

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

АНИОН-РАДИКАЛ S_2^- В ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТАХ
(НА ПРИМЕРЕ ФЕЛЬДШПАТОИДОВ, СКАПОЛИТОВ И ВЕЗУВИАНА)

© 2025 г. Д. чл. Р. Ю. Шендрик^{1, 2, *}, д. чл. Н. В. Чуканов^{3, 4},
д. чл. Т. Л. Паникоровский⁵, М. Ф. Вигасина⁴, почетный член И. В. Пеков⁴

¹ Институт геохимии СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033, Россия

² Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, лаборатория минералогии,
б-р Пуйпа, 9г, Петропавловск-Камчатский, 683006, Россия

³ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, пр-т Академика Семенова, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

⁴ Московский государственный университет, геологический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991, Россия

⁵ Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209, Россия

Поступила в редакцию: 09.04.2025

После доработки: 26.04.2025

Принята к публикации: 05.05.2025

Обобщены опубликованные ранее данные о S_2^- -содержащих минералах групп содалита, канкринита и скаполита, а также приведены новые данные об анион-радикале S_2^- в гаюине с соразмерно модулированной структурой и в везувиане. Показано, что анион-радикал S_2^- достаточно широко распространен в качестве примеси в этих минералах и влияет на их окраску как желтый хромофор, а также на такие физические свойства, как характер люминесценции, ЭПР-, КР- и оптические электронные спектры в видимой и ближних ИК- и УФ-областях. Сделан вывод о том, что анион-радикал S_2^- играет важную роль в геохимии серы и может рассматриваться как информативный геохимический маркер.

Ключевые слова: бисульфидный анион-радикал, фельдшпатоиды, скаполит, везувиан, люминесценция, ЭПР, КР-спектроскопия, спектроскопия поглощения, фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0869605525030066

ВВЕДЕНИЕ

Долгое время считалось, что основной формой сульфидной серы в оксосолях является анион S^{2-} . Примерами таких минералов являются члены изоморфной системы гельвин–гентгельвин–даналит $(Mn, Zn, Fe^{2+})_8(Be_6Si_6O_{24})S_2$ (Hassan and Grundy, 1985). Формула с тем же дополнительным анионом, $Na_6Ca_2(Al_6Si_6O_{24})S_2$, приписывалась лазуриту — другому кубическому минералу с каркасом содалитового топологического типа (Hassan et al., 1985). Однако впоследствии с применением оптической спектроскопии было показано (Ostroumov et al., 2002), что синяя и зеленая окраска минералов группы содалита из лазуритовых месторождений связана с присутствием анион-радикалов — желтых (S_2^- и S_6) и синих (S_3^- и SO_3^-) хромофоров (здесь и далее индекс « \cdot^- » означает неспаренный электрон).

Синтетический аналог лазурита — синий пигмент ультрамарин. Однако были синтезированы также зеленый, красный и фиолетовый ультрамарины близкого состава, в которых хромофорами являются S_2^- (желтый), S_3^- (синий) и S_4^- (красный) анион-радикалы, а также нейтральная молекула S_4 (Clark and Cobbold, 1978; Clark et al., 1983). В анион-радикале S_3^- длина связи S—S равна 1.99 Å, а угол S—S—S составляет 115° (Chivers, Elder, 2015), тогда как линейный (т. е. не циклический) анион-радикал S_4^- может находиться в различных конформационных состояниях, для которых длины концевой и средней связей и валентный угол S—S—S приблизительно равны 2.0 Å, 2.1 Å и 108° (для транс-конформера); 2.0 Å, 2.2 Å и 110° (для цис-конформера); 2.1 Å, 2.1 Å и 112—116° (для гош-конформера) (Steudel, Chivers, 2019).

Окрашенные разновидности минералов группы содалита представляют геммологический интерес. В качестве примеров можно, кроме классического лазурита, привести синий гаюин (Zhang, Shen, 2023) и оранжевый содалит-гакманит (Blumentritt et al., 2024). Наблюдаемое появление окраски при облучении ультрафиолетовым излучением в работе (Blumentritt et al., 2020) связывают с фотопереносом электрона с S_2^{2-} на анионную вакансию хлора, с образованием анион-радикала S_2^- и F-центра. Таким образом, предполагается, что S_2^- анион-радикал участвует в фотохромном преобразовании в гакманите. Однако в данной работе в разностном спектре поглощения полос, связанных с S_2^- -анион-радикалом, не обнаруживается, а энергии коротковолнового ультрафиолетового излучения, которое использует автор для создания окраски содалита, достаточно для создания радиационно-наведенных F-центров без фотопереноса электрона от S_2^{2-} -анионов. Широкий пик поглощения при 480 нм, отвечающий за оранжевый оттенок, может являться суперпозицией полос, относящихся к S_2^- и S_4^- .

Применение комплексного подхода, основанного на инфракрасной (ИК) и рамановской (КР) спектроскопии, спектроскопии ЭПР, спектроскопии люминесценции и поглощения в видимой и ближних ИК- и УФ-областях, результатов электронно-зондового и мокрого химического анализа, порошковых и монокристаллических рентгенодифракционных данных, показало, что внекаркасные S-содержащие компоненты в фельдшпатоидах групп содалита и канкринита весьма разнообразны и включают различные анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , S_2^{2-} и HS^-), анион-радикалы (S_2^- , S_3^- , *цис*- и *транс*- S_4^- и SO_3^-), а также нейтральные молекулы (*цис*-, *гош*- и *транс*- S_4 , циклическую молекулу S_6 и COS — моносльфидный аналог CO_2 , где один атом O замещен на S) (Chukanov et al., 2020a, b; 2021a, 2022a–h, 2023a, b; 2024a, b; Чуканов и др., 2021; Сапожников и др., 2021; Bolotina et al., 2024; Пеков и др., 2024; Булах и др., в печати). В частности, было показано, что желтый цвет у минерала содалитовой группы болотинаита ($Na_6K□$)($Al_6Si_6O_{24}$) $F \cdot 4H_2O$ обусловлен примесью S_2^- (Chukanov et al., 2022g), анион-радикал S_3^- является преобладающей формой сульфидной серы в лазурите $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)S_3^- \cdot H_2O$, имеющем густо-синюю окраску (Сапожников et al., 2023), тогда как ромбический лазуритоподобный минерал владимировановит ($Na_{6.0-6.4}Ca_{1.5-1.7}^{2+}$)($Al_6Si_6O_{24}$)(SO_4^{2-} , S_2^- , S_3^- , S_4) $_{1.7-1.9}$ (CO_2) $_{0-0.1} \cdot nH_2O$ (Сапожников и др., 2011; Bolotina et al., 2024) содержит как S_3^- , так и S_2^- , а окраска сиреневой разновидности гаюина связана с одновременным присутствием примесей S_3^- и S_4 (Chukanov et al., 2020b; Сапожников и др., 2025).

Присутствие анион-радикалов S_2^- и S_3^- было также зарегистрировано в некоторых образцах минералов группы скаполита, в которых эти группы являются соответственно желтым и синим хромофорами (Shendrik et al., 2024).

В нашей работе обобщены опубликованные ранее данные о S_2^- -содержащих минералах, а также приведены новые данные об анион-радикале S_2^- в гаюине с соразмерно модулированной структурой и пятикратно увеличенным параметром элементарной ячейки и в везувиане.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОСНОВА

С другой стороны, согласно данным квантово-химических расчетов, изолированный анион-радикал S_2^- находится в состоянии ${}^2\Pi_g$ с длиной связи S—S, равной 1.996 Å (Wong, 2003; Chivers, Oakley, 2023). Однако оценка, сделанная ранее с использованием корреляции $d_{ss} [\text{Å}] = 2.57 - 9.47 \cdot 10^{-4} \cdot \nu_{SS} [\text{см}^{-1}]$, где ν_{SS} — волновое число S—S-валентных колебаний (Stuedel, 1975), дает для $\nu_{SS} = 528 \text{ см}^{-1}$ длину связи S—S в S_2^- , равную 2.08 Å. С другой стороны, согласно последним данным, величину 528 см^{-1} для валентных колебаний S_2^- следует считать заниженной: квантово-химические расчеты на уровне B3LYP/6-31+G(2df, p) дают волновые числа 570 и 578 см^{-1} для S_2^- в вакууме и в поляризуемой среде соответственно (Stuedel and Stuedel, 2013; Stuedel and Chivers, 2019; см. также примеры далее).

Расчетная энергия электронного возбуждения, вычисленная в рамках теории функционала электронной плотности (TD-DFT), составляет 3.177 эВ, что соответствует длине волны 390.3 нм в спектре поглощения (Chivers, Oakley, 2023). Было показано, что анион-радикал S_3^- характеризуется полосой поглощения в диапазоне 595—620 нм, положение которой зависит от окружения. Анион-радикал S_2^- дает полосу поглощения с максимумом около 400 нм (Chivers, Elder, 2013). Соответствующий переход обуславливает желтую окраску различных минералов и синтетических материалов, содержащих S_2^- , однако в присутствии сильного синего хромофора S_3^- эта окраска маскируется поглощением последнего с максимумом интенсивности около 600 нм: даже минералы группы содалита, содержащие ~0.01 групп S_3^- на формулу, имеют интенсивный синий цвет (Sapozhnikov et al., 2023).

Спектр люминесценции S_2^- представляет собой полосу с максимумом около 665 нм и хорошо разрешенной колебательной структурой, определяемой валентными колебаниями S_2^- (Kirk et al., 1965). Спектроскопические свойства точечных дефектов в содалите были исследованы в рамках теории функционала электронной плотности (Colinet et al., 2020). Спектр поглощения F-центра и спектр флуоресценции примеси S_2^- были смоделированы с учетом различных электростатических сред вокруг кластера и с учетом связи электронного перехода с колебательными переходами в рамках модели с периодическими граничными условиями. Рассчитанные спектры испускания S_2^- в диапазоне 450—1000 нм имеют отчетливую колебательную структуру с периодом около 600 см^{-1} (S—S-валентная мода), что находится в соответствии с экспериментальными данными (Chukanov et al., 2022c).

Наблюдаемое появление окраски при облучении ультрафиолетовым излучением в работе (Blumentritt et al., 2020) связывается с фотопереносом электрона с S_2^{2-} на анионную вакансию хлора, с образованием анион-радикала S_2^- и F-центра. Таким образом, предполагается, что анион-радикал S_2^- участвует в фотохромном преобразовании в гакманите. Однако в данной работе в разностном спектре поглощения полосы, связанные с S_2^- , не обнаруживаются, а энергии коротковолнового ультрафиолетового излучения, которое использует автор для создания окраски содалита, достаточно для создания радиационно-наведенных F-центров без фотопереноса электрона от анионов S_2^{2-} .

Согласно данным квантово-химических расчетов, положение полосы поглощения, связанной с переходом из основного состояния b_{2u} на возбужденное b_{2g} , зависит от окружения анион-радикала S_2^- (Shendrik et al 2024). В зависимости от соотношения мейонитового и мариалитового миналов в минералах группы скаполита S_2^- может быть координирован четырьмя катионами Na, тремя катионами Na и одним Ca, двумя катионами Na и двумя Ca, одним Na и тремя Ca и четырьмя Ca. Положения полос поглощения для перечисленных случаев следующие: 3.24, 3.37, 3.43, 3.42 и 3.45 эВ. Согласно этим расчетам, сила осциллятора перехода составляет 0.05. Изменение

кристаллического поля S_2^- приводит к смещению полосы поглощения и, соответственно, люминесценции. Колебательная частота (S—S-валентная мода) находится в интервале от 618 до 630 см^{-1} и также изменяется в зависимости от окружения.

Максимум интенсивности свечения S_2^- в кристаллах щелочных галоидов наблюдается при длине волны около 580 нм для KCl: S и 590 нм для KBr: S (Kirk et al., 1965), а в кристаллах KI: S — около 640 нм (Rolfe, 1968). При охлаждении до температуры 4 К в спектре люминесценции проявляются малоинтенсивные спутники компонент колебательной структуры, отстоящие от основных пиков на величину 2.5 см^{-1} , что связано с примесью изотопа ^{34}S (Rolfe, 1968). Подобная сверхтонкая структура наблюдалась и в образцах синтетического содалита (Sidike et al., 2007). Энергия формирования таких центров и их колебательная структура в спектрах люминесценции были рассчитаны с помощью метода DFT (Cavignac et al., 2022). В этой работе было показано, что полосы свечения анион-радикалов S_2^- , находящихся в сильном кристаллическом поле, смещаются в коротковолновую область спектра.

Центры S_2^- имеют неспаренный электрон и являются парамагнитными. В ряде работ (Schneider et al., 1966; de Siebenthal and Bill, 1979; Vannotti and Morton, 1967) исследовались спектры ЭПР S_2^- щелочно-галоидных кристаллов и кристаллов щелочно-земельных хлоридов. Тензор g содержит три компонента ($g_{11} = 1.6\text{--}1.99$, $g_{22} = 2.002\text{--}2.019$, $g_{33} = 2.2\text{--}2.6$). Каждая из этих компонент может иметь сверхтонкое расщепление из-за наличия изотопов ^{33}S и ^{34}S . Теоретически, с использованием методов DFT, были рассчитаны спектры ЭПР щелочно-галоидных кристаллов (Stevens et al., 2002). В частности, было показано, что существуют две возможные конфигурации с участием S_2^- , в которых этот анион-радикал занимает одну вакансию или две вакансии. Для второго типа центров характерен сигнал ЭПР с $g_{11} = 0.9484$; $g_{22} = 0.95$ и $g_{33} = 3.4303$. Ранее подобный сигнал наблюдался в спектрах ЭПР некоторых щелочно-галоидных кристаллов (Schneider et al., 1966).

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ СОДАЛИТА

Наибольшим разнообразием S-содержащих внекаркасных компонентов характеризуется голотипный образец слюдянкаита — триклинного минерала группы содалита с идеализированной формулой $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и незначительным общим содержанием S_4 , H_2S , S_2^- и S_3^- (Sapozhnikov et al., 2023). В его кристаллической структуре анионы S_4^{2-} (вместе с катионами и примесными анион-радикалами S_2^- и S_3^-) и нейтральные молекулы (S_6 , CO_2 , H_2O , S_4 и H_2S) полностью упорядочены и находятся в различных содалитовых ячейках.

Зеленая разновидность слюдянкаита содержит в небольших (примесных) количествах желтую (S_2^-) и синюю (S_3^-) хромофорные группы. Присутствие групп S_2^- в зеленой разновидности слюдянкаита проявляется в виде колебательной структуры спектра люминесценции с периодом около 525 см^{-1} (рис. 1), а также в виде плеча при 400 нм в спектре поглощения. Эти особенности отсутствуют в спектрах голубой разновидности слюдянкаита.

В работе Farsang et al. (2023) изучены КР-спектры лазурита, голубого гаюина и синтетического синего ультрамарина и дано отнесение наблюдаемых полос к группам SO_4^{2-} , S_2^- , S_3^- и S_4^{2-} , в том числе «загадочной полосы» при 481—485 см^{-1} . В частности, полосы при 223, 443 и 481—485 см^{-1} были отнесены к аниону S_4^{2-} . К сожалению, в статье Farsang et al. (2023) отсутствуют ссылки на предшествующие работы Chukanov et al., (2020a, b; 2022 a—h; 2023a, b), в которых все эти отнесения уже были сделаны на основе литературных данных по квантово-химическим расчетам (табл. 1).

В работе Farsang et al. (2023) также высказано предположение, что под действием лазерного излучения анион S_4^{2-} в лазурите разлагается на два анион-радикала S_2^- ,

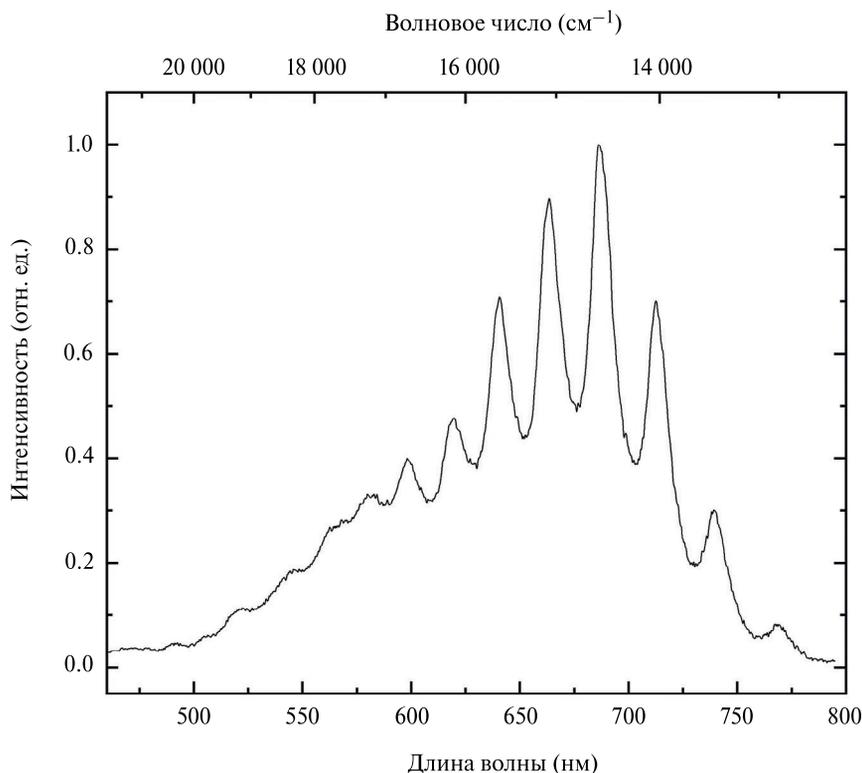


Рис. 1. Спектр люминесценции слюдянкаита (зеленая разновидность), полученный при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм и температуре 77 К.

Fig. 1. Luminescence spectrum of slyudyankaite (green variety), obtained with excitation by radiation with a wavelength of 405 nm and a temperature of 77 K.

Таблица 1. Отнесение полос сульфидных групп в КР-спектрах S-содержащих минералов групп содалита и канкринита*

Table 1. Assignment of bands of sulfide species in Raman spectra of S-bearing sodalite- and cancrinite-group minerals

Рамановский сдвиг (см ⁻¹)	Отнесение полос
219—223	<i>транс</i> -S ₄ или S ₄ ²⁻ (деформационная мода ν ₃)
254—265	S ₃ ⁻ деформационная мода ν ₂
262	S ₅ ²⁻ деформационные колебания
260—266	Деформационные колебания кластеров [(HS)Na ₄]
283—294w	S ₆ деформационные колебания молекулы
298	S ₄ ⁻ деформационные колебания
327—332w	<i>цис</i> -S ₄ смешанные валентно-деформационные колебания (мода ν ₄)
380	<i>цис</i> -S ₄ смешанные валентно-деформационные колебания (мода ν ₃)
413—425	S ₅ ²⁻ валентные колебания (конформер 1, мода ν ₁)

Таблица 1. Окончание

Раманов-ский сдвиг (см ⁻¹)	Отнесение полос
435	S ₅ ²⁻ валентные колебания (конформер 2, мода ν ₁)
436—447	S ₄ ²⁻ смешанные колебания (мода ν ₂)
454—466	S ₅ ²⁻ валентные колебания (мода ν ₁)
459—464	Валентные колебания кластеров [(HS)Na ₄]
477—481	S ₆ валентные колебания, <i>транс</i> -S ₄ (смешанная мода ν ₄) или <i>транс</i> -S ₄ ²⁻ (мода ν ₁)
542—550s	S ₃ ⁻ симметричная валентная мода (ν ₁) и/или валентные колебания AlF ₆
578—587	S ₃ ⁻ антисимметричная валентная мода (ν ₃) и/или S ₂ ⁻ валентные колебания
604—625	S ₂ ⁻ комбинационная мода (комбинация валентных и либрационных колебаний)
594—605	Валентные колебания кластера [(S ²⁻)Na ₄]
645	<i>цис</i> -S ₄ симметричные валентные колебания [мода A ₁ (ν ₁)]
649—652	<i>гош</i> -S ₄ симметричные валентные колебания [мода A ₁ (ν ₁)]
667—684w	<i>транс</i> -S ₄ симметричные валентные колебания [мода A ₁ (ν ₁)]
708—714w	<i>транс</i> -S ₄ ²⁻ комбинационная мода (2 γ ν ₁ + ν ₃)
802—814	S ₃ ⁻ комбинационная мода (ν ₁ + ν ₂)
938—943	<i>транс</i> -S ₄ ²⁻ обертон (2 γ ν ₁)
1084—1098	S ₃ ⁻ обертон (2 γ ν ₁)
1158—1166w	S ₃ ⁻ обертон (2 γ ν ₁)
1335	<i>цис</i> -S ₄ обертон антисимметричной валентной моды (2 γ ν ₃)
1348—1363	S ₃ ⁻ комбинационная мода (2 γ ν ₁ + ν ₂)
1440—1443w	<i>транс</i> -S ₄ ²⁻ обертон (3 γ ν ₁)
1632—1642	S ₃ ⁻ обертон (3 γ ν ₁)
1891—1908w	S ₃ ⁻ комбинационная мода (3 γ ν ₂ + ν ₁)
1918—1923	<i>транс</i> -S ₄ ²⁻ обертон (3 γ ν ₁)
2168—2188	S ₃ ⁻ обертон (4 γ ν ₁)
2420—2450w	S ₃ ⁻ комбинационная мода (4 γ ν ₂ + ν ₁)
2553—2570	HS ⁻ валентные колебания
2570—2581	H ₂ S симметричные H—S-валентные колебания
2691	<i>цис</i> -S ₄ антисимметричные валентные колебания (4 γ ν ₃)
2712—2730w	S ₃ ⁻ обертон (5 γ ν ₁)
2975—2985w	S ₃ ⁻ комбинационная мода (5 γ ν ₁ + ν ₂)
3242—3257w	S ₃ ⁻ обертон (6 γ ν ₁)
3796	S ₃ ⁻ обертон (7 γ ν ₁)

Примечание. * Некоторые диапазоны частот полос в КР-спектрах уточнены по сравнению с данными, приведенными нами ранее — в табл. 4 в статье (Пеков и др., 2024).

чего не происходит в гаюине. В связи с этим следует отметить, что изученные в этой работе образцы гаюина из района Лаахерского озера (Айфель, Германия) и с Везувия характеризуются очень низкими содержаниями анион-радикалов S_3^- (более чем на два порядка ниже, чем в лазурите), и в КР-спектрах последнего относительно слабые полосы S_2^- не наблюдаются из-за перекрытия с очень сильными полосами S_3^- . Таким образом, вывод этих авторов о распаде S_4^- на два анион-радикала S_2^- под воздействием лазерного излучения на лазурит представляется сомнительным.

Нагревание слюдянкаита при 700 °С в восстановительных условиях (Chukanov et al., 2022h) приводит к трансформации S-содержащих групп в HS^- , S_2^- и S_4^- и, возможно, в моносльфидный анион S^{2-} . Дальнейший отжиг предварительно нагретого слюдянкаита при 800 °С на воздухе приводит к исчезновению HS^- , S_2^- и S_4^- и образованию анионных групп S_4^{2-} и S_3^- . Эти данные согласуются как с экспериментальными результатами, полученными в работах (Pokrovski, Dubrovinsky, 2011; Pokrovski, Dubessy, 2015), так и с теоретическими квантово-химическими расчетами механизмов термических превращений молекулы S_6 (Fedyeva et al., 2024), согласно которым группы S_2^- и S_3^- являются наиболее термически стабильными полисульфидными анион-радикалами.

В частности, согласно теоретическим расчетам (Fedyeva et al., 2024), наиболее энергетически благоприятные каналы термических превращений молекулы S_6 , которая является доминирующей формой сульфидной серы в слюдянкаите, включают захват электрона исходной молекулой S_6 и распад на $S_4^- + S_2$ или $S_3^- + S_3$ с последующим переносом электрона на S_2 или S_3 соответственно. Канал с образованием двух анион-радикалов S_3^- энергетически более выгоден, чем канал с образованием $S_2^- + S_4^-$, что объясняет отсутствие последних анион-радикалов в продуктах прокаливания сульфид-содержащих минералов группы содалита при высоких температурах.

Колебательная структура S_2^- с периодом 520—570 cm^{-1} в спектрах люминесценции, а также поглощение света в области 390—420 нм нередко проявляются и для других S_2^- -содержащих минералов группы содалита (рис. 2, 3).

Колебательная структура люминесценции с периодом 520—570 cm^{-1} (при волновых числах выше 1200 cm^{-1}) наблюдается и в КР-спектрах S_2^- -содержащих минералов группы содалита, полученных с использованием лазерного излучения с длиной волны 532 нм (рис. 4). В минералах группы содалита, содержащих сульфидную серу, наряду с сульфатной группой SO_4^{2-} и анион-радикалом S_2^- обычно присутствуют другие полисульфидные группы (обычно S_3^- , реже — S_4^- , S_5^{2-} , HS^- или нейтральные молекулы S_n , $n = 4, 6$). Волновое число полосы валентных колебаний S_2^- и волновое число наиболее сильной полосы S_3^- близки и в спектрах алюмосиликатов группы содалита, как правило, находятся в диапазоне 544—548 cm^{-1} , поэтому при одновременном присутствии в минерале групп S_2^- и S_3^- в его КР-спектре полосы основных валентных мод этих анион-радикалов не разрешаются, а обертона S_3^- накладываются на компоненты колебательной структуры люминесценции S_2^- (рис. 5).

В КР-спектрах S_2^- -содержащих минералов группы содалита обычно присутствует полоса в диапазоне 598—620 cm^{-1} . Предположительно эта полоса относится к комбинационной моде S_2^- (комбинация валентных и либрационных колебаний). Основанием для такого отнесения является сильная ангармоничность либрационных колебаний в потенциале ионных и вандерваальсовых взаимодействий, что способствует повышению интенсивности полосы комбинационной моды. Ожидаемое волновое число либрационных колебаний S_2^- находится в пределах 55—75 cm^{-1} , определяемых вариациями ближайшего окружения этого анион-радикала.

В спектрах люминесценции зеленого гаюина с соразмерно модулированной кристаллической структурой и пятикратно увеличенным параметром a кубической ячейки (его КР-спектр приведен на рис. 4) наблюдается оранжевая люминесценция,

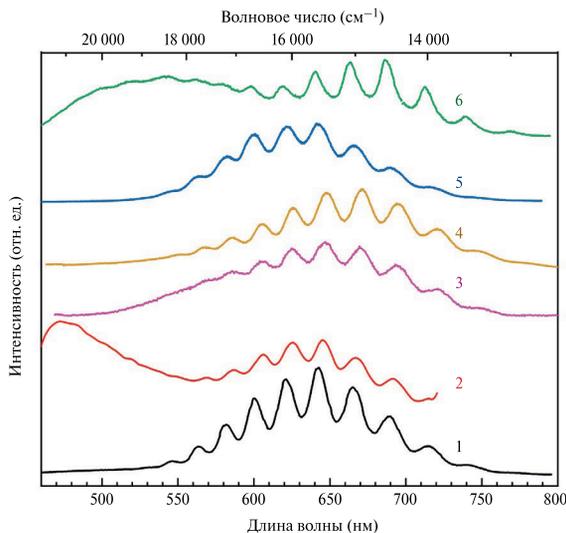


Рис. 2. Спектры люминесценции S-содержащих минералов группы содалита: гакманита из Инаглинского массива, Алданский щит (Радамская и др., 2020) (1), нозеана из санидинита Айфеля, Германия (Chukanov et al., 2022b) (2), гаюина из Малобыстринского месторождения, Прибайкалье (Chukanov et al., 2020b) (3); сапозжниковита с г. Флоры, Ловозерский массив (Chukanov et al., 2022f) (4), полученные при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм.

Fig. 2. Luminescence spectra of S-containing minerals of the sodalite group: hackmanite from the Inagli massif, Aldan Shield (Radomskaya et al., 2020) (1), noseana from the Eifel sanidine, Germany (Chukanov et al., 2022b) (2), haüyine from the Malobystriinskoye deposit, Baikal Lake region (Chukanov et al., 2020b) (3) and sapozhnikovite from Mount Flora, Lovozero massif (Chukanov et al., 2022f) (4), obtained upon excitation with radiation with a wavelength of 405 nm.

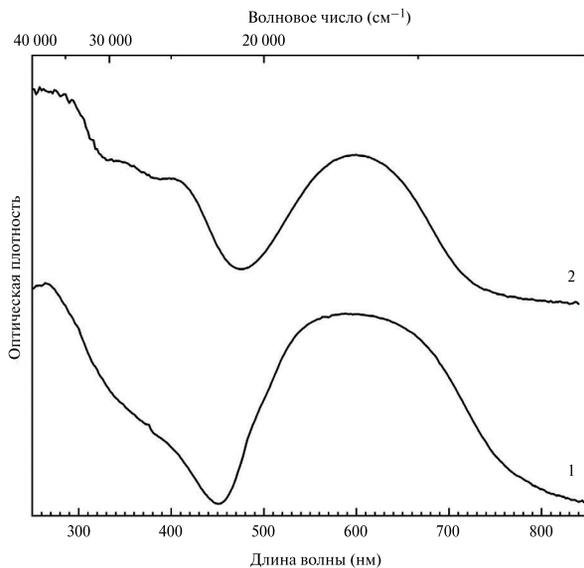


Рис. 3. Спектры поглощения интенсивно-синего гаюина KL с высоким содержанием S_3^{3-} (без примеси S_2^{2-}) из Ляджвардаринского месторождения, Памир (2) и голубого S_2^{2-} - и S_3^{3-} -содержащего гаюина MD из Малобыстринского месторождения, Прибайкалье (2) (Chukanov et al., 2020b).

Fig. 3. Absorption spectra of deep blue haüyine KL with a high content of S_3^{3-} (without S_2^{2-} impurity) from the Lyadzhvardarinskoye deposit, Pamir (2) and blue S_2^{2-} - and S_3^{3-} -containing haüyine MD from the Malobystriinskoye deposit, Baikal Lake region (2) (Chukanov et al., 2020b).

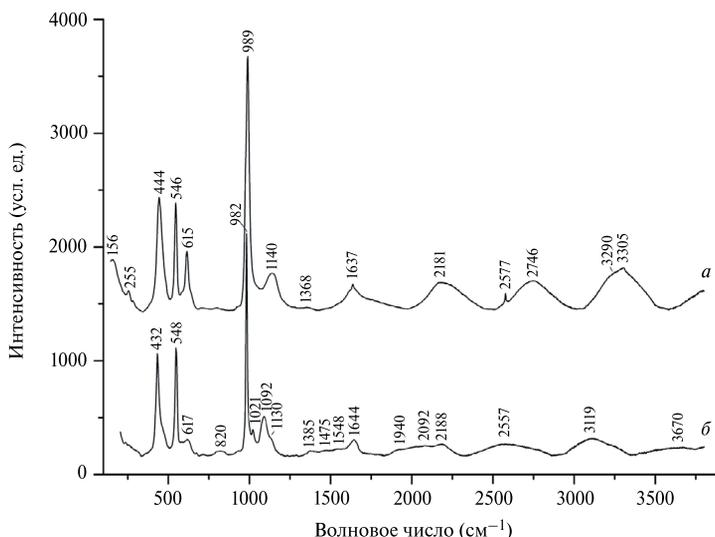


Рис. 4. КР-спектры S_2^- -, S_3^- -, S_5^- - и HS^- -содержащего зеленого гаюина с соразмерно модулированной кристаллической структурой и пятикратно увеличенным параметром a кубической ячейки из Малобыстринского месторождения лазурита, Прибайкалье (а), и S_2^- - и S_3^- -содержащего голубого нозеана из фonoлита Шеллькопф (Айфель, Германия) (б).

Fig. 4. Raman spectra of S_2^- -, S_3^- -, S_5^- - and HS^- -containing green haüyne with a commensurately modulated crystal structure and a fivefold increased cubic cell parameter a from the Malobystrinskoye lazurite deposit, Baikar Lake region (a), and S_2^- - and S_3^- -containing blue nosean from the Schellkopf phonolite (Eifel, Germany) (b).

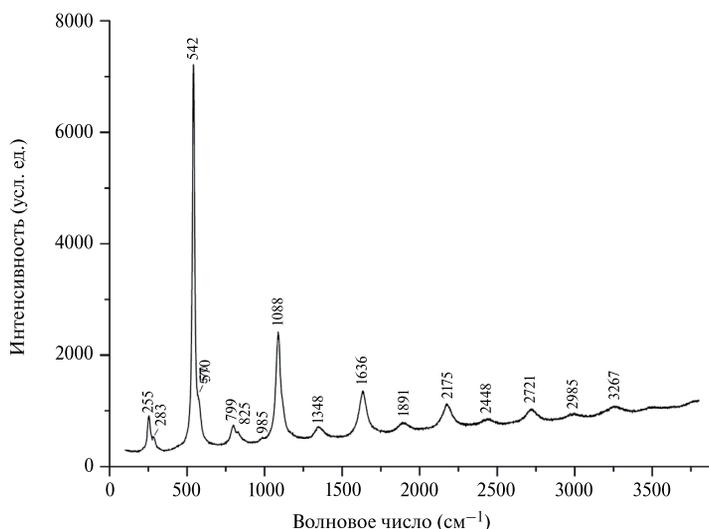


Рис. 5. КР-спектр несоизмеренно модулированного моноклинного аналога лазурита из Малобыстринского месторождения. Полосы при 542, 1088, 1636, 2175, 2721 и 3267 cm^{-1} относятся к основной моде симметричных валентных колебаний S_3^- и соответствующим обертонам. Промежуточные пики относятся к комбинационным модам S_3^- (по данным работы Bolotina et al., 2023).

Fig. 5. Raman spectrum of the incommensurately modulated monoclinic analogue of lazurite from the Malobystrinskoye deposit. The bands at 542, 1088, 1636, 2175, 2721 and 3267 cm^{-1} belong to the fundamental mode of symmetric stretching vibrations S_3^- and corresponding overtones. The intermediate peaks belong to the combination modes of S_3^- (after Bolotina et al., 2023).

связанная с присутствием анион-радикала S_2^- . Период колебательных повторений равен около 555 см^{-1} . В ЭПР-сигнале этого гаюина наблюдается сигнал ЭПР с $g_{22} = 2.008$ и $g_{33} = 2.2$, связанный с S_2^- (Chukanov et al., *in press*).

Интенсивность полосы симметричных валентных колебаний S_2^- в КР-спектре на несколько порядков превосходит интенсивности полос остальных S-содержащих групп, а вследствие сильного ангармонизма полосы обертонов и комбинационных мод S_3^- также имеют высокие интенсивности. В результате в КР-спектрах минералов группы содалита с наиболее высокими содержаниями S_3^- (лазурита, моноклинного аналога лазурита, голотипного владимиривановита, гаюина с примесью трисульфидного анион-радикала в количестве более 0.01 групп S_3^- на формулу) колебательная структура люминесценции и полосы других групп не наблюдаются на фоне полос S_3^- (иногда — за исключением очень слабого плеча при 985 см^{-1} , относящегося к SO_4^{2-}) (рис. 5).

Сапожниковит — минерал группы содалита с идеализированной формулой $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(HS)_2$ (Chukanov et al., 2022f) — кристаллизовался в восстановительных условиях (Пеков и др., 2024), о чем свидетельствуют не только присутствие в этом минерале сульфидной серы (в составе HS^- и примеси S_2^-) и отсутствие в содалитовых полостях молекул CO_2 , но и ассоциация с кианоксалитом — оксалатным минералом группы канкринита (Чуканов и др., 2009). Сапожниковит может быть получен прокаливанием H_2O - и S_2^- -содержащего гаюина (промежуточного члена изоморфного ряда гаюин–лазурит) при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в восстановительных условиях (над буфером $Fe + FeS$). Получающийся при этом продукт имеет желтый цвет, что говорит об отсутствии ион-радикала S_3^- — синего хромофора, присутствие которого в минерале группы содалита в количествах, превышающих 0.005 групп S_3^- на формулу, придает ему интенсивно синюю окраску.

Таким образом, полоса при 547 см^{-1} в КР-спектре продукта прокаливания (рис. 6) относится к группе S_2^- . Остальные полосы в этом спектре относятся к аниону HS^- (при 2554 см^{-1}), кислотным OH -группам, предположительно принадлежащим ионам H_3O^+ или HSO_4^- (остальные полосы в диапазоне $1000\text{—}3700 \text{ см}^{-1}$), остаточным анионам SO_4^{2-} (при 991 см^{-1}), валентным и деформационным колебаниям кластера $[ClNa_4]^{3+}$ (соответственно при 453 и 257 см^{-1}), а также колебаниям каркаса и низкочастотным решеточным модам (Chukanov et al., 2022f, 2024c). С учетом этих данных можно предположить следующую схему термических превращений для S_2^- -содержащего гаюина в восстановительных условиях: $SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow 2HS^- + 2.5O_2$, $3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 0.5O_2 + 2e^-$, $2S_3^- + e^- \rightarrow 3S_2^-$, где e^- — электрон.

Итак, несмотря на то, что в отсутствии донора электронов анион-радикал S_3^- в целом более термически стабилен, чем S_2^- , последний оказывается более устойчивым в восстановительной обстановке, и его присутствие в минералах может рассматриваться как индикатор окислительно-восстановительных условий. При нагревании сапожниковита на воздухе происходит трансформация HS^- и S_2^- в смесь S_3^- и SO_4^{2-} , относительные содержания которых определяются условиями баланса зарядов, а образование S_3^- происходит согласно схеме $HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$; $\frac{1}{2}O_2 + 2HS^- \rightarrow S_2^- + OH^-$; $3S_2^- \rightarrow 2S_3^- + e^-$; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (Пеков и др., 2024).

В спектрах ЭПР сапожниковита и синего гаюина присутствует полоса с $g = 2.008$ (рис. 7). Кроме того, для сапожниковита наблюдается слабый сигнал ЭПР с $g_{11} = 1.82$ и $g_{33} = 2.21$. Судя по спектрам люминесценции, в сапожниковите и синем гаюине содержатся анион-радикалы S_2^- . Таким образом, наблюдаемый сигнал может быть отнесен к S_2^- . Это подтверждается квантово-химическими расчетами (Kowalak et al., 2007). Сверхтонкая структура, связанная с изотопами серы, в ЭПР спектре исследуемых минералов не наблюдается вследствие наличия ансамбля центров S_2^- с немного

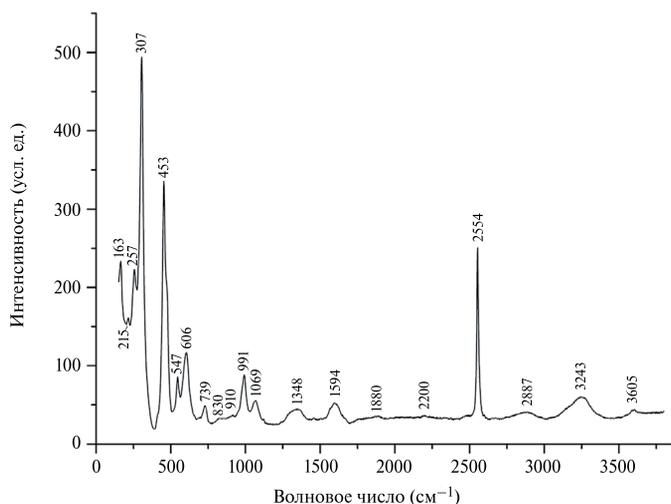


Рис. 6. КР-спектр продукта прокаливания S_2^- -содержащего гаюина при температуре 700 °C в восстановительных условиях (настоящая работа).

Fig. 6. Raman spectrum of the calcination product of S_2^- -containing haüyne at a temperature of 700 °C under reducing conditions (this work).

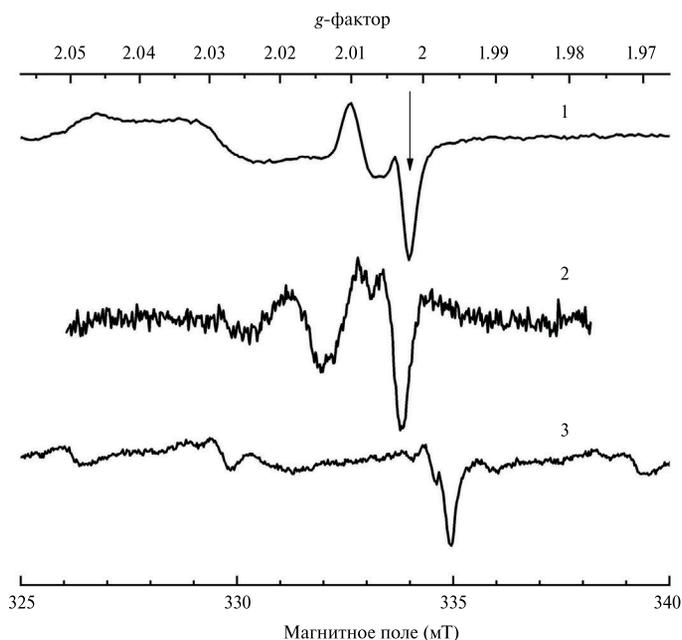


Рис. 7. Спектры ЭПР S_2^- -содержащего сапозжниковита из Ловозерского массива (Кольский п-ов) (1), S_2^- -содержащего синего гаюина из Малобыстринского месторождения (2) (по данным работ Chukanov et al., 2020b, 2022f) и сиреневого гаюина из Малобыстринского месторождения, не содержащего S_2^- (настоящая работа) (3). Стрелкой указано положение сигнала, связанного с S_2^- .

Fig. 7. ESR spectra of S_2^- -bearing sapozhnikovite from the Lovozero massif (Kola Peninsula) (1), S_2^- -bearing blue haüyne from the Malobystrinskoye deposit (2) (according to Chukanov et al., 2020b, 2022f) and lilac haüyne from the Malobystrinskoye deposit, which does not contain S_2^- (this work) (3). The arrow indicates the position of the signal associated with S_2^- .

отличающейся геометрией. В спектре ЭПР сиреневого гаюина, в котором сульфидная сера содержится в форме S_4 , сигнал ЭПР в этой области не наблюдался (см. рис. 7).

Возбуждение содалита длинноволновым или коротковолновым УФ-излучением обычно приводит к желто-оранжевой или оранжево-красной фотолюминесценции соответственно (Sidike et al., 2007; Gaft et al., 2009; Kaiheriman et al., 2014). Предполагается, что желто-оранжевая фотолюминесценция связана с присутствием S_2^- (Taylor et al., 1970; Kaiheriman et al., 2014; Warner, 2011).

Ве-содержащий минерал группы содалита тугтупит $Na_8(Be_2Al_2Si_8O_{24})Cl_2$ при возбуждении УФ-излучением с $\lambda = 400$ нм проявляет сильную люминесценцию в диапазоне 600–800 нм, связанную с присутствием примесных анион-радикалов S_2^- (Chukanov et al., 2022d; рис. 8). Спектр люминесценции тугтупита имеет колебательную структуру с расстоянием между компонентами около 620 см^{-1} . Также присутствие S_2^- в тугтупите проявляется в виде слабой полосы поглощения при 400 нм.

Желто-оранжевая люминесценция тугтупита имеет ту же причину, что и в случае S-содержащего содалита, и связана с присутствием анион-радикалов S_2^- , замещающих ионы Cl^- . При облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны короче 450 нм тугтупит приобретает малиновую окраску. При освещении тугтупита светом с длинами волн 500–600 нм полоса поглощения, ответственная за такую окраску, исчезает. Именно с этим связано явление выцветания окраски этого минерала на солнце.

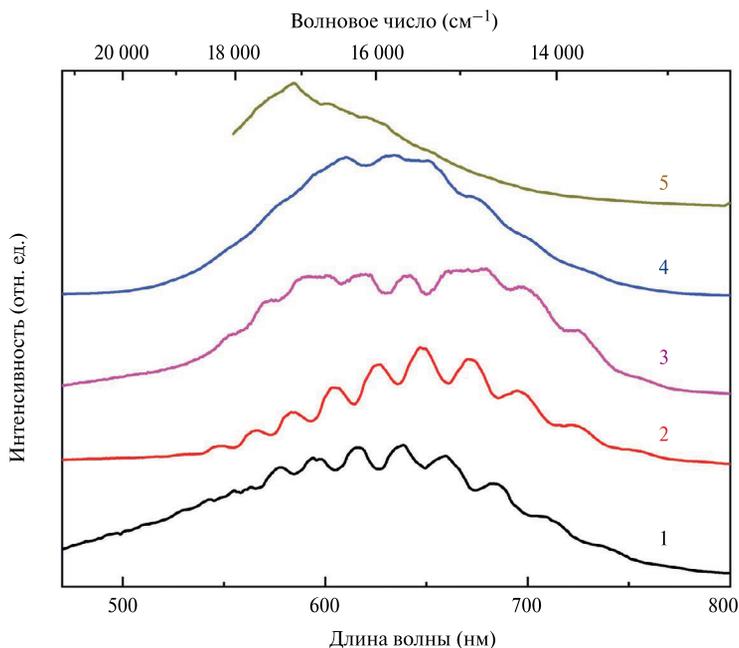


Рис. 8. Спектры люминесценции голубого тункита (1), баллираноита из Слюдянского месторождения, Прибайкалье (2) тугтупита из щелочного комплекса Илимаусак (Илимаусак), Гренландия (3), голотипа бякеллаита из палеовулкана Сакрофано, Италия (4) и маринелита из Сакрофано (5), измеренные при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм (по данным работы Chukanov et al., 2022d).

Fig. 8. Luminescence spectra of blue tunkite (1), balliranoite from the Slyudyanskoeye deposit, Baikal Lake region (2), tugtupite from the Ilimaussaq alkaline complex, Greenland (3), the holotype of biakellaite from the Sacrofano paleovolcano, Italy (4) and marinelite from Sacrofano (5), measured under excitation by radiation with a wavelength of 405 nm (according to Chukanov et al., 2022d).

Изменение цвета под воздействием света известно как явление фотохромизма, или тенебресценции. В случае тугтупита это явление изучено недостаточно и его объяснения неоднозначны (Blumentritt, Fritsch, 2021). Перенос электрона от бисульфидного аниона или анион-радикала к вакансии Cl при УФ-облучении может приводить к образованию центров F_{Cl}^- , имеющих полосы поглощения вблизи 550 нм (Jensen, Petersen, 1982; Warner, Hutzen Andersen, 2012; Agamah et al., 2020). При нагревании тугтупита выше 700 °С фотохромизм исчезает, но, в отличие от S-содержащего содалита (гакманита), фотолюминесценция, связанная с S_2^- , сохраняется.

S-содержащий содалит (гакманит) был изучен методом рентгеновской спектроскопии вблизи края поглощения K-излучения (XANES) (Goettlicher et al., 2013) и был сделан вывод, что эта разновидность содалита содержит серу, находящуюся в разных валентных состояниях (в том числе, сульфидную).

Под воздействием УФ-излучения гакманит приобретает малиновый или сиреневый цвет. Эта окраска быстро исчезает под обычным белым светом. Полоса поглощения при ~540 нм, которая придает гакманиту малиновый или сиреневый цвет, связана с F-центром, представляющим собой вакансию хлора, на которой локализован электрон. Обычно считается, что фотохромизм гакманита обусловлен захватом электронов из сульфидных ионов вакансиями хлора, образуя таким образом F-центры (Hassib et al., 1977; Pizani et al., 1985; Norrbo et al., 2016). При помещении гакманита в темноту или на видимый свет электроны постепенно удаляются из вакансии, и цвет исчезает (Norrbo et al., 2016). Однако в некоторых образцах, которые изначально бесцветны, появляется сиреневая окраска, которая становится более интенсивной при облучении видимым светом. В темноте эта окраска исчезает в течение нескольких часов или нескольких дней.

На основе данных квантово-химических расчетов был предложен механизм окрашивания и обесцвечивания гакманита, связанный с переносом заряда между ионом S_2^- и вакансией хлора (Curutchet, le Bahers, 2017). В работе Yang et al. (2024) теоретически изучены причины изменения интенсивности флуоресценции, вызванного превращениями полисульфидных групп после фотохромизма, и показано, что в фотохромизме содалита могут участвовать два структурных дефекта — вакансии хлора и вакансии кислорода.

Природе фотохромизма минералов группы содалита посвящено большое количество публикаций. Во многих из них дублируются одни и те же результаты, а в ряде работ присутствуют ошибочные выводы, противоречащие результатам предшествующих фундаментальных исследований. Так, эффекты, описанные в одной из последних работ на эту тему (Song et al., 2023), не являются новыми и уже неоднократно были представлены в литературе с 1960-х гг. по настоящее время, а их трактовка противоречит литературным данным. В частности, утверждение, что пик при 662 нм в спектре люминесценции относится к переходу $2P_g \rightarrow 2P_u$ бисульфидного аниона S_2^- ошибочно. Этот пик относится к бисульфидному анион-радикалу. Полоса поглощения в области 540 нм связана не с анионом S_2^- , а с вакансией хлора, захватившей электрон. Также ошибочно утверждение о том, что спектр ЭПР гакманита связан с вакансией: вакансия не может иметь электронных переходов, так как там нет электрона.

В последующей работе тех же авторов (Song et al., 2024) учтен ряд терминологических и фактических ошибок, и структурные дефекты и различные свойства гакманита охарактеризованы с помощью рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии термолюминесценции (ТЛ), СЭМ, ЭПР, РФЭС и рамановской спектроскопии. Глубина ловушек пиков ТЛ рассчитана с помощью методов компьютерной деконволюции кривой свечения, а уровни энергии переноса заряда между дефектами — в рамках спин-поляризованной теории функционала плотности. Она показывает, что

низкотемпературные пики ТЛ гакманита связаны с вакансиями Cl и фотохромными свойствами, тогда как высокотемпературный пик вызван граничными вакансиями кислорода.

Возбуждение содалита длинно- и коротковолновым УФ-светом обычно приводит к желто-оранжевой и оранжево-красной фотолюминесценции соответственно (Sidike et al., 2007; Gaft et al., 2009; Kaiheriman et al., 2014). Желто-оранжевая фотолюминесценция была приписана аниону S_2^{2-} (Kirk, 1955; Ballentyne, Bye, 1970; Warner, 2011) или анион-радикалу S_2^- (Taylor et al., 1970; Warner, 2011; Kaiheriman et al., 2014). Однако следует учитывать также низкую стабильность аниона S_2^{2-} (см. далее), в связи с чем предложенный механизм является сомнительным. Если все же принять эту модель, то именно низкая стабильность S_2^{2-} может служить причиной того, что обратный перенос электрона от F-центра к сульфидной группе (S_2^- , согласно данной модели) затруднен.

Спектроскопические свойства точечных дефектов в содалите были исследованы с использованием теории функционала плотности, зависящей от времени (Colinet, Cheeraert, 2020). Спектр поглощения F-центра (в диапазоне 450–1000 нм и спектр люминесценции примеси S_2^- , имеющий колебательную структуру с периодом около 600 см^{-1} , были смоделированы с учетом различных локальных ситуаций вокруг пары ионов $[F_{Cl}^-S_2^-]$. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (Chukanov et al., 2022c).

Тенебресценция чувствительна ко многим характеристикам, в первую очередь к химическому составу и структуре. В частности, было зано, что образцы содалита, проявляющие наиболее сильную тенебресценцию, характеризуются наиболее низкими содержаниями серы и других примесных элементов и имеют наименьшие размеры элементарной ячейки (Zahoransky et al., 2016). Для некоторых образцов гакманита с наиболее высокими содержаниями серы наблюдалась катодолюминесценция с низкой интенсивностью, на основании чего был сделан вывод, что некоторые S-содержащие группы могут являться гасителями люминесценции (Zahoransky et al., 2016).

Для различных разновидностей содалита и тугтупита спектры люминесценции, наблюдающейся под воздействием рентгеновского облучения, были изучены при температурах от 20 до 673 К (Finch et al., 2016). Полосы излучения при 360, 400+450, 620 и 730 нм, были отнесены соответственно к F-центрам, парамагнитным кислородным дефектам, радикальным анион-радикалам S_2^- и катионам Fe^{3+} , имеющим тетраэдрическую координацию.

В спектре ЭПР тугтупита наблюдается сигнал ЭПР с компонентами $g_1 = 2.210$; $g_2 = 2.010$ и $g_3 = 1.995$, относящийся к анион-радикалам S_2^- . После облучения тугтупита излучением с длиной волны короче 450 нм этот сигнал сохраняется, и возникает дополнительный сигнал ЭПР с $g_1 = 2.020$ и $g_2 = 2.001$ (Chukanov et al., 2022d). Подобный сигнал наблюдался в спектрах ЭПР ряда других минералов групп содалита и канкринита и был отнесен к анион-радикалам S_4^- (Chukanov et al., 2022c, d). Эти анион-радикалы характеризуются полосой поглощения в области 500–540 нм, с чем связана малиновая окраска облученного тугтупита. При нагревании до $700\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение S_4^- с одновременным увеличением концентрации S_2^- . Это объясняет исчезновение фотохромизма в нагретых образцах тугтупита.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ КАНКРИНИТА

Анион-радикал S_2^- входит и в состав некоторых образцов минералов группы канкринита. Например, в КР-спектре голубого кианоксалита с г. Флоры в Ловозерском массиве присутствуют полосы при 564 см^{-1} (валентные колебания S_2^- и S_3^-) и 598 см^{-1} (предположительно комбинационная мода S_2^-) и проявляется колебательная структура

люминесценции в виде широких пиков в диапазоне $1500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, на фоне которых наблюдаются слабые полосы обертонов и комбинационных мод S_3^{2-} (рис. 9). В спектре люминесценции этого образца, полученном при температуре 77 К , наблюдается колебательная структура с периодом 570 см^{-1} (рис. 10). Также в спектре поглощения кианоксалита с г. Флоры присутствует полоса при 395 нм , относящаяся к S_2^- (Chukanov et al., 2022c).

Колебательная структура S_2^- проявляется и в спектре люминесценции афганита из Ляджвардаринского месторождения (ЮЗ Памир, Таджикистан) (рис. 10). В работе Rao et al. (2024) сделан вывод о том, что при нагревании афганита не воздухе при $300\text{ }^\circ\text{C}$ содержащиеся в нем примеси S_2^- , S_3^- и S_2^{2-} частично окисляются с образованием SO_4^{2-} , а при последующем прокаливании при более высоких температурах содержание S_2^- и S_3^- возрастает вследствие окисления S_2^{2-} . Однако присутствие S_2^- в афганите представляется сомнительным, учитывая низкую стабильность этого аниона. Так, было показано (Steudel, Chivers, 2019), что в водном растворе в присутствии фосфатного буфера концентрации анионов S_n^{2-} убывают в порядке $S_5^{2-} \gg S_6^{2-} > S_4^{2-} \gg S_7^{2-} > S_3^{2-} > S_8^{2-} > S_2^{2-}$. Кроме того, квантово-химические расчеты для дисульфидного дианиона в газовой фазе невозможны из-за спонтанного автоотрыва электрона или кулоновского отталкивания, приводящего к разрыву связи $S\text{--}S$ с образованием двух анион-радикалов (Berghof et al., 1998).

Вывод о возможном присутствии S_2^{2-} в афганите был сделан на основе данных фотоэлектронной спектроскопии, по аналогии с пиритом, однако отнесение слабой полосы при 162 эВ , приписанной S_2^{2-} , неоднозначно. Кроме того, данные КР-спектроскопии не подтверждают присутствия S_2^{2-} в афганите (Chukanov et al., 2022c).

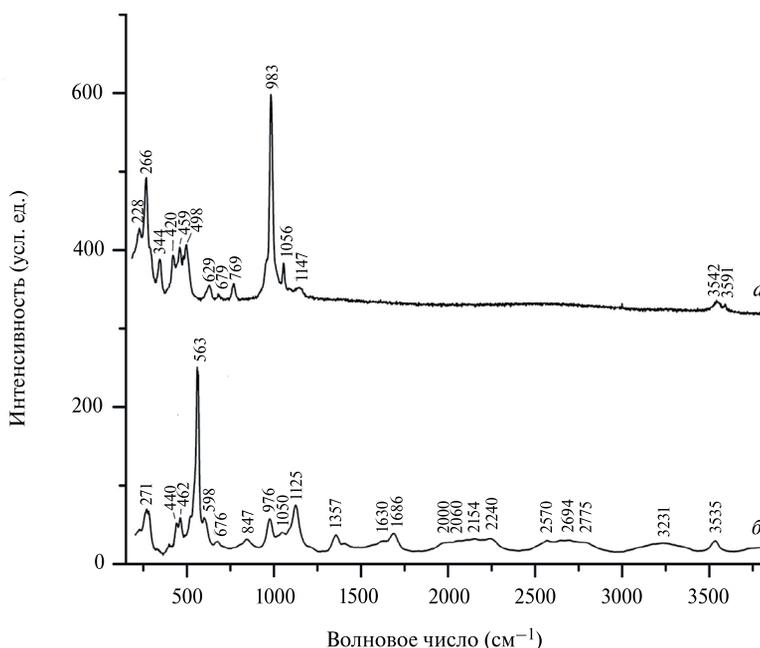


Рис. 9. КР-спектры CO_3^{2-} -содержащего вишневиты из Лох Борролан, Шотландия (а) и S_2^{2-} - и S_3^{2-} -содержащего кианоксалита с г. Флоры (Ловозерский массив) (б) (по данным работы Chukanov et al., 2022c).

Fig. 9. Raman spectra of CO_3^{2-} -containing vishnevit from Loch Borrolan, Scotland (a) and S_2^{2-} - and S_3^{2-} -containing cyanoxalite from Mount Flora (Lovozero massif) (b) (after Chukanov et al., 2022c).

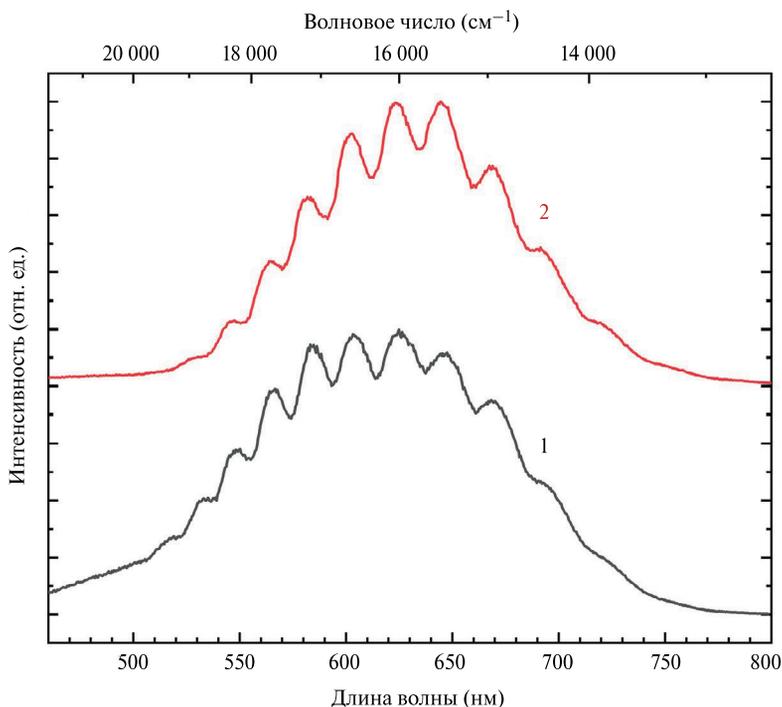


Рис. 10. Спектры люминесценции S_2^{2-} -содержащих минералов группы канкринита, полученные при 77 К — кьяноксалита с г. Флоры (1) и афганита из Ляджвардаринского месторождения лазурита (ЮЗ Памир) (2) (по данным работы Chukanov et al., 2022c).

Fig. 10. Luminescence spectra of S_2^{2-} -containing minerals of the cancrinite group, obtained at 77 K: kyanoxalite from Mount Flora (1) and afghanite from the Lyadzhvardarinsky lazurite deposit, southwestern Pamir (2) (after Chukanov et al., 2022c).

Очевидно, при относительно высоких температурах (выше $300\text{ }^\circ\text{C}$) этот анион стабилен лишь в кристаллах сульфидов с плотными структурами (таких как пирит или Na_2S_2).

В КР-спектрах образцов минералов группы канкринита, не содержащих сульфидной серы, полосы в диапазоне $540\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ отсутствуют (см. кривую *a* на рис. 9). Близкая к этому диапазону полоса при 629 cm^{-1} в КР-спектре вишневиты относится к деформационным колебаниям группы SO_4^{2-} [мода $F_2(\nu_4)$].

При прокаливании S_5^{2-} -содержащего баллираноита из Тултуйского месторождения лазурита (Прибайкалье) на воздухе при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч анион S_5^{2-} частично распадается на два анион-радикала в соответствии со схемой $S_5^{2-} \rightarrow S_2^{2-} + S_3^{2-}$ (Chukanov et al., 2023a). В КР-спектре продукта прокалывания наблюдается сильная люминесценция с колебательной структурой S_2^{2-} с периодом около 530 cm^{-1} (рис. 11).

Канкринит практически всегда содержит в своем составе примесь серы (Pekov et al. 2011). Возможно, желтая окраска некоторых образцов канкринита (рис. 12) связана с присутствием анион-радикала S_2^{2-} , что подтверждается наличием характерной люминесценции при возбуждении лазером с длиной волны 405 nm .

Природа и взаимные превращения S-содержащих групп в афганите изучены в работе Rao et al. (2024).

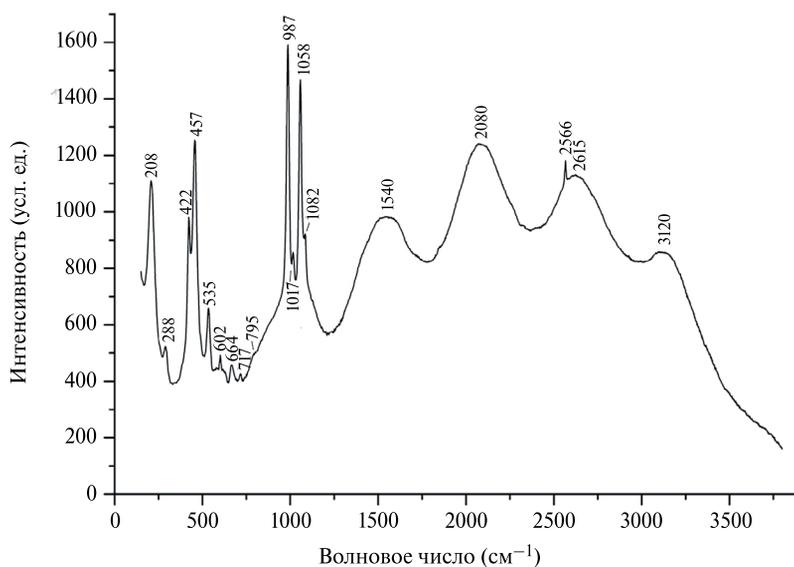


Рис. 11. КР-спектр продукта прокаливания на воздухе при 600 °C S_2^{2-} -содержащего баллираноита из Тултуйского месторождения лазурита (Прибайкалье) (по данным работы Chukanov et al., 2023a).

Fig. 11. Raman spectrum of the product of calcination in air at 600 °C of S_2^{2-} -containing balliranoite from the Tultui lazurite deposit, Baikal Lake region (after Chukanov et al., 2023a).



Рис. 12. Кристаллы канкринита в альбитите (гора Ньоркпахк, Хибинский массив). Образец из коллекции А. П. Николаева.

Fig. 12. Cancrinite crystals in albitite. Nyorkpakhk mountain, Khibiny massif. Specimen from the collection of A. P. Nikolaev.

СКАПОЛИТЫ

В КР-спектрах скаполитов с высокими содержаниями серы часто присутствует полоса в интервале 585—607 см^{-1} , предположительно относящаяся к анион-радикалу S_2^- (Shendrik et al., 2024; рис. 13). В отсутствие синих хромофоров S_3^- и SO_3^- такие образцы имеют желтый цвет. Присутствие SO_3^- проявляется в виде полос КР-спектров при 1192 и $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$.

В спектрах люминесценции S-содержащего мейонита с 14% мариацитового компонента проявляется колебательная структура люминесценции с периодом 620 см^{-1} (рис. 14). Расстояние между колебательными повторениями соответствует расчетной частоте колебаний S_2^- анион-радикалов в скаполитах (Shendrik et al., 2024). Близкий спектр люминесценции с расстоянием между компонентами колебательной структуры, равным 613 см^{-1} , наблюдался для скаполита с 33% мариацитового компонента (Sidike et al., 2008). Небольшая разница в расстоянии между колебательными повторениями может быть вызвана немного отличающимся мейонитовым миналом между исследованными образцами. Интенсивности компонент вращательной структуры резко уменьшается при нагревании образца до $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

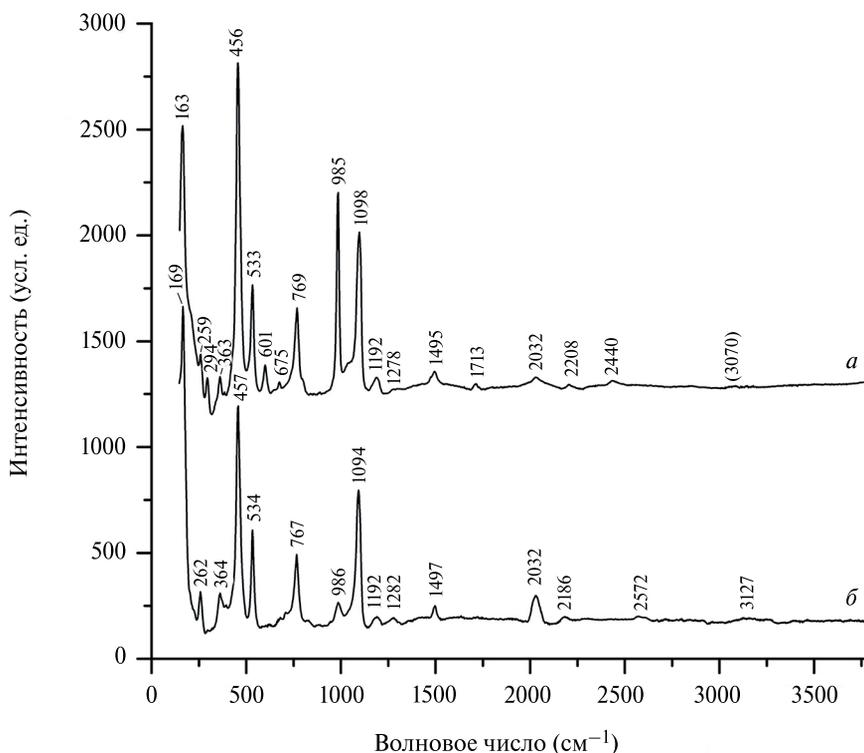


Рис. 13. КР-спектры зеленовато-серого мейонита с эмпирической формулой $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Na}_{1.10}\text{K}_{0.15}\text{Ca}_{2.53}(\text{Si}_{7.11}\text{Al}_{4.82}\text{Fe}^{3+}_{0.07}\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{0.45}(\text{SO}_4, \text{S}_2^-)_{0.2-y}\text{Cl}_{0.14}\text{F}_{0.24}$ из месторождения флогопита Канку (Якутия) (а) и фиолетово-синего мейонита (глауколита) из Слюдянского месторождения лазурита (Прибайкалье) (б) (по данным работы Shendrik et al., 2024).

Fig. 13. Raman spectra of greenish-gray meionite with the empirical formula $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Na}_{1.10}\text{K}_{0.15}\text{Ca}_{2.53}(\text{Si}_{7.11}\text{Al}_{4.82}\text{Fe}^{3+}_{0.07}\text{O}_{24})(\text{CO}_3)_{0.45}(\text{SO}_4, \text{S}_2^-)_{0.2-y}\text{Cl}_{0.14}\text{F}_{0.24}$ from the Kanku phlogopite deposit, Yakutia (a) and violet-blue meionite (glaucolite) from the Slyudyanskoye lazurite deposit, Baikal Lake region (b) (according to Shendrik et al., 2024).

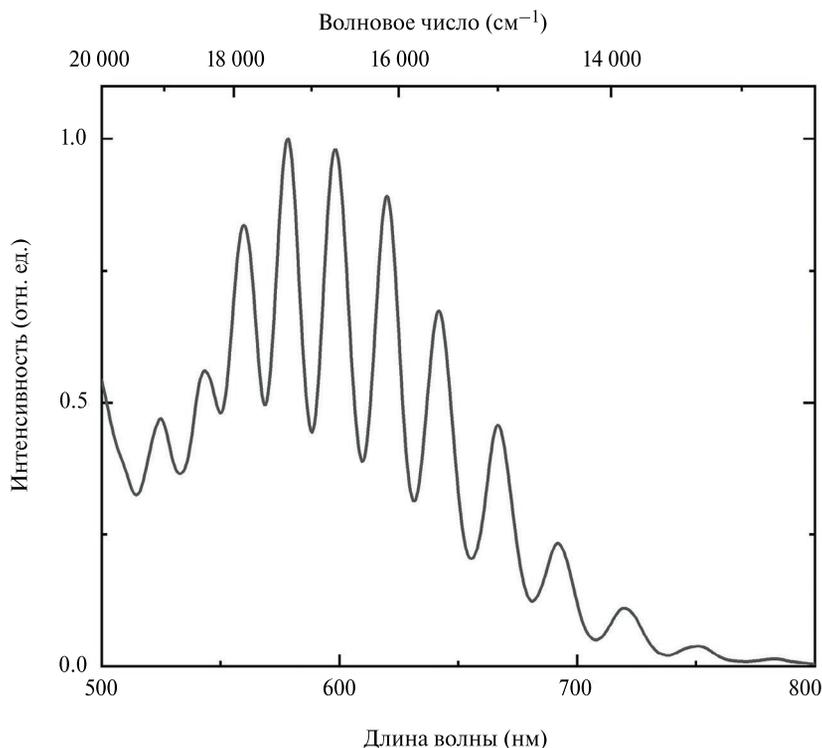


Рис. 14. Спектр люминесценции S-содержащего мейонита из Слюдянки (Прибайкалье) (по данным работы Shendrik et al., 2024).

Fig. 14. Luminescence spectrum of S-containing meionite from Slyudyanka, Baikal Lake region (according to Shendrik et al., 2024).

F-центр, возникающий в результате переноса электрона от бисульфидного аниона к вакансии хлора в скаполите, облученном УФ-излучением, проявляется в спектре отражения в виде полосы с минимумом при 612 нм, в отличие от аналогичных F-центров в гакманите и тугтупите, для которых минимумы полос отражения наблюдаются при 550 и 510 нм соответственно. Природа цветового центра в этих минералах подтверждается расчетами TD-DFT для электрона, захваченного вакансией хлора, для которых длины волн соответствующих переходов составляют 500 нм (гакманит), 490 нм (тугтупит) и 615 нм (скаполит) (Colinet et al., 2022).

S-СОДЕРЖАЩИЙ ВЕЗУВИАН

Везувиан, содержащий существенные количества серы, в отличие от S-содержащих фельдшпатоидов, в природе редок и ранее был отмечен лишь в образце из массива Монцони (Monzoni) в Южном Тироле (Италия) (Allan, 1841; рис. 15). В настоящей работе изучены два образца везувиана необычного лимонно-желтого цвета — из массива Монцони (Monzoni) (Южный Тироль, Италия) и из Талнахского месторождения (Норильская группа месторождений, Красноярский край), с содержаниями SO₃ 0.9 и 0.35 мас. % соответственно.

Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии (рис. 16), в S-содержащем везувиане из Монцони сера присутствует как в сульфатной, так и в сульфидной



Рис. 15. Фрагмент дипирамидального кристалла S-содержащего везувиана из Монцони. Образец 56-3067 из Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН.

Fig. 15. Fragment of a dipyramidal crystal of S-bearing vesuvianite from Monzoni. Specimen 56-3067 from the Fersman Mineralogical Museum, RAS.

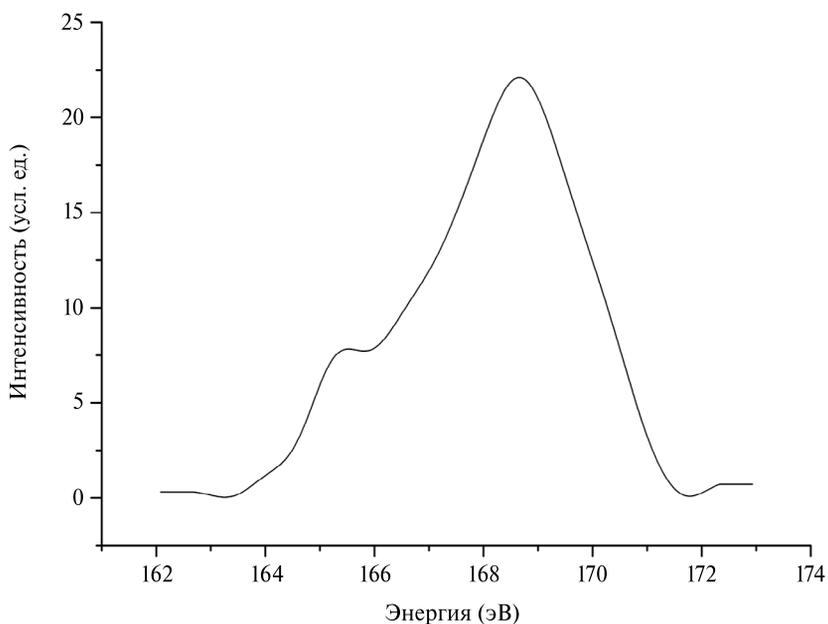


Рис. 16. Фотоэлектронный спектр S-содержащего везувиана из Монцони.

Fig. 16. Photoelectron spectrum of S-containing vesuvianite from Monzoni.

форме. Соответствующие сигналы (неразрешенные дублеты) наблюдаются в диапазонах энергии 166—172 и 164—166 эВ. Ранее подобный сигнал от сульфидной серы наблюдался в фотоэлектронном спектре S_2^- -содержащего афганита (Rao et al., 2024).

В спектре люминесценции S-содержащего везувиана из Монцони наблюдается широкая люминесценция и максимумом при 550 нм, имеющая слабовыраженную колебательную структуру с периодом 580 cm^{-1} (рис. 17). В электронных спектрах поглощения (оптических спектрах в видимой и ближних ИК- и УФ-областях) этого образца (см. рис. 17) наблюдается плечо около 450 нм. Эта колебательная структура аналогична той, которая наблюдается в приведенных выше спектрах люминесценции S-содержащих микропористых алюмо- и бериллосиликатов и вызвана присутствием в них анион-радикалов S_2^- . В отличие от везувиана, в минералах групп содалита и канкринита полоса люминесценции смещена в красную область спектра. Вероятно, это обусловлено тем, что анион-радикал S_2^- в везувиане с относительно плотной структурой находится в более сильном кристаллическом поле по сравнению с этими анион-радикалами в микропористых минералах.

Цветовые координаты, рассчитанные по спектрам люминесценции различных S_2^- -содержащих минералов приведены на рис. 18.

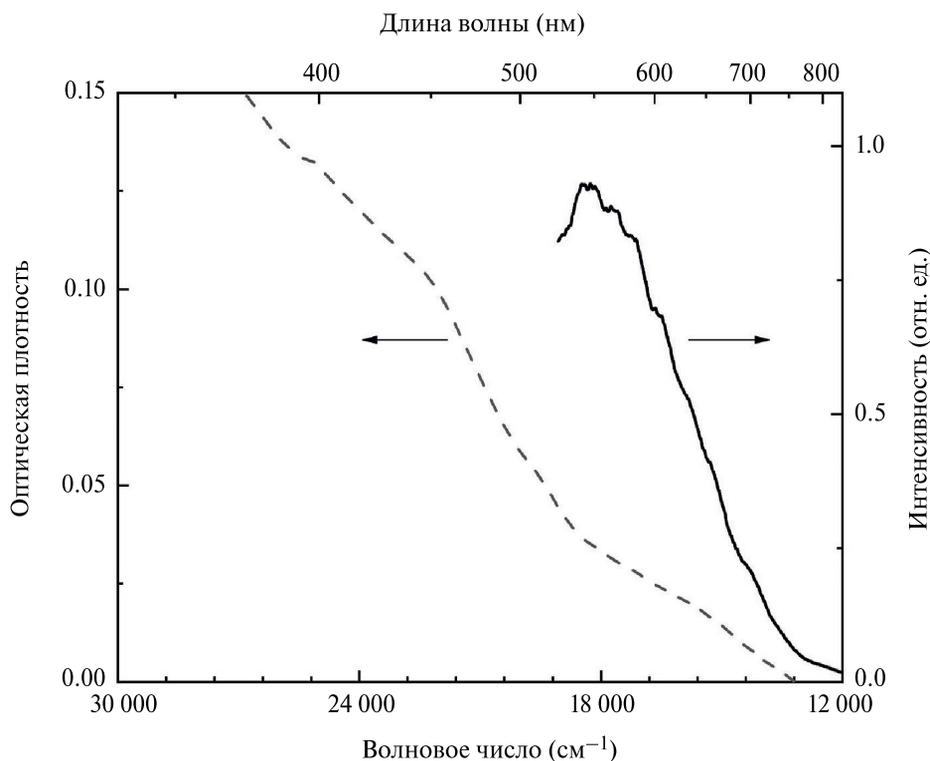


Рис. 17. Спектры люминесценции (сплошная линия) при возбуждении 450 нм и поглощения (штриховая кривая) образца желтого везувиана из Монцони (настоящая работа).

Fig. 17. Luminescence spectra (solid line) obtained with excitation at 450 nm and absorption spectra (dashed curve) of a sample of yellow vesuvianite from Monzoni (this work).

CIE 1931

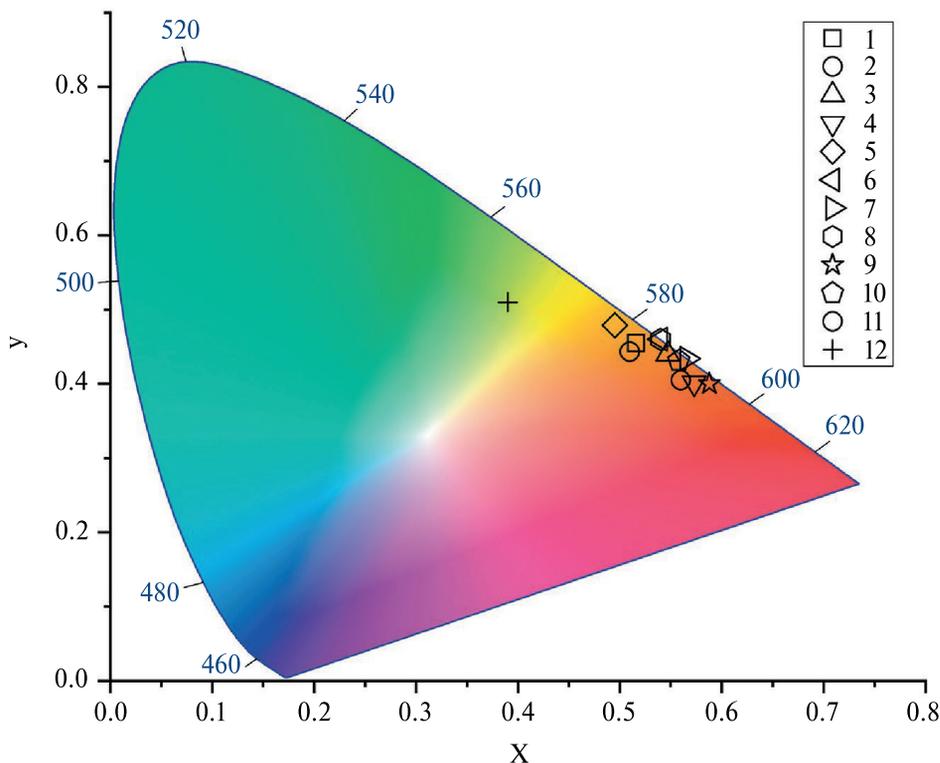


Рис. 18. Цветовые координаты люминесценции S_2^- -содержащих минералов: афганита из месторождения Сар-и Санг, Афганистан (1), афганита из месторождения Ляджвардара, Таджикистан (2), нозеана из Айфеля, Германия (3), кваноксалита из Ловозерского массива, Кольский полуостров (4), голотипа слюдянкаита (5), маринелита из палеовулкана Сакрофано, Италия (6), бякеллаита из Сакрофано (7), туттупита из щелочного комплекса Илимаусак, Гренландия (8), баллираноита из Малобыстринского месторождения, Прибайкалье (9), гакманита из Инаглинского массива, Алданский щит (10), синего гаюйна из Малобыстринского месторождения (11) и везувиана из Монцони, Италия (12) (настоящая работа).

Fig. 18. Luminescence color coordinates of S_2^- -containing minerals: afghanite from the Sar-e Sang deposit, Afghanistan (1), afghanite from the Lyadzhvardara deposit, Tajikistan (2), noseana from Eifel, Germany (3), kyanoxalite from the Lovozero massif, Kola Peninsula (4), the holotype of slyudyankaite (5), marinelite from the Sacrofano paleovolcano, Italy (6), biakellaite from Sacrofano (7), tugtupite from the Ilimausak alkaline complex, Greenland (8), balliranoite from the Malobystriinskoye deposit, Baikal Lake region (9), hackmanite from the Inagli massif, Aldan Shield (10), blue hauyne from the Malobystriinskoye deposit (11), and vesuvianite from Monzoni, Italy (12) (this work).

Для образца желтого S-содержащего везувиана из Талнахского месторождения наблюдается сложный спектр ЭПР (рис. 19). Наиболее сильный 6-компонентный сигнал с g-фактором 2.002 связан с ионами Mn^{2+} в высокоспиновом состоянии. Также наблюдается более слабый ЭПР сигнал с $g_1 = 2.38$, $g_2 = 2.23$ и $g_3 = 1.82$, схожий с наблюдаемыми ранее спектрами ЭПР S_2^- в кристаллах щелчно-галоидных солей (Vannotti and Morton, 1967).

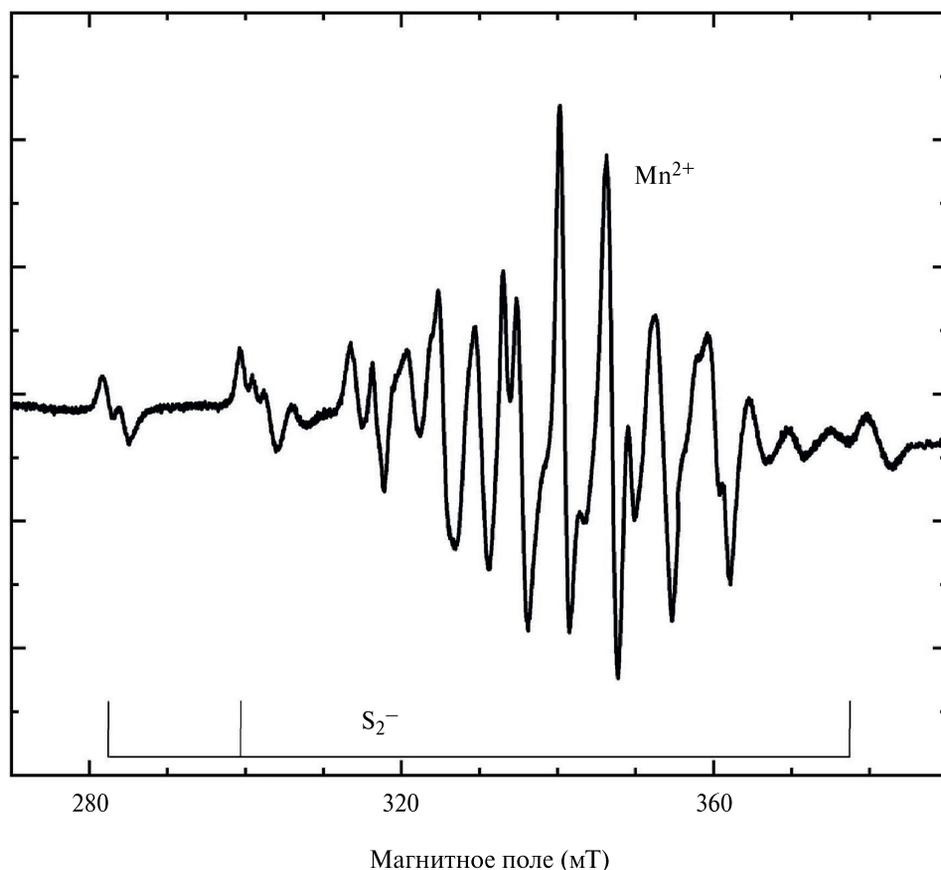


Рис. 19. Спектр ЭПР S-содержащего везувиана из Талнахского месторождения (Красноярский край) (настоящая работа).

Fig. 19. ESR spectrum of S-containing vesuvianite from the Talnakh deposit, Krasnoyarsk Territory (this work).

МЕХАНИЗМЫ ВНЕДРЕНИЯ АНИОНА S_2^- В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ

Вариации спектроскопических параметров, окраски и цвета люминесценции S_2^- -содержащих минералов группы содалита, скаполита, канкринита и везувиана связаны с различными механизмами внедрения S_2^- в кристаллическую структуру и различиями в локальном окружении этой группы (Chukanov et al., 2022h; Chukanov et al., 2022c; Shendrik et al., 2024). Анион-радикал S_2^- присутствует в минералах групп содалита, скаполита, канкринита и везувиана в качестве относительно небольшой примеси, что делает невозможным его надежную локализацию в структурах этих минералов средствами рентгеноструктурного анализа. В этом разделе мы рассмотрим наиболее вероятные механизмы вхождения S_2^- в эти минералы в соответствии с имеющимися структурными данными, в рамках непротиворечивых кристаллохимических моделей.

Минералы группы содалита

Минералы группы содалита характеризуются каркасной структурой с упорядоченным расположением тетраэдров AlO_4 и SiO_4 . Кубическая симметрия этих минералов является результатом плотнейшей упаковки шестичленных колец тетраэдров AlO_4 и SiO_4 , которые уложены параллельно плоскости (111). Структура этих минералов также характеризуется присутствием четырехчленных колец тетраэдров, параллельных (100) (рис. 20, а). Содалитовый алюмосиликатный каркас характеризуется присутствием крупной кубооктаэдрической полости (β -полость или содалитовая полость). Сквозь шестичленные кольца, общие для двух соседних полостей, проходят непрерывные каналы, которые делают возможным транспорт внекаркасных ионов и молекул (Barrer and Vaughan, 1971).

Эффективный диаметр кубооктаэдрических полостей в минералах группы содалита, вычисленный согласно рекомендациям IUPAC (как среднее значение между длинами большой и малой осей минус сумма двух ионных радиусов кислорода, равных 2.7 Å: McCusker, et al., 2001) варьирует в пределах 6–7 Å. В содалите центр β -полости занят тетраэдрическим анион-центрированным кластером $[\text{ClNa}_4]^{3+}$ с расстояниями $\text{Na}-\text{Cl}$ от 2.7 до 2.8 Å. Вероятнее всего, внедрение в эту полость крупного линейного анион-радикала S_2^{2-} происходит с замещением аниона Cl^- , а также одного из атомов Na^+ . Один из вариантов локальной координации анион-радикала S_2^{2-} показан на рис. 20, б. Баланс зарядов при этом может компенсироваться изменением соотношения Si/Al в каркасе и/или замещением части натрия ионами Ca^{2+} . Упорядоченное вхождение S_2^{2-} и других полисульфидных групп в содалитовые полости может вызывать понижение общей симметрии, а также появление сверхструктурных рефлексов (Chukanov et al., 2022h). Наиболее вероятен сценарий, когда анион-радикал S_2^{2-} входит в структуру статистически неупорядоченно. В этом случае различные ориентировки кристалла не должны влиять на интенсивность и положение полос КР-спектра, относящихся к S_2^{2-} .

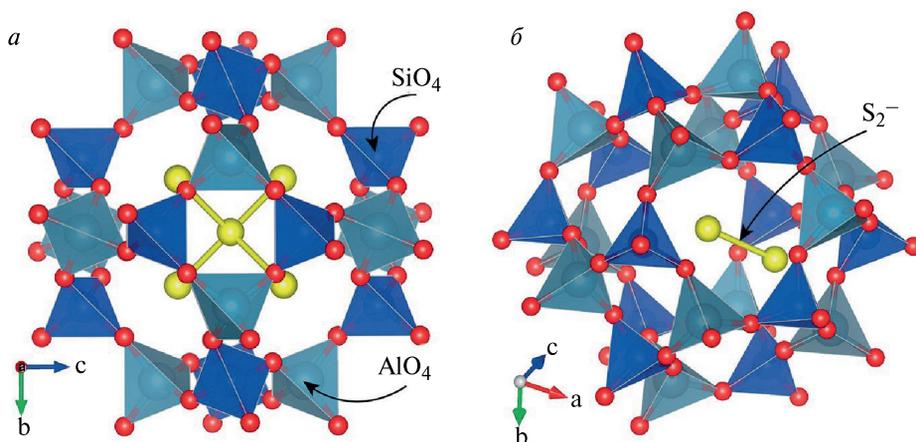


Рис. 20. Общий вид кристаллической структуры содалита с четырьмя возможными вариантами расположения S_2^{2-} (а) и один из примеров локальной координации S_2^{2-} (б). Атомы Na удалены для наглядности.

Fig. 20. General view of the sodalite crystal structure with four possible variants of the S_2^{2-} arrangement (a) and one example of the S_2^{2-} local coordination (b). Na atoms are deleted for clarity.

Минералы группы канкринита

Минералы группы канкринита имеют тетраэдрический каркас, построенный укладкой слоев, состоящих из не связанных между собой одиночных шестичленных колец тетраэдров. В канкрините параллельные слои занимают два положения, А или В, образуя гексагональную укладку в соответствии с последовательностью ...АВАВАВ... (Gies et al., 1999; Hassan et al., 2006; Vaerlocher et al., 2007). Каждое шестичленное кольцо соединено с тремя кольцами в соседних слоях, образуя трехмерный каркас (рис. 21, а). В этом каркасе вокруг оси $6_3 [000z]$ находится двенадцатичленное кольцо тетраэдров с эффективным диаметром 12 Å (рис. 21, б). Крупные каналы, проходящие через двенадцатичленные кольца, заполнены ионами Na^+ и CO_3^{2-} (обычно с примесями K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , S_2^- , $C_2O_4^{2-}$ и/или PO_4^{3-}), а также молекулами H_2O (Pekov et al., 2011).

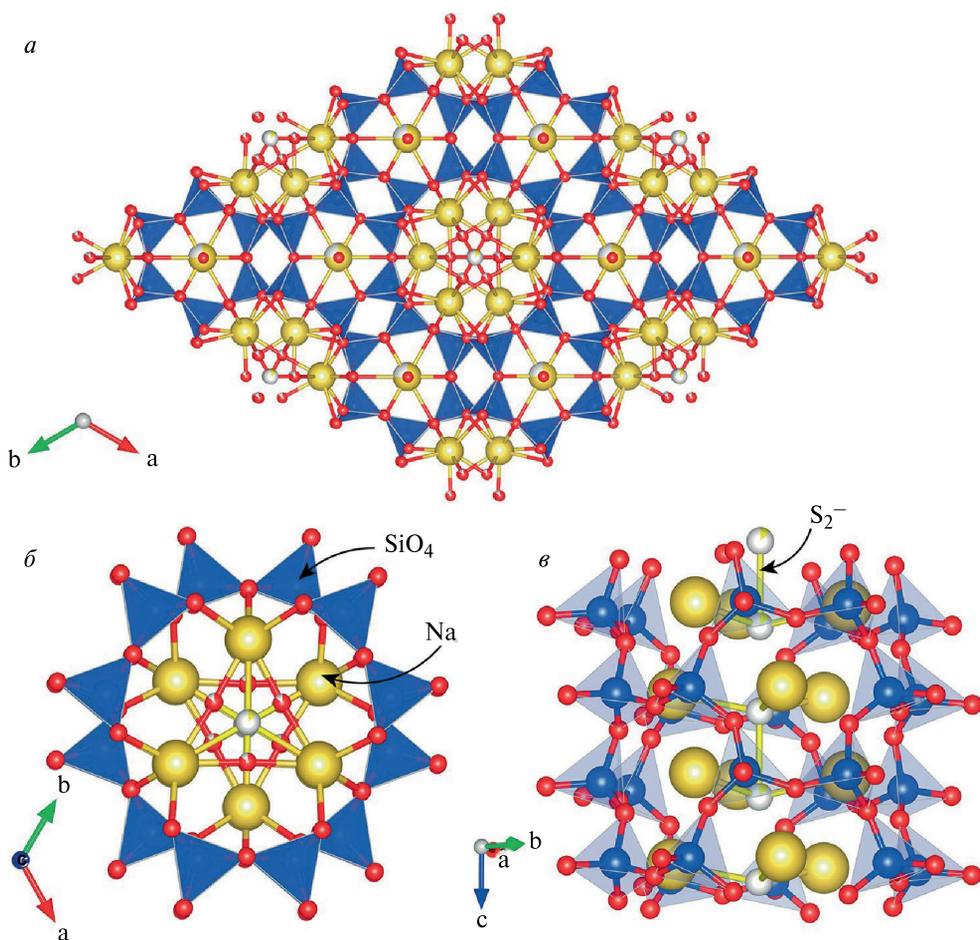


Рис. 21. Общий вид кристаллической структуры канкринита в проекции на плоскость (001) (а), расположения S_2^- в наиболее крупной полости в проекции на плоскость (001) (б) и локальная координация S_2^- в произвольной проекции (в).

Fig. 21. General view of the crystal structure of cancrinite in projection onto the (001) plane (a), the location of S_2^- in the largest cavity in projection onto the (001) plane (b) and the local coordination of S_2^- in an arbitrary projection (c).

Вероятнее всего, в минералах группы канкринита анион-радикал S_2^- входит именно в 12-членные каналы, в координационную сферу Na^+ (см. рис. 20, *в*). Расстояние Na–S при такой конфигурации составляет 2.75 Å.

Минералы группы скаполита

Каркас скаполита можно описать как состоящий из двух типов четырехчленных колец, каждое из которых состоит из тетраэдров AlO_4 и SiO_4 . В зависимости от степени упорядочения Si/Al, в структуре скаполита может быть две или три независимых тетраэдрических позиции, реализуемых в кристаллах с пространственными группами $I4/m$ и $P4_2/n$ соответственно (Shendrik et al., 2024). В зависимости от того, в какую сторону обращены вершины тетраэдров, выделяют два типа четырехчленных колец. Эти кольца образуют колонки параллельно оси c кристалла. Кольца обоих типов окружают непрерывные каналы овальной формы, идущие параллельно оси c (рис. 22, *а*). Они содержат внекаркасные катионы, преимущественно Ca^{2+} , Na^+ и K^+ . В том же направлении кольца обоих типов образуют крупные полости, содержащие внекаркасные анионы Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Мы предполагаем, что крупный анион-радикал S_2^- входит именно в эту полость, в координационную сферу Na^+ или Ca^{2+} , и ориентирован вдоль оси c (рис. 22, *б*).

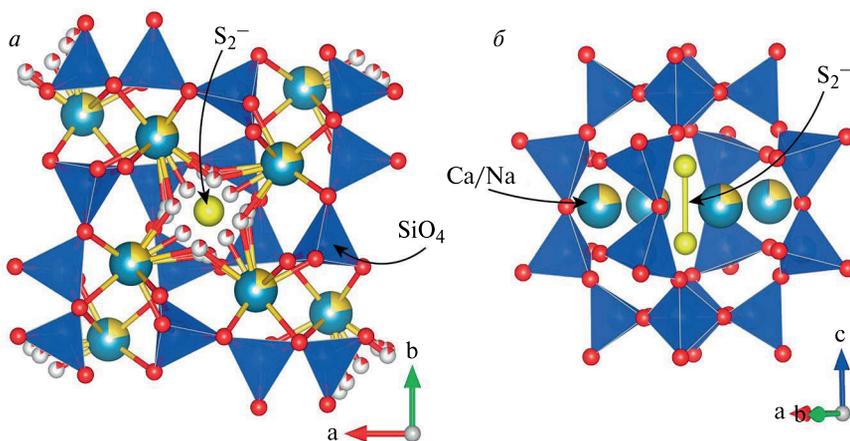


Рис. 22. Проекция кристаллической структуры скаполита на плоскость (001) (*а*) и расположение S_2^- в наиболее крупной полости в структуре скаполита (*б*).

Fig. 22. Projection of the crystal structure of scapolite onto the (001) plane (*a*) and the location of S_2^- in the largest cavity in the scapolite structure (*b*).

Минералы группы везувиана

Из рассмотренных в данной работе минералов наиболее плотным каркасом обладают члены группы везувиана. Их кристаллическая структура (рис. 23, *а*) состоит из гетерополиэдрического каркаса, который включает фрагменты кристаллической структуры граната (гроссуляра), модулей, направленных вдоль [001] и объединенных диортогруппами Si_2O_7 с образованием каналов, в которых располагаются заселенные наполовину позиции $Y1$ и $X4$ (Panikorovskii et al., 2017). В минералах группы везувиана позиция $Y1$, имеющая координацию тетрагональной пирамиды, может содержать

относительно малые катионы (обычно с доминированием Fe^{3+} , реже Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{3+} или Mn^{2+}). В позиции X4 обычно доминирует кальций.

Катионные позиции, расположенные в каналах структуры, находятся в последовательности Y1–X4–X4–Y1 таким образом, что межатомные расстояния Y1–X4, Y1–X4 и X4–X4 составляют менее чем 1.3, 1.3 и 2.5 Å соответственно. Упорядочение катионов в этих позициях ведет к понижению общей симметрии.

В каналах кристаллической структуры минералов группы везувиана также расположены группы OH^- (позиция O10), анионы F^- и Cl^- , а также треугольные группы VO_3^- . Мы предполагаем, что внедрение S_2^- осуществляется в каналы структуры. При этом позиция O10 вакантна, а анион-радикал S_2^- входит в координационную сферу позиции Y1, обычно заселенной Fe^{3+} (рис. 23, б).

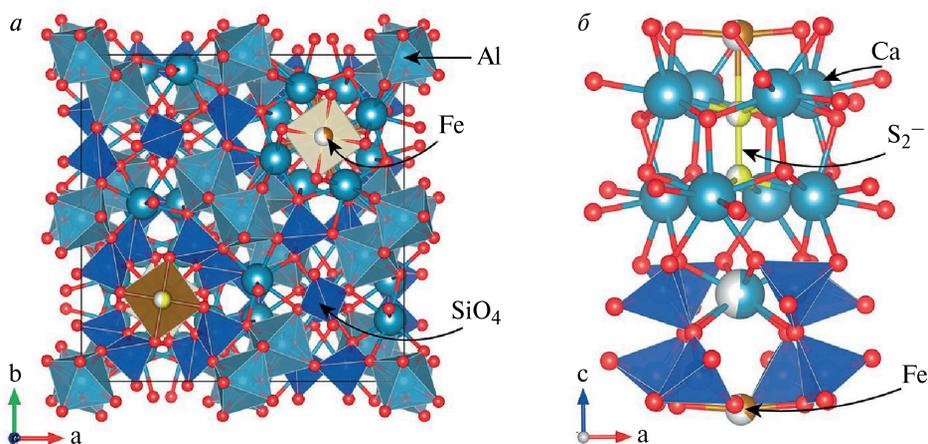


Рис. 23. Проекция кристаллической структуры везувиана вдоль оси c (а) и фрагмент структуры везувиана, содержащий S_2^- (б).

Fig. 23. Projection of the crystal structure of vesuvianite along the c axis (a) and a fragment of the vesuvianite structure containing S_2^- (b).

ВЫВОДЫ

Данные, изложенные в настоящем обзоре, показывают, что хотя анион-радикал S_2^- не является видообразующим компонентом в каких-либо минералах, он достаточно широко распространен в природе, входя в качестве примеси в состав некоторых силикатов групп содалита, канкринита, скаполита и везувиана и определяя их окраску, а также такие физические свойства, как характер люминесценции, ЭПР-, КР- и оптические электронные спектры в видимой и ближних ИК- и УФ-областях.

Вхождение анион-радикала S_2^- в кристаллические структуры минералов групп канкринита, скаполита и везувиана происходит в каналы, направленные вдоль оси c , что приводит к анизотропии поляризуемости соответствующих полос КР-спектров. Расположение S_2^- в полостях структуры содалита, может быть как упорядоченным, так и неупорядоченным, что может приводить к формированию сверхструктурных рефлексов и модуляций.

Анион-радикал S_2^- играет важную роль в геохимии серы, и его присутствие в минералах может рассматриваться как геохимический маркер условий их кристаллизации (температуры, окислительно-восстановительных условий и фугитивности кислорода). В частности, об этом свидетельствуют результаты экспериментов по термическим превращениям фельдшпатоидов в восстановительных и окислительных условиях, согласно которым в отсутствие кислорода анион-радикал S_2^- устойчив при температурах не выше $700\text{ }^\circ\text{C}$, но при более высоких температурах превращается в S_3^- (Pokrovski, Dubrovinsky, 2011; Pokrovski, Dubessy, 2015; Chukanov et al., 2022h). В присутствии атмосферного воздуха S_2^- в гаюине превращается в смесь SO_4^{2-} и S_3^- при температурах не выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Chukanov et al., *in press*).

Минералогическое изучение везувиана из Талнахского месторождения выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М. В. Ломоносова, госбюджетная тема № 121061600049-4. Спектры люминесценции и ЭПР исследовались в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0004 и частично по проекту FWME-2024-0004 (рег. номер 124031900001-9). Исследование спектров фотолюминесценции выполнено на базе центра коллективного пользования изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН. Часть работы, связанная с минералогическим изучением остальных образцов и интерпретацией их рамановских спектров, выполнена в соответствии с темой государственного задания (номер государственной регистрации 124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Булах М. О., Пеков И. В., Щербаков В. Д., Вигасина М. Ф., Карпов А. О., Чуканов Н. В. Новые данные о минералах группы гельвина: изоморфные замещения, форма нахождения серы, ИК-спектроскопия // Вестник МГУ. **2025** (в печати).

Пеков И. В., Чуканов Н. В., Щербаков В. Д., Вигасина М. Ф., Шендрик Р. Ю., Сандалов Ф. Д., Вяткин С. В., Турчкова А. Г. Пороодообразующие фельдшпатоиды ряда содалит-сапожниковит из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров): изоморфизм, термические и радиационные преобразования, генетическая минералогия // ЗРМО. **2024**. № 1. С. 12–47. DOI: 10.31857/S0869605524010023

Сапожников А. Н., Канева Е. В., Черепанов Д. И., Суворова Л. Ф., Левицкий В. И., Иванова Л. А., Резницкий Л. З. Владимиривановит $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4, S_3, S_2, Cl)_2 \cdot H_2O$ — новый минерал группы содалита // ЗРМО. **2011**. № 5. С. 36–45.

Сапожников А. Н., Чуканов Н. В., Шендрик Р. Ю., Вигасина М. Ф., Таусон В. Л., Липко С. В., Балаковский Д. И., Левицкий В. И., Суворова Л. Ф., Иванова Л. А. Лазурит: подтверждение статуса минерального вида с формулой $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)S_3^- \cdot H_2O$ и новые данные // ЗРМО. **2021**. № 4. С. 92–102. DOI: 10.31857/S0869605521040055

Сапожников А. Н., Таусон В. Л., Липко С. В., Данилов Б. С., Чуканов Н. В. О температурных условиях образования розового S_4 -содержащего гаюина из Мало-Быстринского лазуритового месторождения // ЗРМО. **2025**. № 2 (в печати).

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**. № 6. С. 18–35.

Чуканов Н. В., Зубкова Н. В., Пеков И. В., Гистер Г., Пушаровский Д. Ю. Сульфитный аналог аллорита из Сакрофано (Лацио, Италия): Кристаллохимия и генетические особенности // ЗРМО. **2021**. № 1. С. 48–62. DOI: 10.31857/S0869605521010044

Radical Anion S₂⁻ in Natural Silicates
(on the Example of Feldspathoids, Scapolites and Vesuvianite)

R. Yu. Shendrik^{a,*}, N. V. Chukanov^{b,c}, T. L. Panikorovskii^d, M. F. Vigasina^c, I. V. Pekov^c

^a *Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia*

^b *Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia*

^c *Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^d *Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia*

The previously published data on S₂⁻-containing minerals of the sodalite, cancrinite and scapolite groups are summarized, and new data on the S₂⁻ radical anion in hauyine with a commensurate modulated structure and in vesuvianite are presented. It is shown that the S₂⁻ radical anion is quite widespread as an impurity in these minerals, affecting their colour as yellow chromophore, as well as such physical properties as luminescence, ESR, Raman and optical electronic spectra in the visible, near IR and UV regions. It is concluded that the S₂⁻ radical anion plays an important role in the geochemistry of sulfur and can be considered as an informative geochemical marker.

Keywords: bisulfide radical anion, feldspathoids, scapolite, vesuvianite, luminescence, ESR, Raman spectroscopy, absorption spectroscopy, photoelectron spectroscopy

REFERENCES

- Agamah C., Vuori S., Colinet P., Norrbo I., Miranda de Carvalho J., Key L., Nakamura O., Lindblom J., van Goethem L., Emmermann A. Hackmanite — the natural glow-in-the-dark material. *Chem. Mater.* **2020**. Vol. 32. P. 8895—8905.
- Allan R. A manual of mineralogy — comprehending the more recent discoveries in the mineral kingdom. Edinburgh, **1834**. 460 p.
- Ballentyne D. W.G., Bye K. L. The nature of photochromism in chlorosodalites from optical data. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1970**. Vol. 3. P. 1438—1443.
- Ballirano O., Maras A. Crystal chemical and structural characterization of an unusual CO₃-bearing sodalite-group mineral. *Eur. J. Miner.* **2005**. Vol. 17. P. 805—812.
- Barrer R. M., Vaugiian D. E.W. Trapping of inert gases in sodalite and cancrinite crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* **1971**. Vol. 32. P. 731—743.
- Berghof V., Sommerfeld T., Cederbaum L. S. Sulfur cluster dianions. *J. Phys. Chem. A.* **1998**. Vol. 102. P. 5100—5105.
- Blumentritt F., Latouche C., Morizet Y., Caldes M.-T., Jobic S., Fritsch E. Unravelling the origin of the yellow-orange luminescence in natural and synthetic scapolites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**. Vol. 11. P. 4591—4596. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c00712
- Blumentritt F., Fritsch E. Photochromism and photochromic gems: A review and some new data (Part 1). *J. Gemmol.* **2021**. Vol. 37. DOI: 10.15506/JoG.2021.37.8.780
- Blumentritt F., Notari F., Caplan C. Properties and colouration of orange hackmanite from Afghanistan. *J. Gemmol.* **2024**. Vol. 39 P. 160—170. DOI: 10.15506/jog.2024.39.2.160
- Bolotina N. B., Sapozhnikov A. N., Chukanov N. V., Vigasina M. F. Structure modulations and symmetry of lazurite-related sodalite-group minerals. *Crystals.* **2023**. Vol. 13. Paper 768. DOI: 10.3390/cryst13050768
- Bolotina N. B., Chukanov N. V., Sapozhnikov A. N., Zubkova N. V., Pekov I. V., Varlamov D. A., Vigasina M. F., Bulakh M. O., Yapaskurt V. O., Ksenofontov D. A. Vladimirivanovite revised: General crystal chemistry and isomorphous substitutions of extra-framework species. *Minerals.* **2024**. Vol. 14. Paper 883. DOI: 10.3390/min14090883
- Bulakh M. O., Pekov I. V., Shcherbakov V. D., Vigasina M. F., Karpov A. O., Chukanov N. V. New data on helvine-group minerals. *Vestnik MGU (Proc. of the Moscow State University).* **2025** (in Russian). In press.

Cavignac T., Latouche C., Jobic S. A theoretical discussion on the stability of $(O_2)^-$ and $(S_2)^-$ species in KCl and KBr salts: Luminescence spectra and defect energy formation. *J. Phys. Chem. C*. **2022**. Vol. 126. P. 6060–6064. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00314

Chivers T., Elder P.J.W. Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in materials science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2013**. Vol. 42. P. 5996–6005. DOI: 10.1039/c3cs60119f

Chivers T., Oakley R. T. Structures and spectroscopic properties of polysulfide radical anions: A theoretical perspective. *Molecules*. **2023**. Vol. 28. Paper 5654. DOI:10.3390/molecules28155654

Chukanov N. V., Pekov I. V., Olysykh L. V., Massa W., 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. N 8. 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. DOI: 10.3390/min10040363

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*. **2020b**. Vol. 10. Paper 1042. DOI: 10.3390/min10111042

Chukanov N. V., Aksenov S. M., Rastsvetaeva R. K. Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite-related materials: A review. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2021a**. Vol. 323. Paper 111098. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111098

Chukanov N. V., Zubkova N. V., Pekov I. V., Giester G., Pushcharovsky D. Yu. Sulfite analogue of alorite from Sacrofano, Latium, Italy: Crystal chemistry and specific features of genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. N 1. P. 48–62 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2021b**. Vol. 63. N 8. P. 793–804).

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 $(Na_7\Box)(Al_6Si_6O_{24})F \cdot 4H_2O$, a new sodalite-group mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany. *Miner. Mag.* **2022a**. Vol. 86. N 6. P. 920–928. DOI: 10.1180/mgm.2022.95

Chukanov N. V., Vigasina M. F., Shendrik R. Yu., 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*. **2022c**. Vol. 12. Paper 729. DOI: 10.3390/min12060729

Chukanov N. V., Shchepalkina 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*. **2022d**. Vol. 12. Paper 1456. DOI: 10.3390/min12111456

Chukanov N. V., Zubkova N. V., Varlamov D. A., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Britvin S. N., V. Van K. V., Ermolaeva V. N., Vozchikova S. A., Pushcharovsky D. Yu. Steudelite, $(Na_3\Box)[(K, Na)_{17}Ca_7]Ca_4(Al_{24}Si_{24}O_{96})(SO_3)_6F_6 \cdot 4H_2O$, a new cancrinite-group mineral with afghanite-type framework topology. *Phys. Chem. Miner.* **2022e**. Vol. 49. N 1. DOI: 10.1007/s00269-021-01172-4

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, $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(HS)_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Miner. Mag.* **2022f**. Vol. 86. N 1. P. 49–59. DOI: 10.1180/mgm.2021.94

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, $(Na_6K\Box)(Al_6Si_6O_{24})F \cdot 4H_2O$, a new sodalite-group mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany. *Miner. Mag.* **2022g**. Vol. 86. P. 920–928. DOI: 10.1180/mgm.2022.95

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*. **2022h**. Vol. 12. Paper 887. DOI: 10.3390/min12070887

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 indicative significance of S-bearing groups in balliranoite. *Minerals*. **2023a**. Vol. 13. Paper 822. DOI: 10.3390/min13060822

Chukanov N. V., Sapozhnikov A. N., Kaneva E. V., Varlamov D. A., Vigasina M. F. Bystrite, Na₂Ca(Al₆Si₆O₂₄)S₂⁻Cl⁻: formula redefinition and relationships with other four-layer cancrinite-group minerals. *Miner. Mag.* **2023b**. Vol. 87. N 3. P. 455–464. DOI: 10.1180/mgm.2023.29

Chukanov N. V., Bolotina N. B., Shendrik R. Yu., Sapozhnikov A. N., Zubkova N. V., Pekov I. V., Vigasina M. F., Sandalov F. D., Ksenofontov D. A. Crystal chemistry and refined formula of tounkite. *Minerals*. **2024a**. Vol. 14. Paper 382. <https://doi.org/10.3390/min14040382>

Chukanov N. V., Aksenov S. M. Crystal chemistry, chemical diversity and physical properties of microporous sodalite-type materials: A review. *Intern. J. Molec. Sci.* **2024b**. Vol. 25. Paper 10218. DOI: 10.3390/ijms251810218

Chukanov N. V., Rastsvetaeva R. K., Zubkova N. V., Vigasina M. F., Pekov I. V., Zolotarev A. A., Mikhailova J. A., Aksenov S. M. Spectroscopic characterization of extra-framework hydrated proton complexes with the extremely strong hydrogen bonds in microporous silicate minerals. *J. Raman Spectros.* **2024c**. Vol. 55. P. 581–597. DOI: 10.1002/jrs.6656

Chukanov N. V., Zubkova N. V., Shendrik R. Yu., Bolotina N. B., Pekov I. V., Vigasina M. F., Chervonaya N. A., Sapozhnikov A. N., Ksenofontov D. A. Isomorphism, spectroscopic properties and thermal conversions of haüyne with commensurate superstructure. *Minerals*. **2025** (in press).

Clark R. J. H., Cobbold D. G. Characterization of sulfur radical-ions in solutions of alkalipolysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide and in solid-state in ultramarine blue, green, and red. *Inorg. Chem.* **1978**. Vol. 17. P. 3169–3174.

Clark R. J. H., Dines T. J., Kurmoo M. On the nature of the sulfur chromophores in ultramarine blue, green, violet, and pink and of the selenium chromophore in ultramarine selenium — characterization of radical-ions by electronic and resonance Raman spectroscopy and the determination of their excited-state geometries. *Inorg. Chem.* **1983**. Vol. 22. P. 2766–2772.

Colinet P., Gheeraert A., Curutchet A., le Bahers T. On the spectroscopic modeling of localized defects in sodalites by TD-DFT. *J. Phys. Chem.* **2020**. Vol. C124. P. 8949–8957. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00615

Colinet P., Byron H., Vuori S., Lehtio J.-P., Laukkanen P., van Goethem L., Lastusaari M., le Bahers T. The structural origin of the efficient photochromism in natural minerals. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. **2022**. Vol. 119 (23). Paper e2202487119. DOI: 10.1073/pnas.2202487119

Curutchet A., le Bahers T. Modeling the photochromism of S-doped sodalites using DFT, TDDFT, and SAC-CI methods. *Inorg. Chem.* **2017**. Vol. 56. P. 414–423.

Farsang S., Caracas R., Adachi T. B. M., Schnyder C., Zajacz Z. S₂⁻ and S₃⁻ radicals and the S₄⁻ polysulfide ion in lazurite, haüyne, and synthetic ultramarine blue revealed by resonance Raman spectroscopy. *Amer. Miner.* **2023**. Vol. 108. P. 2234–2243. DOI: 10.2138/am-2022-8655

Fedyeva M., Lepeshkin S., Chukanov N. V., Oganov A. R. Mutual transformations of polysulfide chromophore species in sodalite-group minerals: A DFT study on S₆ decomposition. *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2024**. Paper e202400532. DOI: 10.1002/cphc.202400532

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

Gaft M., Panczer G., Nagli L., Yeates H. Laser-induced timeresolved luminescence of tugtupite, sodalite and hackmanite. *Phys. Chem. Miner.* **2009**. Vol. 36. P. 127–141.

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. *Z. Krist.* **2013**. Vol. 228. P. 157–171.

Hassan I., Grundy H. D. The crystal structures of helvite group minerals, (Mn, Fe, Zn)₈(Be₆Si₆O₂₄)S₂. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 186–192.

Hassan I., Peterson R. C., Grundy H. D. The structure of lazurite, ideally Na₆Ca₂(Al₆Si₆O₂₄)S₂, a member of the sodalite group. *Acta Cryst.* **1985**. Vol. C41. P. 827–832.

Hassan I., Antao S. M., Parise J. B. Cancrinite: Crystal structure, phase transitions, and dehydration behavior with temperature. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91 P. 1117—1124.

Hassib A., Beckman O., Annersten H. Photochromic properties of natural sodalite. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1977**. Vol. 334. P. 771—777.

Jensen A., Petersen O. V. Tugtupite: A gemstone from Greenland. *Gems Gemol.* **1982**. Vol. 19. P. 90—94.

Kaiheriman M., Maimaitinaisier A., Rehiman A., Sidike A. Photoluminescence properties of green and red luminescence from natural and heat-treated sodalite. *Phys. Chem. Miner.* **2014**. Vol. 41. P. 227—235.

Kirk R. J. The luminescence and tenebrescence of natural and synthetic sodalite. *Amer. Miner.* **1955**. Vol. 40. P. 22—31.

Kirk R. D., Schulman J. H., Rosenstock H. B. Structure in the luminescence emission of the S_2^- ion. *Solid State Commun.* **1965**. Vol. 3 (9). P. 235—239.

Kowalak S., Jankowska A., Zeidler S., Wiećkowski A. B. Sulfur radicals embedded in various cages of ultramarine analogs prepared from zeolites. *J. Solid State Chem.* **2007**. Vol. 180 (3). P. 1119—1124.

McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure Appl. Chem.* **2001**. Vol. 73. P. 381—394.

Norrbo I., Gluchowski P., Hyppänen I., Laihinen T., Laukkanen P., Mäkelä J., Mamedov F., Santos H. S., Sinkkonen J., Tuomisto M., Viinikanoja A., Lastusaari M. Mechanisms of tenebrescence and persistent luminescence in synthetic hackmanite $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Cl, S)_2$. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**. Vol. 8. P. 11592—11602.

Ostroumov M., Fritsch E., Faulques E., Chauvet O. Etude spectrometrique de la lazurite du Pamir, Tadjikistan. *Canad. Miner.* **2022**. Vol. 40. P. 885—893. DOI: 10.2113/gscanmin.40.3.885 (in French).

Panikorovskii T. L., Chukanov N. V., Rusakov V. S., Shilovskikh V. V., Mazur A. S., Balassone G., Ivanyuk G. Y., Krivovichev S. V. Vesuvianite from the Somma-Vesuvius Complex: New Data and Revised Formula. *Minerals.* **2017**. Vol. 7. Paper 248.

Pekov I. V., Olysykh L. V., Chukanov N. V., Zubkova N. V., Pushcharovsky D. Yu., Van K. V., Giester G., Tillmanns E. Crystal chemistry of cancrinite-group minerals with AB-type frameworks. I. Chemical and structural variations: review and new data. *Canad. Miner.* **2011**. Vol. 49. N 5. P. 1129—1150.

Pekov I. V., Chukanov N. V., Shcherbakov V. D., Viganina M. F., Shendrik R. Yu., Sandalov F. D., Vyatkin S. V., Turchkova A. G. Rock-forming feldspathoids of the sodalite-sapozhnikovite series from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula: isomorphism, thermal and radiation-induced transformations, genetic mineralogy. *Zapiski RMO (Proc. Russ. Mineral. Soc.)*. **2024**. Vol. 153. N 1. P. 12—47. DOI: 10.31857/S0869605524010023 (in Russian).

Pizani P. S., Terrile M. C., Farach H. A., Poole C. P. Color centers in sodalite. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 1186—1192.

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

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

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. *Geol. Ore Depos.* **2021**. Vol. 63. P. 696—704. DOI: 10.1134/S1075701521070060

Rao Y., Qingfeng G., Libing L. The thermal stability of S_2^- - and S_3^- -radicals in afghanite. *Miner. Petrol.* **2024**. Vol. 119. P. 149—159. DOI: 10.1007/s00710-024-00883-0

Rolfe J. Emission spectra of S_2^- , Se_2^- , and SeS^- ions in KI crystals. *J. Chem. Phys.* **1968**. Vol. 49. P. 4193—4197.

Sapozhnikov A. N., Chukanov N. V., Shendrik R. Yu., Viganina M. F., Tauson V. L., Lipko S. V., Belakovskiy D. I., Levitskii V. I., Suvorova L. F., Ivanova L. A. Lazurite: Validation as a mineral species with the formula $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)S_3^- \cdot H_2O$ and new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. N 4. P. 92—102 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2021**. Vol. 64. N 7. P. 470—475).

Sapozhnikov A. N., Kaneva E. V., Cherepanov D. I., Suvorova L. F., Ivanova L. A., Reznitsky L. Z. Vladimirivanovite Na₆Ca₂[Al₆Si₆O₂₄](SO₄, S₃⁻, S₂⁻, Cl)₂·H₂O, a new mineral of sodalite group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. N 5. P. 36–45 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2012**. Vol. 54. N 7. P. 557–564).

Sapozhnikov A. N., Bolotina N. B., Chukanov N. V., Shendrik R. Yu., Kaneva E. V., Vigasina M. F., Ivanova L. A., Tauson V. L., Lipko S. V. Slyudyankaite, Na₂₈Ca₄(Si₂₄Al₂₄O₉₆)(SO₄)₆(S₆)_{1/3}(CO₂)·2H₂O, a new sodalite group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area, Russia. *Amer. Mineral.* **2023**. Vol. 108. P. 1805–1817. DOI: 10.2138/am-2022-8598.

Sapozhnikov A. N., Tauson V. L., Lipko S. V., Danilov B. S., Chukanov N. V. On the temperature conditions of formation of pink S₄-bearing haüyne from the Malobystrinskoe lazurite deposit. *Zapiski RMO (Proc. Russ. Mineral. Soc.)*. **2025**. N 2 (in Russian). In press.

Schneider J., Dischler B., Räufer A. Electron spin resonance of sulfur and selenium radicals in alkali halides. *Phys. Status Solidi (b)*. **1966**. Vol. 13. P. 141–157.

Shendrik R., Chukanov N. V., Bogdanov A., Myasnikova A., Pankrushina E., Zolotarev A. A., Babkina A., Popova E., Vigasina M. F., Aksenov S. M., Ilyin G., Pekov I. V. Nature of scapolite color: *Ab initio* calculations, spectroscopy and structural study. *Minerals*. **2024**. Vol. 14. Paper 937. DOI: 10.3390/min14090937

De Siebenthal J. M., Bill H. Investigation of sulfur molecular paramagnetic centers in SrCl₂. *Phys. Status Solidi (b)*. **1979**. Vol. 91. P. 479–486.

Sidike A., Sawuti A., Wang X.-M., Zhu H.-J., Kobayashi S., Kusachi I., Yamashita N. Fine structure in photoluminescence spectrum of S₂⁻ center in sodalite. *Phys. Chem. Miner.* **2007**. Vol. 34. P. 477–484.

Sidike A., Kusachi I., Kobayashi S., Atoke K., Yamashita N. Photoluminescence spectra of S₂⁻ center in natural and heat-treated scapolites. *J. Phys. Chem. Miner.* **2008**. Vol. 35. P. 137–145.

Song C., Guo Q., Liu Y., Rao Y., Liao L. Photochromism, UV-Vis, vibrational and fluorescence spectroscopy of differently colored hackmanite. *Crystals*. **2023**. Vol. 13. DOI: 10.3390/cryst13111607

Song C., Guo Q., Wang Y., Liao L. Thermoluminescence characteristics of UV-irradiated natural hackmanite. *Thermochim. Acta*. **2024**. Vol. 742. Paper 179879. DOI: 10.1016/j.tca.2024.179879

Stuedel R. Ermittlung von SS-Kernabständen aus Schwingungsspektren. *Zeitschrift für Naturforschung*. **1975**. Vol. B.30. P. 3–4.

Stuedel R., Stuedel Y. Polysulfide chemistry in sodium–sulfur batteries and related systems — a computational study by G3X(MP2) and PCM calculations. *Chem. A — Eur. J.* **2013**. Vol. 19. P. 3162–3176.

Stuedel 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.

Stevens F., Vrielinck H., Callens F., Pauwels E., Waroquier M. Density-functional study of S₂⁻ defects in alkali halides. *Phys. Rev. B*. **2002**. Vol. 66. N 13. Paper 134103.

Taylor M. J., Marshall D. J., Forrester P. A., McLaughlan S. D. Colour centres in sodalites and their use in storage displays. *Radio Electro Eng.* **1970**. Vol. 40. P. 17–25.

Vannotti L. E., Morton J. R. Paramagnetic-resonance spectra of S₂⁻ in alkali halides // *Phys. Rev.* **1967**. Vol. 161. Paper 282.

Warner T. E. Artificial hackmanite Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl_{1.8}S_{0.1} by a structure-conversion method with annealing under a reducing atmosphere, synthesis, properties and mineralogy of important inorganic materials. In: *Synthesis, Properties and Mineralogy of Important Inorganic Materials*. Hoboken: Wiley, **2011**. P. 240–253.

Warner T. E., Hutzen Andersen J. The effects of sulfur intercalation on the optical properties of artificial ‘hackmanite’, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl_{1.8}S_{0.1}; ‘sulfosodalite’, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]S; and natural tugtupite, Na₈[Be₂Al₂Si₈O₂₄](Cl, S)_{2–4}. *Phys. Chem. Minerals*. **2012**. Vol. 39. P. 163–168.

Wong M. W. Quantum-chemical calculations of sulfur-rich compounds. *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich compounds*. Topics in Current Chemistry. Ed. Stuedel R. Berlin-Heidelberg: Springer, **2003**. Vol. 231. P. 1–29.

Yang B., Guo Q., Liao L. A new perspective on the photochromism and polysulfide radical changes in sodalite. *Chem. Phys. Lett.* **2024**. Vol. 856. DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141631

Zahoransky T., Friis H., Marks M. A. W. Luminescence and tenebrescence of natural sodalites: a chemical and structural study. *Phys. Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. P. 459–480.

Zhang Z., Shen A. Fluorescence and phosphorescence spectroscopies and their applications in gem characterization. *Minerals*. **2023**. Vol. 13. DOI: 10.3390/min13050626