым излучением в ЭПР-спектре не появляются линии, характерные для F-центров (вакансия хлора, захватившая электрон), которые наблюдались в других образцах гакманита (Hodgson et al., 1967). Как было отмечено выше, фотохромный эффект в исследуемом образце хорошо проявляется лишь вдоль трещин. Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии вакансионного механизма компенсации заряда в исследуемых образцах.

**ИК-спектроскопия.** Спектр поглощения таблетки КВг с порошком гакманита приведен на рис. 3. Инфракрасные спектры были получены в области от 4500 до 520  $cm^{-1}$ . В спектре ИК-поглощения наблюдается полоса с максимумом при 667  $cm^{-1}$ , связанная с деформационными колебаниями тетраэдрического каркаса (Henderson, Taylor, 1979; Ballirano et al., 1991; Carvalho et al., 2018). Полосы с максимумами при 711 и 735  $cm^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям входящих в каркас цепочек  $O-Si-O$  и  $O-Al-O$  соответственно (Stroud et al., 1979; Carvalho et al., 2018). Полоса с максимумом при 982  $cm^{-1}$  отражает валентные колебания  $Si-O$ . Пик в области 1028  $cm^{-1}$  связан с асимметричными валентными колебаниями  $Si-O-Si$  (Henderson, Taylor, 1979; Ballirano et al., 1991). Появление полосы в области 1715  $cm^{-1}$  обусловлено комбинацией мод  $T-O$  при 711 и 982  $cm^{-1}$ , а полоса при 1968  $cm^{-1}$  связана с обертоном мод  $T-O$  при 667 и 982  $cm^{-1}$  (Bellatreccia, 2009;

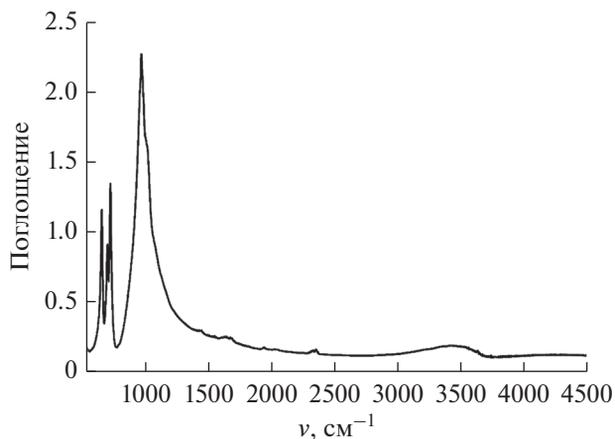


Рис. 3. ИК-спектр гакманита из Инагли.

Fig. 3. IR spectrum of hackmanite from Inagli.

Zilio, Vagnato, 1984). Пики в области  $1426$  и  $2353\text{ см}^{-1}$ , скорее всего, обусловлены колебаниями  $\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_2$  воздуха, соответственно. Широкая асимметричная полоса с максимумом в области  $3457\text{ см}^{-1}$  объясняется валентными колебаниями молекул воды, поглощенной порошковым образцом; ей соответствует мода деформационного колебания при  $1636\text{ см}^{-1}$  (Bellatreccia et al., 2009).

### ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ГАКМАНИТА

**Рентгеноструктурное исследование.** Кристаллографические характеристики изученного гакманита, данные монокристалльного эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 2. Уточняемыми параметрами являлись: шкальные факторы, координаты, заселенность позиций внекаркасных атомов и параметры смещения атомов. Окончательные координаты атомов и параметры их смещения даны в табл. 3, избранные межатомные расстояния и углы – в табл. 4. Для сравнения в табл. 4 приведены данные, полученные для гакманита из массива Сент-Илер (Канада) с параметром элементарной ячейки  $a = 8.877\text{ \AA}$  (Peterson, 1983).

**Описание структуры.** Кристаллическая структура содалита-гакманита представлена на рис. 4. Ее основой является алюмосиликатный каркас содалитового типа (SOD), состоящий из плоских шестерных колец из  $\text{AlO}_4$ - и  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, уложенных с последовательностью чередования ABCABC в направлении тройной оси  $\langle 111 \rangle$  (рис. 4, а). Содалитовые полости кубооктаэдрической формы ограничены шестью четырехчленными кольцами тетраэдров параллельно  $\{100\}$  и восемью шестичленными кольцами тетраэдров параллельно  $\{111\}$  (рис. 4, б). Расстояния  $\text{Al}-\text{O} = 1.7417(3)\text{ \AA}$  и  $\text{Si}-\text{O} = 1.6212(3)\text{ \AA}$  указывают на полную упорядоченность каркаса. Восемь ионов натрия в кубической элементарной ячейке структурно эквивалентны и лежат на ее диагоналях, причем четыре иона Na располагаются вблизи иона хлора в центре куба и четыре – вблизи ионов хлора в вершинах куба. Na координирован одним атомом Cl, тремя атомами O на расстоянии  $\sim 2.36\text{ \AA}$  и тремя атомами O на расстоянии  $\sim 3.08\text{ \AA}$  (рис. 4, в). Cl тетраэдрически координирован атомами Na ( $\text{Cl}-\text{Na} = 2.7454(4)\text{ \AA}$ ). Уточненная заселенность позиции хлора составляет  $0.9543(9)$  (т.е.  $< 1$ ), что может быть объяснено частичным замещением его на серу. Спектры возбуждения и люминесценции образца гакманита подтвер-

**Таблица 2.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры гакманита из Инагли  
**Table 2.** Crystallographic characteristics, experimental data and structure refinement results for hackmanite from Inagli

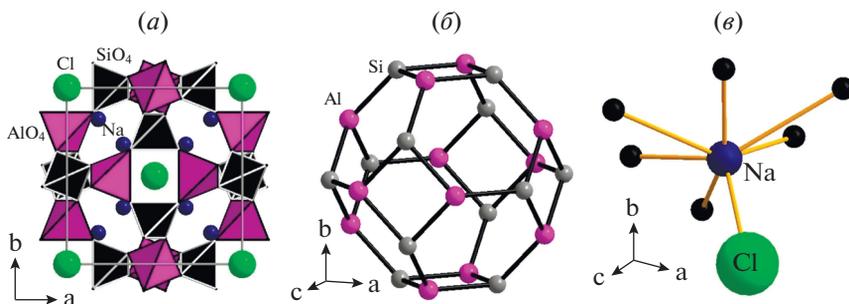
Сингония, пр. гр.	Кубическая, $P\bar{4}3n$
$a$ , Å	8.8939(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	703.52(7)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.279
Размеры кристалла, мм	0.039 × 0.033 × 0.016
Поглощение $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.801
$T$ , К	293
Дифрактометр	AXSD8 VENTURE Bruker
Тип излучения; длина волны, Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
Тип сканирования	$\omega$ , $\phi$
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$ , град	3.239–36.249°
Пределы $h$ , $k$ , $l$	$-14 < h < 14$ , $-14 < k < 14$ , $-14 < l < 14$
Общее число отражений/число усредненных отражений/ $R_{\text{уср}}$ /число независимых отражений ( $I > 3\sigma(I)$ )	32022/575/2.7/557
Метод уточнения	МНК по $F$
Число уточняемых параметров	19
$S$	1.02
$R_1/wR_2$	2.76/2.39
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-1.06/0.30

**Таблица 3.** Координаты атомов, заселенность позиций (sof) и эквивалентные параметры атомных смещений  $U_{\text{экв}}$  в кристаллической структуре гакманита  
**Table 3.** Atomic coordinates, site occupancies ( $q$ ) and equivalent atomic displacement parameters ( $U_{\text{eqv}}$ ) for hackmanite crystal structure

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Sof	$U_{\text{экв}}$ , Å <sup>2</sup>
Si	0.25	0	0.5	1.000	0.0050
Al	0.25	0.5	0	1.000	0.0047
O	0.13944(6)	0.43899(5)	0.14968(6)	1.000	0.0089
Na	0.17830(5)	0.17830(5)	0.17830(5)	1.000	0.0176
Cl	0	0	0	0.949(7)	0.0230

**Таблица 4.** Межатомные расстояния (Å) и значения некоторых углов (°) в структуре гакманита  
**Table 4.** Interatomic distances (Å) and angles (°) in the hackmanite structure

	Данная работа	Peterson, 1983		Данная работа	Peterson, 1983
Si–O (×4)	1.6212(3)	1.617(2)	Na–O (×3)	2.3579(6) Å	2.349(2)
Al–O (×4)	1.7417(3)	1.744(1)	Na–O' (×3)	3.0828(6) Å	3.084(2)
O–Si–O (×4)	107.63(2)	107.6(1)	Na–Cl	2.7454(4) Å	2.736(1)
O–Si–O (×2)	113.22(5)	113.3(1)	Cl–Na–O (×3)	114.90(2)	114.9(1)
O–Al–O (×4)	108.59(2)	108.6(1)	Cl–Na–O (×3)	101.06(6)	101.1(1)
O–Al–O (×2)	111.26(5)	111.2(1)			
Al–O–Si	138.44(4)	138.1(1)			



**Рис. 4.** Кристаллическая структура гакманита: *a* – элементарная ячейка, *б* – схематическое изображение содалитовой полости; *в* – атом натрия, координированный шестью атомами кислорода и атомом хлора.  
**Fig. 4.** Hackmanite crystal structure: an unit cell (*a*), schematic view of the sodalite cavity (*b*); a sodium atom coordinated by six oxygen atoms and a chlorine atom (*c*).

ждают наличие в гакманите иона  $S_2^-$ . Предполагается, что один из атомов серы молекулы  $S_2^-$  находится в частном положении 2(*a*), замещая Cl, а второй, расположенный от него на расстоянии  $\sim 2.06 \text{ \AA}$ , может находиться либо в частном положении 12(*f*) на грани элементарной ячейки, либо в общем положении 24(*i*) (в этом случае его позиция расщепляется). Из-за низкой заселенности при уточнении кристаллической структуры эти позиции локализовать не удается.

Анализ локального баланса валентных усилий по методу (Bresе, O’Keeffe, 1991) в структуре гакманита, представленный в табл. 5, показывает, что валентное насыщение позиции Cl составляет 0.8 валентных единиц. Это может быть объяснено наличием в данной позиции в качестве примеси молекулярного центра  $S_2^-$ , в котором более валентно насыщен второй атом S. При этом расчет указывает на отсутствие в данной структурной позиции более высокозарядных анионов  $S^{2-}$ ,  $S_2^{2-}$  или  $(SO_4)^{2-}$ , о присутствии которых в структуре гакманита сообщалось ранее (Curutchet, Le Bahers, 2016; Goettlicher et al., 2013; Sidike et al., 2007; Peterson, 1983).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектры оптического поглощения, свечения и возбуждения, полученные для содалита (гакманита) из щелочных пегматитов щелочно-ультраосновного массива Инагли, показали наличие молекулярных центров  $O_2^-$  и  $S_2^-$ . ЭПР-спектр не имеет характерных для F-центров (вакансия хлора, захватившая электрон) линий, что указывает на отсутствие вакансионного механизма компенсации заряда в исследуемом минерале. Согласно полученным данным, дополнительные анионы в гакманите из мас-

**Таблица 5.** Расчет баланса валентных усилий для гакманита из Инагли  
**Table 5.** Calculation of the bond valence balance for hackmanite from Inagli

	Si	Al	Na	$\Sigma$
O	1.008 <sup>(×4)</sup>	0.782 <sup>(×4)</sup>	0.221 <sup>(×3)</sup> ; 0.031 <sup>(×3)</sup>	2.043
Cl	–	–	0.200 <sup>[×4]</sup>	0.800
$\Sigma$	4.032	3.128	0.958	

сива Инагли представлены  $\text{Cl}^-$  и  $\text{S}_2^{2-}$  с длиной связи S–S, равной 2.06 Å. Выполненные расчеты указывают на отсутствие в структуре гакманита таких анионов, как  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  и  $(\text{SO}_4)^{2-}$ .

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность проф. И.В. Пекову за ценные комментарии, позволившие улучшить качество рукописи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-00388). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Глаголев А.А., Корчагин А.М., Харченков А.Г. Щелочно-ультраосновные массивы Арбарастах и Инагли. М.: Наука, 1974. 175 с.

Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкпор Хибинского массива. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 186 с.

Ефимов А.Ф., Кравченко С.М., Власова Е.В. К минералогии щелочных пегматитов Инаглинского массива // Труды Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. 1963. № 16. С. 141–175.

Корчагин А.М. Инаглинский плутон и его полезные ископаемые. М.: Недра, 1996. 156 с.

Минералы. Справочник. Т. V. Каркасные силикаты. Выпуск 1. Силикаты с разорванными каркасами. Полевые шпаты / Отв. ред. Мозгова Н.Н., Соколова М.Н. М.: Наука, 2003. 583 с.

### SULFUR-BEARING SODALITE – HACKMANITE IN ALKALINE PEGMATITES OF THE INAGLI MASSIF (ALDAN SHIELD): CRYSTAL AND CHEMICAL FEATURES, PHOTOCROMISM AND LUMINESCENCE

T. A. Radomska<sup>a,\*</sup>, E. V. Kaneva<sup>a</sup>, R. Yu. Shendrik<sup>a</sup>, L. F. Suvorova<sup>a</sup>, and N. V. Vladyskin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia

\*e-mail: taniaojigova@mail.ru

The sulfur-containing sodalite – hackmanite has been found for the first time in alkaline pegmatites of the alkaline-ultrabasic Inagli massif (South Yakutia, Russia). Pegmatites with hackmanite have an amphibole-orthoclase ( $\pm$ diopside) and microcline-albite-amphibole ( $\pm$ aegirine) composition. Chemical composition of hackmanite (EPMA, wt %) is  $\text{Na}_2\text{O}$  25.6,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  31.56,  $\text{SiO}_2$  37.20,  $\text{Cl}$  7.32,  $\text{S}$  0.57,  $\text{K}_2\text{O}$  0.09,  $\text{CaO}$  0.03,  $\text{FeO}$  0.04. The empirical formula, calculated on

12 cations (Si, Al) is  $\text{Na}_{8.07}\text{K}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}^{2+}(\text{Al}_{5.96}\text{Si}_{6.04})_{\Sigma=12}\text{O}_{24.09}(\text{Cl}_{1.65}\text{S}_{0.17})_{\Sigma=1.82}$ . The spectra of optical absorption, luminescence and excitation of the mineral revealed the presence of molecular centers  $\text{O}_2^-$  and  $\text{S}_2^-$ . The EPR spectrum is indicative of the absence of a vacancy charge compensation mechanism in the studied sample of hackmanite. Thus, additional anions in the hackmanite of the Inagli massif are also represented by  $\text{Cl}^-$  and  $\text{S}_2^-$  with an S–S bond length of 2.06 Å. Structural data are indicative of the absence of anions  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  and  $(\text{SO}_4)^{2-}$ .

**Keywords:** hackmanite, sodalite, Inagli alkaline-ultrabasic massif, Aldan shield, electron probe microanalysis, X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance

### REFERENCES

Allan R. Manual of Mineralogy. Edinburg: A & C Black, 1834. P. 113–115.

- Armstrong J.A., Weller M.T. Structural observation of photochromism. *Chem. Commun.* **2006**. Vol. 10. P. 1094–1096.
- Balassone G., Bellatreccia F., Ottolini L., Mormone A., Petti C., Ghiara M. R., Altomare A., Saviano M., Rizzi R., D'Orazio L. Sodalite-group minerals from Somma-Vesuvius volcano (Naples, Italy): a combined EPMA, SIMS and FTIR crystal chemical study. *Canad. Miner.* **2015**. Vol. 0. P. 1–19.
- Ballentyne D.W.G., Bye K.L. The nature of photochromism in chlorosodalites from optical data. *J. Physics D: Appl. Phys.* **1970**. Vol. 3. P. 1438–1443.
- Ballirano P., Maras A., Burragato F., Mottana A. Sodalite from Vetralla (Roman potassic province) and Bancroft (Ontario, Canada): observed and simulated IR spectra. *Rendiconti Lincei.* **1991**. Vol. 2. N 4. P. 361–369.
- Bellatreccia F., Della Ventura G., Piccinini M., Cavallo A., Brilli M. H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in minerals of the haüyne-sodalite group: an FTIR spectroscopy study. *Miner. Mag.* **2009**. Vol. 73. N 3. P. 399–413.
- Betteridge P.W., Carruthers J.R., Cooper R.I., Prout K., Watkin D.J. Crystals version 12: software for guided crystal structure analysis. *J. Appl. Crystall.* **2003**. Vol. 36. P. 1487.
- Borgström L.H. Uvarovite and hackmanite. *Geologiska föreningens i Stockholm förhandlingar.* Stockholm, **1901a**. Vol. 23. P. 557–566.
- Borgström L.H. Hackmanit ett nytt mineral i sodalit gruppen. *Geologiska föreningens i Stockholm förhandlingar.* Stockholm, **1901b**. Vol. 23. P. 563–569 (in German).
- Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystall.* **1991**. B. Vol. 47. P. 192–197.
- Bruker. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A. **2003**.
- Bruker. SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A. **2007**.
- Bruker. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A. **2009**.
- Carvalho J.M., Norrbo I., Ando R.A., Brito H.F., Fantinia M.C.A., Lastusaarib M. Fast, low-cost preparation of hackmanite minerals with reversible photochromic behavior using a microwave-assisted structure conversion method. *Chem. Commun.* **2018**. Vol. 54. N 53. P. 7326–7329.
- Curuchet A., Le Bahers T. Modeling the photochromism of S-doped sodalities using DFT, TD-DFT, and SAC-CI methods. *Inorganic Chem.* **2016**. Vol. 56. N 1. P. 414–423.
- Deb S.K., Gallivan J.B. Photoluminescence of O<sub>2</sub><sup>-</sup> and S<sub>2</sub><sup>-</sup> ions in synthetic sodalites. *J. Luminescence.* **1972**. Vol. 5. P. 348–360.
- Di Muro A., Bonaccorsi E., Principe C. Complex colour and chemical zoning of sodalite-group phases in a haüynophyre lava from Mt. Vulture, Italy. *Miner. Mag.* **2004**. Vol. 68. N 4. P. 591–614.
- Dorfman M.D. Mineralogy of pegmatites and zones of weathering in ijolite-urtites of the Yukspor Mountain, Khibiny massif. Moscow-Leningrad: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, **1962**. 186 p. (in Russian).
- Efimov A.F., Kravchenko S.M., Vlasova E.V. On the mineralogy of alkaline pegmatites of the Inagli massif. *Proc. Institute Miner., Geochem. Crystal Chem. Rare Elements.* **1963**. N 16. P. 141–175 (in Russian).
- Glagolev A.A., Korchagin A.M., Kharchenkov A.G. Alkaline-ultrabasic Arbarastakh and Inagli massifs. Moscow: Nauka, **1974**. 175 p. (in Russian).
- Goettlicher J., Kotelnikov A., Suk N., Kovalski A., Vitova T., Steininger R., Sulfur K X-ray absorption near edge structure spectroscopy on the photochrome sodalite variety hackmanite. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials.* **2013**. Vol. 228. P. 157–171.
- Henderson C.B.M., Taylor D. Infrared spectra of aluminogermanate- and aluminate-sodalites and a re-examination of the relationship between T-O bond length, T-O-T angle and the position of the main i.r. absorption band for compounds with framework structures. *Spectrochimica Acta.* **1979**. Vol. 35. P. 929–935.
- Hodgson W.G., Brinen J.S., Williams E.F. Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites. *J. Chem. Physics.* **1967**. Vol. 47. N 10. P. 3719–3723.
- Kaiheriman M., Maimaitinaisier A., Rehiman A., Sidike A. Photoluminescence properties of green and red luminescence from natural and heat-treated sodalite. *Physics Chem. Miner.* **2014**. Vol. 41. P. 227–235.
- Kirk R.D. The luminescence and tenebrescence of natural and synthetic sodalite. *Amer. Miner.* **1955**. N 40. P. 22–31.
- Kirk R.D., Schulman J.H., Rosenstock H.B. Structure in the luminescence emission of the S<sub>2</sub><sup>-</sup> ion. *Solid State Communications.* **1965**. Vol. 3. N 9. P. 235–239.
- Korchagin A.M. Inagli pluton and its mineral resources. Moscow: Nedra, **1996**. 156 p. (in Russian).
- Medved D.B. Hackmanite and its tenebrescent properties. *Amer. Miner.* **1954**. Vol. 39. P. 615–629.
- Minerals. Reference book. Vol. V. Tectosilicates. Issue 1. Tectosilicate Al-Si Framework. Feldspars. Ed. by N.N. Mozgova and M.N. Sokolova. Moscow: Nauka, **2003**. 583 p. (in Russian).
- Mues-Schumacher U., Keller J., Kononova V.A., Suddaby P.J., Mineral chemistry and geochronology of the potassic alkaline ultramafic Inagli Complex, Aldan Shield, eastern Siberia. *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. N 5. P. 711–730.

- Norrbo I., Gluchowski P., Paturi P., Sinkkonen J., Lastusaari M. Persistent luminescence of tenebrescent  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$ : multifunctional optical markers. *Appl. Mat. Interfaces*. **2016**. Vol. 8. P. 11592–11602.
- Peterson R.C. The structure of hackmanite, a variety of sodalite, from Mont St-Hilaire, Quebec. *Canad. Miner.* **1983**. Vol. 21. P. 549–552.
- Sidike A., Sawuti A., Wang X.-M., Zhu H.-J., Kobayashi S., Kusachi I., Yamasita N. Fine structure in photoluminescence spectrum of  $\text{S}_2^-$  center in sodalite. *Physics Chem. Miner.* **2007**. Vol. 34. P. 477–484.
- Stuedel R. Ermittlung von SS-kernabständen aus schwingungsspektren (Determination of SS bond distances from vibrational spectra). *Zeitschrift für Naturforschung*. **1975**. Vol. 30b. P. 281–282 (in German).
- Stroud C.E., Stencil J.M., Todd Jr. L.T. Infrared spectra of cathodochromic sodalite. *J. Chem. Phys.* **1979**. Vol. 83. P. 2378–2382.
- Taylor M.J., Marshall D.J., Forrester P.A., McLaughlan S.D., Forrester P. A. Colour centres in sodalites and their use in storage displays. *Radio Electronic Engineer*. **1970**. Vol. 40. N 1. P. 17–24.
- Warner T.E. Artificial hackmanite  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_{1.8}\text{S}_{0.1}$  by a structure-conversion method with annealing under a reducing atmosphere. In: *Synthesis, properties and mineralogy of important inorganic materials*. Wiley, Hoboken, **2011**. P. 240–253.
- Warner T.E., Hutzen A.J.H. The effects of sulfur intercalation on the optical properties of artificial ‘hackmanite’,  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_{1.8}\text{S}_{0.1}$ ; ‘sulfosodalite’,  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}$ ; and natural tugtupite,  $\text{Na}_8[\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}](\text{Cl},\text{S})_{2-8}$ . *Physics Chem. Miner.* **2012**. Vol. 39. P. 163–168.
- Williams E.R., Simmonds A., Armstrong J.A., Weller M.T. Compositional and structural control of tenebrescence. *J. Mater. Chem.* **2010**. Vol. 20. P. 10883–10887.
- Zahoransky T., Friis H., Marks M.A.W. Luminescence and tenebrescence of natural sodalites: a chemical and structural study. *Physics Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. P. 459–480.
- Zilio S.C., Bagnato V.S. Infrared spectra of natural sodalite. *J. Chem. Phys.* **1984**. Vol. 88. N 7. P. 1373–1376.