

Синтез фтор-содержащего содалита и изучение его свойств

А. Р. Котельников¹, Т. И. Щекина², Е. Н. Граменицкий², Е. С. Зубков¹, А. М. Ковальский¹, Н. И. Сук¹,
З. А. Котельникова³

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

²Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

kotelnik@iem.ac.ru; факс: 8 (496) 524 4425, тел.: 8 (496) 524 4425

Ключевые слова: Синтез, фтор-содалит, параметры элементарных ячеек, изоморфизм.

Ссылка: Котельников, А. Р., Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, Е. С. Зубков, А. М. Ковальский, Н. И. Сук., З. А. Котельникова (2011), Синтез фтор-содержащего содалита и изучение его свойств, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6049, doi:10.2205/2011NZ000179.

Синтез фтор-содержащего содалита проводили в интервале температур 400÷750°C при давлении 1.0÷2.0 кбар в присутствии растворов NaF различной концентрации. Показано, что содалит устойчив при концентрациях фторида натрия больших, чем 5 мас.% (при 400°C), 10 мас.% (при 500 и 650°C). Составы синтетических F-содалитов изучены микронзондовым методом. Ранее [Якубович и др., 2010] было показано, что фтор входит в структуру содалита в форме «криолитового» аниона – группы AlF_6^{3-} . На основе большого количества микронзондовых анализов фтор-содержащих содалитов (пересчет анализов содалита на кристаллохимические формулы проводили из суммы $\text{Al}+\text{Si}=12$) показано, что при концентрации фтора до 3 формульных единиц (ф.е.) его содержание в содалите линейно коррелирует с количеством Al (ф.е.); а при содержании $\text{F} = 3.5 \div 5$ (ф.е.) он прямо коррелирует с количеством Si (ф.е.) (рис.1). Данный факт свидетельствует о возможности вхождения фтора в содалит в виде малладритового аниона (SiF_6^{2-}). На основе рентгеновских данных проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтетических фтор-содержащих содалитов. Показано, что в среднем ПЭЯ составляют: $a=9.045(\pm 0.006)$ [Å]; $V=740.0(\pm 1.5)$ [Å]³. По данным Эпельбаума и др. [Эпельбаум и др., 1970] отстроена корреляционная зависимость параметра «а» синтетических содалитов от радиуса аниона: $a, [\text{Å}] = 8.6795 + 0.13187 \cdot (R) [\text{Å}] \pm 0.025 [\text{Å}]$ (расчет для $n=8$; $S_x = 0.29$); где (R) – радиус аниона, [Å]. Эта зависимость показана на рис. 2. На основе этих данных оценен размер анионной группы AlF_6^{3-} ; он составляет примерно 2.7 ± 0.2 [Å]. Радиус AlF_6^{3-} сопоставим с размером анионной группы SO_4^{2-} (2.98 Å), поэтому можно ожидать хорошей смесимости в ряду фтор- и сульфат-содержащих содалитов.

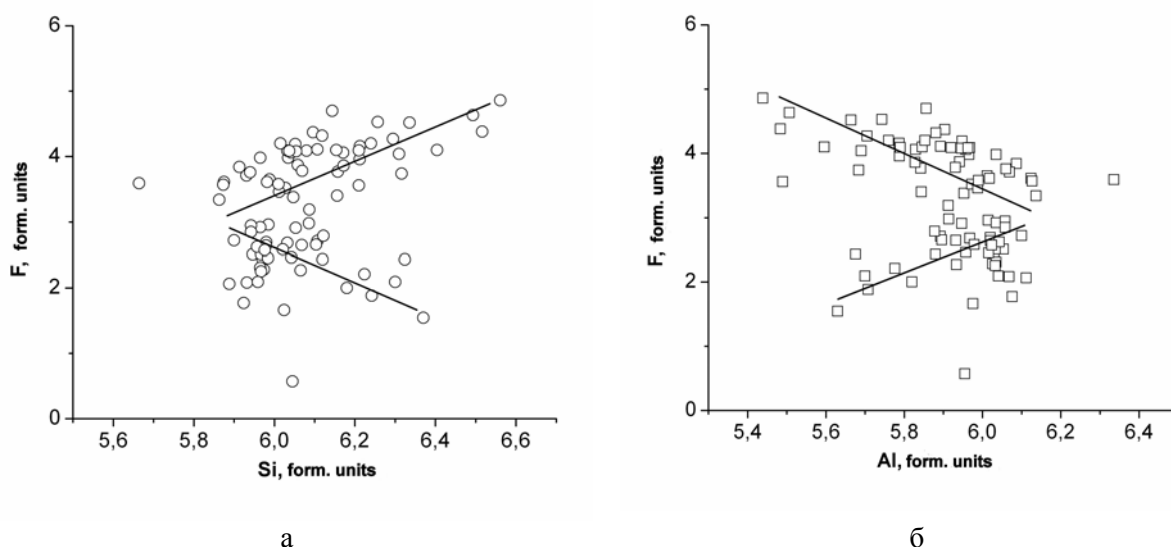


Рис. 1. Зависимость содержания фтора от количества кремния (а) и алюминия (б)

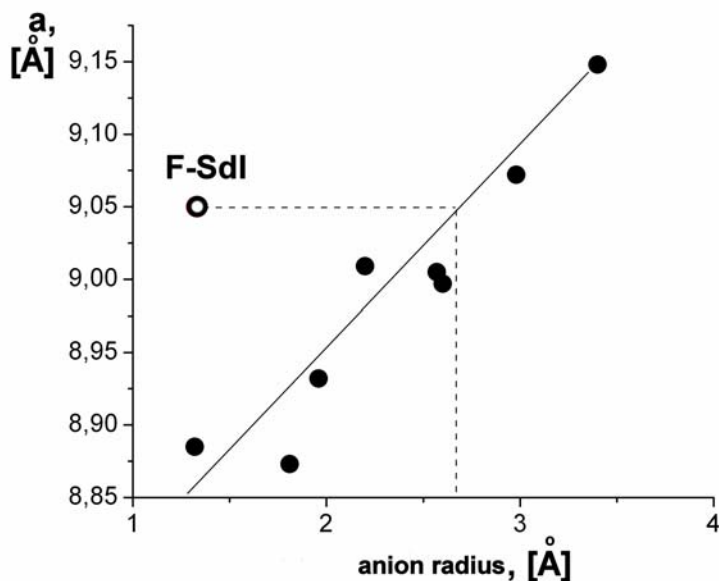


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки содалита от радиуса аниона

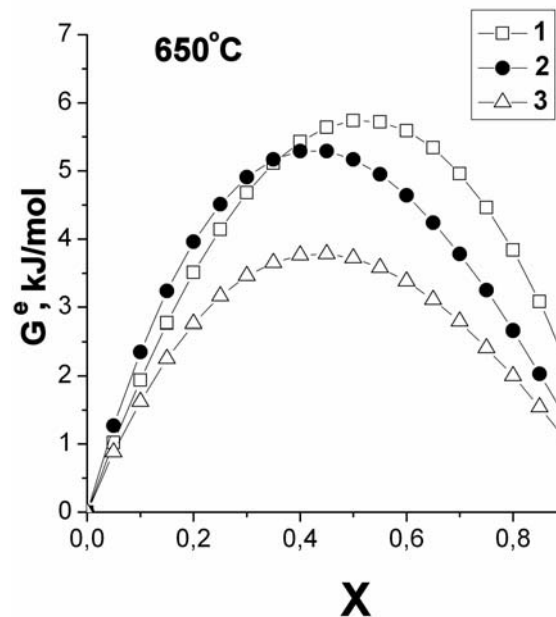


Рис. 3. Избыточные энергии смешения твердых растворов: 1 – (Cl, AlF₆)–Sdl; 2 – (Cl, SO₄)–Sdl; 3 – (K, SO₄)–Fsp

При 650°C и 2 кбар изучен изоморфизм между хлор- и фтор-содержащими содалитами. Показано существование области распада твердого раствора содалитов, границы области следующие: $X_F^{\text{Sod}}=0.09$ и $X_F^{\text{Sod}}=0.945$. По границам области несмесимости рассчитаны параметры модели Маргулеса для твердых растворов хлор- и фтор-содержащих содалитов: $W1=24.7(\pm 4.2)$ и $W2=21.3(\pm 3.8)$ кДж/моль. На основе этих параметров рассчитаны избыточные энергии смешения твердых растворов хлор- и фтор-содержащих содалитов (рис. 3). На рис. 3 показаны также избыточные энергии смешения (Na, K)-полевых шпатов.

Таблица 1. Минеральный парагенезис пегматитов Ловозерского массива, содержащий фтор-содалит

Парагенезис: (Cl,S,F)- Sdl + Williomite + K- feldspar + Amf1 + Amf2 + Ussingite + Natrolite + Lomonosovite + Eudialite + Stenstrupine + (Na,Ce)- Apatite	
Минерал	Формула
(Cl,S,F)-содалит	$\text{Na}_{8.28}\text{Al}_{6.03}\text{Si}_{5.96}\text{O}_{23.57}(\text{Cl})_{1.41}(\text{SO}_4)_{0.61}(\text{F})_{0.48}$
виллиомит	NaF
K- feldspar	KAlSi_3O_8
Amf(1)	$(\text{Na}_{2.35}\text{K}_{0.75})_{3.10}(\text{Mg}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{1.92}\text{Mn}_{0.70})_{3.32}(\text{Al}_{0.20}\text{Fe}^{3+}_{0.78})_{0.98}[\text{Si}_{8.00}\text{Ti}_{0.33}] \text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Amf(2)	$\text{Na}_{3.80}(\text{Mg}_{0.16}\text{Mn}_{0.08}\text{Fe}^{2+}_{1.63})_{1.87}\text{Ti}_{0.34}(\text{Al}_{0.23}\text{Fe}^{3+}_{1.47})_{1.70}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Уссингит	$\text{Na}_{1.97}\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{3.04}\text{O}_8[\text{OH}]_{1.10}$
Натролит	$\text{Na}_{1.95}\text{Al}_{2.00}\text{Si}_{3.05}\text{O}_{10.07} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ломоносо-вит	$\text{Na}_{8.47}(\text{Mg}_{0.11}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.27})_{0.63}\text{Si}_{3.89}\text{P}_{1.96}\text{Ti}_{2.19}\text{Nb}_{0.84}\text{O}_{24}$
Эвдиалит	$\text{Na}_{6.56}\text{Ca}_{0.73}\text{K}_{0.14}\text{Mn}_{0.53}\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.19}\text{Si}_{9.05}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{24}[\text{SO}_4]_{0.11}\text{Cl}_{0.15}(\text{OH})_{2.4}$
Стенstrupин	$\text{Na}_{6.49}\text{Mn}_{0.48}\text{Ca}_{1.14}(\text{La}_{0.15}\text{Ce}_{0.50}\text{Nd}_{0.23})_{0.88}\text{Th}_{0.05}\text{Si}_{5.47}\text{P}_{2.70}\text{O}_{24}$
(Na,Ce)-апатит	$\text{Na}_{8.15}(\text{Ca}_{0.31}\text{Sr}_{0.46}\text{Ba}_{0.05})_{0.82}(\text{La}_{0.46}\text{Ce}_{1.31}\text{Pr}_{0.15}\text{Nd}_{0.73})_{2.65}\text{P}_{6.45}\text{O}_{24}(\text{OH})_2$

КОТЕЛЬНИКОВ И ДР.: ФТОР-СОДЕРЖАЩИЙ СОДАЛИТ

Изучены парагенетические ассоциации минералов из Ловозерского щелочного массива, содержащие содалит и виллиомит. В таблице 1 показаны минералы из данного парагенезиса. Показано вхождение фтора в содалит, представленный твердым раствором нозеана и хлор-содалита. Мольная доля минерала фтор-содалита составляет примерно 0.15.

Литература

Эпельбаум, М. Б., Ю. Е. Горбатый, В. Ф. Гусынин, И. П. Иванов (1970), Исследование натриевых содалитов с различными внутрикаркасными анионами, *Очерки физико-химической петрологии, том. II*, сс. 269–280.

Якубович, О. В., А. Р. Котельников, Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, Е. С. Зубков (2011), Новый представитель в структурном типе содалита с анионами $[\text{AlF}_6]^{3-}$ в микропорах тетраэдрического каркаса, *Кристаллография, том 56, № 2*, сс. 217–224.