

---

---

**НОВЫЕ  
МИНЕРАЛЫ**

---

---

**ЛАЗУРИТ: ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СТАТУСА МИНЕРАЛЬНОГО ВИДА  
С ФОРМУЛОЙ  $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^{\cdot-} \cdot \text{H}_2\text{O}$  И НОВЫЕ ДАННЫЕ**

© 2021 г. д. чл. А. Н. Сапожников<sup>1, \*</sup>, д. чл. Н. В. Чуканов<sup>2, 3, \*\*</sup>, Р. Ю. Шендрик<sup>1</sup>,  
М. Ф. Вигасина<sup>3</sup>, д. чл. В. Л. Таусон<sup>1</sup>, С. В. Липко<sup>1</sup>, д. чл. Д. И. Белаковский<sup>4</sup>,  
д. чл. В. И. Левицкий<sup>1</sup>, Л. Ф. Суворова<sup>1</sup>, д. чл. Л. А. Иванова<sup>5</sup>

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

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119899 Россия

<sup>4</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, В-71, Ленинский пр., 18-2, Москва, Россия

<sup>5</sup>Институт Земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: sapozh@igc.irk.ru

\*\*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

Подтвержден статус лазурита как самостоятельного минерального вида. Неотипный образец лазурита из Малобыстринского месторождения (Прибайкалье) изучен методами электроннозондового анализа, аналитической химии, ЭПР, инфракрасной, рамановской, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии поглощения и люминесценции в видимом и ультрафиолетовом диапазонах и порошковой рентгенографии. Эмпирическая формула неотипного образца —  $(\text{Na}_{6,97}\text{Ca}_{0,88}\text{K}_{0,10})_{7,96}[\text{Si}_{6,04}\text{Al}_{5,96}]_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1,09}(\text{S}_3^{\cdot-})_{0,55}\text{S}_{0,05}^{2-}\text{Cl}_{0,04} \cdot 0,72\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{S}_3^{\cdot-}$  — трисульфидный анион-радикал, являющийся синим хромофором. Идеализированная формула  $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^{\cdot-} \cdot \text{H}_2\text{O}$  утверждена Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации 2 марта 2021 г. (заявка № 20-Н). Структура лазурита характеризуется соразмерной и несоразмерной модуляцией; параметр кубической псевдоячейки равен 9.087(3) Å. Неотипный образец оптически слабо анизотропный,  $n_{\min} = 1.523(2)$ ,  $n_{\max} = 1.525(2)$ .

*Ключевые слова:* лазурит, новая формула, трисульфидный анион-радикал, группа содалита, Малобыстринское месторождение, Прибайкалье

DOI: 10.31857/S0869605521040055

**ВВЕДЕНИЕ**

Ювелирно-поделочный камень ляпис-лазурь, известный человечеству многие тысячелетия, использовался для украшения роскошных дворцов правителей Востока, при изготовлении ювелирных изделий и амулетов, для добычи ценной краски насыщенно-синего цвета. Ляпис-лазурь представляет собой полиминеральный агрегат с высокими содержаниями лазурита и/или других минералов группы содалита различных оттенков синего цвета. Ювелирные свойства породы определяются цветом этих минералов, их количеством, однородностью распределения, зернистостью.

Название “лазурит” было принято Международной минералогической ассоциацией (ММА) на основании работы (Brögger, Bäckström, 1891), в которой было дано первое научное описание этого минерала. Впоследствии лазурит рассматривался как ми-

нерал группы содалита, содержащий значительные количества сульфидной серы, однако вопрос о химической формуле этого минерала долгое время оставался дискуссионным.

На основании данных рентгеноструктурного анализа для лазурита была предложена идеальная формула  $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$  (Hassan et al., 1985). Однако эта формула, которая была вынесена в заголовок цитированной статьи и впоследствии вошла в список минеральных видов ММА, не соответствует структурным данным: в обоих образцах, изученных Хассаном с соавторами, молярное содержание ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  существенно выше, чем содержание ионов  $\text{S}^{2-}$ . Более того, данные о химическом составе образцов, изученных в работе (Hassan et al., 1985), соответствуют эмпирическим формулам  $\text{Na}_{5,88}\text{Ca}_{1,65}\text{Mg}_{0,71}\text{K}_{0,25}\text{Fe}_{0,04}(\text{Al}_{5,96}\text{Si}_{6,04}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1,26}\text{S}_{0,66}^{2-}\text{Cl}_{0,26}$  и  $\text{Na}_{6,79}\text{Ca}_{1,06}\text{K}_{0,021}(\text{Al}_{5,80}\text{Si}_{6,20}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1,53}\text{S}_{0,60}^{2-}\text{Cl}_{0,06}$ , которые не являются электро-нейтральными, а первая из этих формул соответствует образцу, загрязненному Mg-содержащим минералом (предположительно, диопсидом). Также следует отметить, что ни эти эмпирические формулы, ни идеализированная формула  $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$  не содержат хромофоров, присутствие которых могло бы объяснить синий цвет минерала.

Более общая формула лазурита  $(\text{Na},\text{Ca})_{7-8}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приведена в справочнике В.А. Дира с соавторами (Deer et al., 2004). Эмпирические формулы трех других образцов минералов группы содалита синего цвета, содержащих сульфидную серу, рассчитанные на основе данных электроннозондовых анализов, ИК- и рамановских спектров, с учетом требования баланса зарядов, следующие (Chukanov et al., 2020a):  $(\text{Na}_{6,66}\text{K}_{0,26}\text{Ca}_{0,16})(\text{Si}_{6,44}\text{Al}_{5,54}\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{O}_{24})(\text{S}_3^-)_{0,80}(\text{S}^{2-},\text{SO}_4^{2-})_{0,35}\text{Cl}_{0,18}(\text{CO}_2)_{0,22} \cdot 1,13\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{Na}_{6,38}\text{Ca}_{1,22}\text{K}_{0,12})(\text{Si}_{6,10}\text{Al}_{5,86}\text{Fe}_{0,04}^{3+}\text{O}_{24})(\text{S}^{2-},\text{SO}_4^{2-})_{1,30}(\text{S}_3^-)_{0,16}(\text{CO}_2)_{0,16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (образцы из месторождения Сар-и Санг, Афганистан);  $(\text{Na}_{7,43}\text{K}_{0,16}\text{Ca}_{0,43})(\text{Si}_{6,17}\text{Al}_{5,75}\text{Fe}_{0,08}^{3+}\text{O}_{24})(\text{S}^{2-},\text{SO}_4^{2-})_{1,21}(\text{S}_3^-)_{0,15}\text{Cl}_{0,06}(\text{CO}_2)_{0,46} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (образец из Малобыстринского месторождения, Прибайкалье).

Все эти образцы содержат анион-радикал  $\text{S}_3^{\cdot-}$ , являющийся синим хромофором (Ostrovnikov et al., 2002; Steudel, 2003) и надежно выявляемый с помощью рамановской спектроскопии. В этих образцах не зарегистрировано присутствие аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ , однако обнаружено присутствие молекул  $\text{CO}_2$ , для количественного определения которых был разработан и применен специальный метод, основанный на ИК-спектроскопии (Chukanov et al., 2020a). Первой из приведенных формул соответствует идеализированная формула  $\text{Na}_7[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{S}_3^{\cdot-}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Анионы  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  имеют одинаковый заряд, поэтому однозначный вывод об идеализированных формулах двух других образцов, изученных в цитированной работе, может быть сделан только после отдельного определения содержаний сульфатной и сульфидной серы с использованием методов аналитической химии.

Наряду с наиболее распространенным кубическим лазуритом были описаны оптически анизотропные образцы с ромбической, моноклинной и триклинной симметрией, которые трактовались как низкосимметричные разновидности лазурита (Иванов, Сапожников, 1985; Сапожников и др., 1993; Deer et al., 2004). Впоследствии “ромбический лазурит” был утвержден в качестве самостоятельного минерального вида с названием “владимировановит” и формулой  $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S}_3,\text{S}_2,\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Сапожников и др., 2011). Согласно данным химического анализа, в голотипном образце владимировановита из Тултуйского месторождения (Прибайкалье) содержится 11.37 мас. %  $\text{SO}_3$  и 1.94 мас. % S сульфидной.

Следует отметить, что, как правило, наиболее высокими содержаниями сульфидной серы характеризуются образцы с высокими общими содержаниями серы, существенно превышающими 2 атома на формулу. Анализ сульфатной серы был выполнен для кубического высокосернистого образца синего цвета из Малобыстринского месторождения (Sapozhnikov et al., 2021). Его эмпирическая формула  $(\text{Na}_{6,97}\text{Ca}_{0,88}\text{K}_{0,10})_{\Sigma 7,96}[(\text{Al}_{5,96}\text{Si}_{6,04})_{\Sigma 12}\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_{1,09}^{2-}(\text{S}_3^-)_{0,55}\text{S}_{0,05}^{2-}\text{Cl}_{0,04} \cdot 0,72\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует идеализированной формуле  $\text{Na}_7\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)^{2-}\text{S}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Этот образец был дополнительно изучен с применением комплекса спектроскопических методов, которые подтвердили правильность выводов о его составе (Chukanov et al., 2020b). Данные этих двух работ легли в основу заявки на подтверждение статуса лазурита как самостоятельного минерального вида с формулой конечного члена  $\text{Na}_7\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)^{2-}(\text{S}_3^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , поданной в Комиссию по новым минералам, номенклатуре и классификации ММА 2 марта 2021 г. (заявка № 20-Н). Большинство голосов (14 из 16) заявка была поддержана и новая формула лазурита была утверждена.

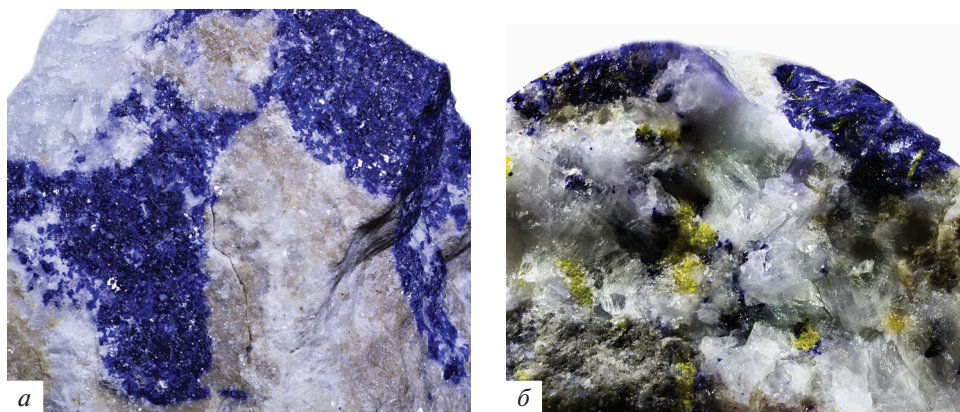
Учитывая отсутствие голотипного образца лазурита, описанный в заявке образец был утвержден в качестве неотипа этого минерала. В настоящее время неотип лазурита хранится в коллекции Минералогического музея им. А.В. Сидорова (ИРНИТУ), Иркутск, Россия с регистрационным номером ММУ/МФ 27914. Почти все имеющиеся минералогические, кристаллохимические, химические и спектроскопические данные этого образца опубликованы (Chukanov et al., 2020b, Sapozhnikov et al., 2021). В настоящей статье мы приводим лишь основные физико-химические характеристики неотипа лазурита, уделяя основное внимание минералогическим аспектам.

#### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОТИПА ЛАЗУРИТА

Малобыстринское лазуритовое месторождение, на котором обнаружены породы с высокосернистым лазуритом, открыто в 1851 г. Г.М. Пермикиным. Месторождение расположено в междуречье Малой Быстрой и Лазурной (в 6 км выше их слияния) и является наиболее крупным среди прибайкальских месторождений. В пределах месторождения широко развиты доломит-кальцитовые породы, по составу занимающие промежуточное положение между доломитовыми и кальцитовыми мраморами. За его пределами эти породы практически не встречаются. Большая их часть, обычно принимаемая за вмещающие доломит-кальцитовые мраморы, формировалась вследствие широкого развития метасоматических процессов, что привело к дедоломитизации (кальцитизации) доломитовых мраморов при их скарнировании. Это мрамороподобные породы характеризуются неравномерностью строения и состава, специфическими геохимическими особенностями и нередко включают реликты исходных доломитовых мраморов. В магнезиальных мраморах часто присутствуют различного размера (до 1.0–1.5 м) будины гранитоидов и сиенитов, реже – мигматизированных гнейсов и сланцев основного состава (Иванов, Сапожников, 1985).

Породы с высокосернистым лазуритом отмечаются в линзовидных телах, имеющих размеры от  $4 \times 7$  до  $15 \times 30$  см, и в лазуритсодержащих кальцифирах. В первом случае это существенно лазуритовые породы с варьирующими в разных участках количествами форстерита, пироксена, кальцита, лазурита, а во втором – лазуритсодержащие кальцифиры с быстрином (рис. 1). В обоих случаях они приурочены к доломитовым мраморам.

Лазуритовые породы имеет такситовую текстуру, обусловленную неравномерным выделением темно-синего лазурита среди белого кальцита, диопсида, форстерита, редкого флогопита. Лазуритовые обособления сложены мономинеральными выделениями лазурита размером от 0.2 до 5 мм насыщенного темно-синего цвета, обычно с



**Рис. 1.** Образцы пород с высокосернистым лазуритом: *а* – фрагмент линзовидного метасоматического тела, *б* – лазуритосодержащий кальцифир с быстримом (желтые зерна). Ширины изображений – 15 и 3 см. Фото С.В. Липко.

**Fig. 1.** Samples of lazurite-bearing rocks: (*a*) fragment of a lenticular metasomatic body and (*b*) lazurite-bearing calciphyre with bystrite (yellow grains). Field of view widths: 15 cm (*a*) and 3 cm (*b*). Photographer: S.V. Lipko.

хорошо проявленной спайностью. Содержание в породе минералов составляют: флогопит – до 10%, форстерит – 5–20%, пироксен – 5–30%, кальцит – 40–60%, лазурит – 60–95%. Это редкий для Мало-Быстринского месторождения апокарбонатный лазуритовый метасоматит, развитый (в разных случаях) по ранним форстеритовым, пироксеновым и форстерит-пироксеновым скарнам магматического этапа. Об этом свидетельствуют наблюдения в шлифах: зерна форстерита и пироксена корродируются лазуритом и флогопитом, присутствуя в виде реликтов разной формы в пойкилобластиках лазурита, а также образуют кристаллы лазурита без каких-либо включений в нем при перекристаллизации. В кальците встречен доломит, развитый неравномерно в виде мелких реликтовых зерен (0–3%). Кроме них отмечены выделения корродированного пирита. Ранняя генерация кальцита (0–7% породы) представлена отдельными зернами с неровными зубчатыми краями. Более поздний (синлазуритовый) кальцит крупнокристаллический. В лазурите кроме форстерита и диопсида могут присутствовать ранние так называемые скелетные (графические, диабластовые) сростания (цепочки) пироксен-лазуритового состава размером 2–6 мм. Сплошные поликристаллические выделения лазурита могут достигать нескольких сантиметров и, как правило, являются более поздними продуктами перекристаллизации раннего лазурита. В целом доминирует гетерогранобластовая метасоматическая структура с участками микродиабластовой структуры с варьирующими в разных частях количествами диопсида, форстерита, кальцита, лазурита в виде самостоятельных выделений и сростаний друг с другом.

Второй тип пород представлен лазуритоносными кальцифирами, в которых преобладает кальцит (70–80%), встречается форстерит и пироксен (по 5–10%), лазурит 10–15% и присутствует быстрим (1–3%).

В шлифах в проходящем свете лазурит имеет насыщенную практически в каждом отдельном участке равномерную темно-синюю окраску. Его “бархатный” цвет отличается от цвета более низкосернистых образцов (как правило, являющихся членами изоморфного ряда лазурит–гауин) более интенсивной окраской. В шлифах обеих разновидностей пород лазурит имеет яркий, в различных оттенках темно-синий цвет, с одинаковым “внутренним” свечением минерала в проходящем свете. При наблюдении

ниях в скрещенных николях в трети случаев фиксируется практически полное погасание, но с появлением не черных, а темно-коричневых оттенков, свидетельствующих о слабо анизотропном характере его оптических свойств. В ряде случаев в скрещенных николях в лазурите проявляются четкие аномальные окраски темно-серых оттенков.

Изученные породы с высокосернистым лазуритом, с большой вероятностью, сформировались не в результате биметасоматического замещения алюмосиликатного субстрата (гранитов, сиенитов или нефелиновых сиенитов) в контакте с доломитовыми мраморами, что является обычным для лазуритовых месторождений (Коржинский, 1947; Иванов, Сапожников, 1985), а только по карбонатным протолитам — доломитовым мраморам, а также развитым по ним пироксеновым и форстеритовым кальцифирам и скарнам магматической стадии, которые изначально были обогащены самородной серой, или другими S-содержащими минералами — пиритом, баритом, ангидритом (Иванов, Сапожников, 1985). Сера наследовалась из протолитов в процессах лазуритообразования. В шлифах обоих типов пород прослеживается инфильтрационно-диффузионный характер образования лазурита в виде отдельных мелких зерен в кальцифирах, содержащих быстрил (высокосернистый минерал группы канкринита), или в графических (диабластовых, симплектитовых) сростаниях с кальцитом, форстеритом или диопсидом. Более крупные обособления лазурита возникают при его перекристаллизации. Образование высокосернистого лазурита серы на месторождениях Памира (Чуканов и др., 2020b) также обусловлено повышенными содержаниями серы в протолитах метасоматитов.

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОТИПА ЛАЗУРИТА

Неотип лазурита был изучен с применением комплекса спектроскопических методов. В его ИК-спектре наблюдаются полосы валентных, смешанных и деформационных колебаний алюмосиликатного каркаса (соответственно при  $1000\text{ см}^{-1}$  и в интервалах  $600\text{--}720$  и  $380\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ), валентных (при  $3420\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных (при  $1622$  и  $1683\text{ см}^{-1}$ ) колебаний локально неэквивалентных молекул воды, молекул  $\text{CO}_2$  (при  $2342\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных валентных колебаний анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (при  $1095$  и  $1138\text{ см}^{-1}$ ). Последние полосы значительно более слабые, чем аналогичные полосы в спектре гаюина  $\text{Ca}_2\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$ . Слабая полоса при  $580\text{ см}^{-1}$  относится к асимметричным валентным колебаниям анион-радикала  $\text{S}_3^-$  (мода  $\nu_3$ ; Clark, Cobbold, 1978; Steudel, 2003; Li et al., 2011; Chivers, Elder, 2013).

Последняя полоса имеет низкий коэффициент экстинкции, поэтому для неотипного образца дополнительно был снят рамановский спектр, более чувствительный к присутствию анион-радикала  $\text{S}_3^-$ . Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и отнесение полос в рамановском спектре лазурита следующие (наиболее сильные полосы выделены полужирным шрифтом): **257** [деформационные колебания  $\text{S}_3^-$  ( $\nu_2$ )], **285** [комбинация низкочастотных решеточных колебаний], **546** [симметричные валентные колебания  $\text{S}_3^-$  ( $\nu_3$ ), возможно перекрывание с полосой валентных колебаний *гош*- или *транс*- $\text{S}_4$ ], **585** [антисимметричные валентные колебания  $\text{S}_3^-$  ( $\nu_3$ ), возможно перекрывание с полосой валентных колебаний  $\text{S}_2^-$ ], **811** [комбинационная мода  $\text{S}_3^-$  ( $\nu_1 + \nu_2$ )], **1093** [обертон  $\text{S}_3^-$  ( $2 \times \nu_1$ ), возможно перекрывание с полосой валентных колебаний  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\nu_3 - \text{F}_2$ )], **1363** [комбинационная мода  $\text{S}_3^-$  ( $2\nu_1 + \nu_2$ )], **1638** [обертон  $\text{S}_3^-$  ( $3 \times \nu_1$ )], **1903** [комбинацион-

ная мода  $S_3^{+-}$  ( $3 \times \nu_1 + \nu_2$ ), 2181 [обертон  $S_3^{+-}$  ( $4 \times \nu_1$ )], 2440 [комбинационная мода  $S_3^{+-}$  ( $4 \times \nu_2 + \nu_1$ )], 2720 [обертон  $S_3^{+-}$  ( $5 \times \nu_1$ )].

В видимой области спектра неотипного образца лазурита наблюдается максимум поглощения около 600 нм, относящийся к хромофорному центру  $S_3^{+-}$ . Сравнение этого спектра со спектрами других изученных образцов S-содержащих минералов группы содалита в УФ и видимой области (Chukanov et al., 2020b) показывает, что неотипный образец лазурита не содержит значимых количеств хромофорных сульфидных групп иных, чем  $S_3^{+-}$ ; не исключается лишь присутствие аниона  $S^{2-}$ , который не является хромофором.

В спектре ЭПР неотипа лазурита наблюдается широкая полоса с g-фактором 2.030 (Chukanov et al., 2020b), относящаяся к парамагнитным центрам  $S_3^{+-}$  в содалитовой полости (Pinon et al., 1992; Goslar et al., 2009; Sapozhnikov et al., 2021). Другие парамагнитные центры в этом образце не были выявлены. Кроме того, неотипный образец лазурита не проявляет люминесценцию, характерную для ион-радикала  $S_2^{+-}$ , присутствующего в некоторых образцах минералов группы содалита из месторождений ювелирно-поделочного лазурита (Chukanov et al., 2020b).

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для неотипа лазурита показали присутствие аниона  $SO_4^{2-}$  и анион-радикала  $S_3^{+-}$  с положением максимумов спин-орбитальных дублетов S  $2p_{3/2-1/2}$  168.3–169.5 и 163.4–164.6 эВ соответственно (Sapozhnikov et al., 2021).

Под поляризационным микроскопом неотипный образец лазурита слабо анизотропен с  $n_{\min} = 1.523(2)$  и  $n_{\max} = 1.525(2)$  ( $\lambda = 589$  нм). Предположительно, оптическая анизотропия связана с модулированной кристаллической структурой (см. ниже). Высокое значение показателя преломления минерала (табл. 1) может служить диагностическим признаком лазурита.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав неотипного образца определен с помощью электроннозондового микроанализа (среднее из 28 локальных анализов); сульфатная сера определена с использованием методов аналитической химии; сульфидная сера рассчитана как разность между общей и сульфатной серой; вода определена с помощью термических методов; содержание  $CO_2$  найдено с помощью специально разработанного метода на основе ИК-спектроскопии (Chukanov et al., 2020b). Содержания различных компонентов равны (мас. %):  $Na_2O$  19.94,  $K_2O$  0.43,  $CaO$  4.56,  $Al_2O_3$  28.02,  $SiO_2$  33.48,  $SO_3$  8.08, S 5.07, Cl 0.13,  $H_2O$  1.20,  $-O=(Cl,S)$   $-0.45$  (для сульфидной серы в составе анион-радикала  $S_3^{+-}$ , в соответствии со спектроскопическими данными), сумма 100.46.

Расчет химического состава на  $(Al + Si) = 12$  с применением оригинального метода вычисления вида сульфидной группы (Сапожников и др., 2011) привел к следующей эмпирической формуле:  $(Na_{6.97}Ca_{0.88}K_{0.10})_{7.96}[Si_{6.04}Al_{5.96}]_{12}O_{24}(SO_4)_{1.09}(S_3^{+-})_{0.55}S_{0.05}^{2-}Cl_{0.04} \cdot 0.72H_2O$ .

Отношение  $S_3^{+-} : S^{2-}$  рассчитано из условия баланса зарядов; присутствие значимых количеств других форм сульфидной серы исключается согласно приведенным выше спектроскопическим данным. Таким образом, сульфидная сера в изученном лазурите представлена главным образом анион-радикалом  $S_3^{+-}$ . Упрощенная формула лазурита может быть записана в виде  $Na_7Ca[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)(S_3^{+-}) \cdot nH_2O$ . На основе условия локального баланса зарядов и структурных данных для сульфатных членов группы сода-

Таблица 1. Сравнительные данные для S-содержащих минералов группы содалита  
 Table 1. Comparative data for S-bearing sodalite-group minerals

Минерал	Лазурит	Гаюин	Нозеан
Идеальная формула	$\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Симметрия Пространственная группа	Кубическая $R\bar{4}3m$ (для псевдоячейки)	Кубическая $R\bar{4}3m$	Кубическая $R\bar{4}3m$
$a, \text{Å}$ $Z$	9,087 1	9,08–9,13 1	9,05–9,08 1
Сильные линии порошковой рентгенограммы: $d, \text{Å}$ ( $I, \%$ )	6,437 (18,4), 4,548 (8,3), 3,711 (100), 2,875 (16,3), 2,623 (29,5), 2,272 (8,3), 2,143 (15,7)	6,47 (16), 3,72 (100), 2,873 (14), 2,623 (25), 2,428 (8), 2,141 (14), 1,781 (10)	9,127 (10), 6,464 (36), 3,718 (100), 2,876 (24), 2,625 (49), 2,143 (25), 1,607 (11)
Оптические данные	Слабо анизотропный $n_{\text{min}} = 1,523$ , $n_{\text{max}} = 1,525$	Изотропный $n = 1,494–1,509$	Изотропный $n = 1,461–1,495$
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,400 (выч.) 2,39 (изм.)	2,44–2,50 (изм.)	2,21 (выч.) 2,30–2,40 (изм.)
Источники	Настоящая работа; Shukanov et al., 2020b; Sapozhnikov et al., 2021	Taylor, 1967; Löhn, Schulz, 1968; Bur- ragato et al., 1982; Hassan, Buseck, 1989; Deer et al., 2004	Taylor, 1967; Hassan, Grundy, 1989; Deer et al., 2004

лита можно предположить, что в лазурите внекаркасные катионы и анионы сгруппированы в кластеры  $[\text{Na}_3\text{Ca} \cdot \text{SO}_4]^{3+}$  и  $[\text{Na}_4 \cdot (\text{S}_3^-)]^{3+}$ , что позволяет группе  $\text{S}_3^-$  занимать в структуре до половины содалитовых полостей ( $\beta$ -ячеек). С использованием лабораторного комплекса “ДТА – масс-спектрометр” зафиксировано выделение серы в виде  $\text{SO}_2$  в двух температурных интервалах – 960–1250 и 1350–1450 °С, что связано с присутствием ее в лазурите в двух формах – сульфидной и сульфатной. Вода выделяется в интервале 150–585 °С.

Микрозондовый анализ другого образца лазурита с темно-синей “бархатной” окраской из кальцифиров с быстриком показал еще большее содержание общей серы, соответствующее 25.42 мас. %  $\text{SO}_3$  (среднее из 30 локальных анализов). Такое высокое содержание общей серы в лазурите установлено впервые. К сожалению, для этого образца нам не удалось с помощью химических методов определить количество сульфатной серы из-за недостатка каменного материала.

Сравнение идеальных формул минералов, приведенных в табл. 1, выявляет различие в величине заряда внекаркасных катионов. В нозеане  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  он равен +8, изученном минерале +9, гаюине  $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2 + 10$  ед. заряда при одном и том же числе внекаркасных катионов в ячейке.

## РЕНТГЕНОГРАФИЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рентгенографическое изучение проведено фотометодом монокристалла (камера РКВ-86, Си-излучение) и с помощью автоматического порошкового дифрактометра D8 ADVANCE. Рентгенограммы минерала содержат основные и сверхструктурные рефлексы. Сверхструктурные отражения двух типов – соответствуют соразмерной и несоизмерной сверхструктуре.

Проведено индифференцирование всех сверхструктурных линий порошковой дифрактограммы по методике, изложенной в работе (Сапожников, 1990), с использованием индексов базовой псевдоячейки и параметра несоизмерной модуляции структуры. Рефлексы с целочисленными индексами ( $hkl$ ) относятся к базовой псевдоячейке с  $a = 9.087(3)$  Å; серии сателлитных рефлексов с  $(h \pm 0.5, k \pm 0.5, l \pm 0.5)$  и  $(h \pm n, k \pm n, l)$  ( $n = 0.1479$ ) связаны с соразмерной и несоизмерной модуляцией соответственно (Сапожников et al., 2021). Малая величина (0.002 Å) среднего значения модуля разности измеренных и вычисленных межплоскостных расстояний сателлитов показала удивительное постоянство их несоизмерного смещения от основных линий псевдоячейки. Параметр псевдоячейки  $a$ , параметр модуляции  $n$  и период несоизмерной модуляции структуры  $T_m$  связаны соотношением:  $a = nT_m$ . В изученном минерале период несоизмерной модуляции равен 61.82 Å, тогда как в структуре обычного прибайкальского кубического лазурита он составляет 41.73 Å (Сапожников, 1990).

Как отмечалось выше, идеальная формула лазурита  $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_2$ , предложенная Хассаном с соавторами (Hassan et al., 1985) и фактически соответствующая “сульфидному содалиту” (Таусон и др., 1998), недостаточно полно отражает его химический состав и свойства. Формула  $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , установленная в настоящей работе, более обоснована. Она учитывает наличие объемной сульфатной группы в структуре лазурита, присутствие которой объясняет более высокий, по сравнению с “сульфидным содалитом”, параметр элементарной ячейки. Новая формула лазурита объясняет кажущийся избыток атомов сульфидной серы, возникающий при пересчете состава на формулу Хассана, и определяет темно-синий “бархатный” цвет минерала присутствием полисульфидного иона  $\text{S}_3^-$  в качестве минералообразующего компонента.



Как показали наши исследования образцов синих минералов группы лазурита из месторождений Прибайкалья, Памира и Афганистана, подавляющее большинство их (более 90%) содержит более 1.5 групп  $\text{SO}_4^{2-}$  на формулу с  $Z = 1$ . В отличие от голотипа лазурита, такие образцы следует трактовать как сульфид-содержащую разновидность гаюина. Также важно разделять употребление термина “лазурит” в минералогическом и геммологическом аспектах (в последнем случае этот термин, как и термины “ляпис-лазурь”, “ляпис-лазули”, относится к специфической декоративной горной породе или полиминеральному агрегату, в котором преобладает синий минерал группы содалита).

Эмпирическая формула владимировановита  $(\text{Na}_{6.36}\text{Ca}_{1.52})(\text{Si}_{6.03}\text{Al}_{5.97}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.57}(\text{S}_3^-)_{0.218}(\text{S}^{2-})_{0.016}\text{Cl}_{0.04} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$ , выведенная на основе химического анализа сульфатной серы с учетом требования баланса зарядов (Сапожников и др., 2011), соответствует диморфу сульфид-содержащего гаюина.

Авторы благодарны рецензенту за полезные рекомендации. Работа выполнена в рамках государственного проекта ФНИ № 0284-2021-0002 (кристаллохимический и минералогенетический анализ, изучение химического состава, ЭПР, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия в видимой области) и темы Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7 (ИК-спектроскопия минералов группы содалита, включая неотип лазурита) при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-29-12007\_мк (рамановская спектроскопия и оптические характеристики).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов В.Г., Сапожников А.Н. Лазуриды СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 173 с.  
 Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья // Труды ИГН. Петрограф. сер. 1947. Вып. 29. 164 с.  
 Сапожников А.Н. Индексирование дополнительных отражений на дебаеграммах лазурита в связи с исследованием модуляции его структуры // ЗВМО. 1990. Т. 119. Вып. 1. С. 110–116.  
 Сапожников А.Н. О модулированной структуре лазурита из месторождений Юго-Западного Памира // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 889–893.  
 Сапожников А.Н., Иванов В.Г., Левицкий В.И., Пискунова Л.Ф. Структурно-минералогические особенности лазурита Юго-Западного Памира // ЗРМО. 1993. Т. 122. Вып. 1. С. 36–45.  
 Таусон В.Л., Акимов В.В., Сапожников А.Н., Кузнецов К.Е. Изучение условий устойчивости и структурно-химических превращений прибайкальского лазурита // Геохимия. 1998. № 8. С. 803–820.

### Lazurite: Validation as a Mineral Species with the Formula $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ and New Data

A. N. Sapozhnikov<sup>a, \*</sup>, N. V. Chukanov<sup>b, c, \*\*</sup>, R. Yu. Shendrik<sup>a</sup>, M. F. Vigasina<sup>c</sup>, V. L. Tauson<sup>a</sup>, S. V. Lipko<sup>a</sup>, D. I. Belakovskiy<sup>d</sup>, V. I. Levitskii<sup>a</sup>, L. F. Suvorova<sup>a</sup>, and L. A. Ivanova<sup>e</sup>

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

<sup>b</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia

<sup>c</sup>Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>d</sup>Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

<sup>e</sup>Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia

\*e-mail: sapozh@igc.irk.ru

\*\*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

The status of lazurite as a valid mineral species has been confirmed. The neotype specimen from the Malobystrinskoe gem lazurite deposit, Baikal Lake area has been investigated by means of electron microprobe analyses, analytical chemistry, ESR, IR, Raman, X-ray photoelectron spectroscopy, absorption and luminescence spectroscopy in UV and visible ranges and powder X-ray diffraction. The empirical formula of the neotype sample is  $(\text{Na}_{6.97}\text{Ca}_{0.88}\text{K}_{0.10})_{7.96}[\text{Si}_{6.04}\text{Al}_{5.96}]_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1.09}(\text{S}_3^{\cdot-})_{0.55}\text{S}_{0.05}^{2-}\text{Cl}_{0.04} \cdot 0.72\text{H}_2\text{O}$  where  $\text{S}_3^{\cdot-}$  is trisulfide radical anion which is a blue chromophore. The idealized formula  $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^{\cdot-} \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been approved by the IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification, proposal No. 20-H. The crystal structure of lazurite is characterized by commensurate and incommensurate modulations; the  $a$  parameter of the cubic sub-cell is equal to 9.087(3) Å. The neotype sample is slightly birefringent, with  $\alpha' = 1.523(2)$  and  $\gamma' = 1.525(2)$ .

**Keywords:** lazurite, new formula, trisulfide radical anion, sodalite group, Malobystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area

## REFERENCES

- Brögger W.C., Bäckström H., Die mineralien der Granatgruppe. *Z. Kryst. Miner.* **1891**. Vol. 18 P. 209–276.
- Burrigato F., Maras A., Rossi A. The sodalite group minerals in the volcanic areas of Latium. *N. Jahrb. Miner., Monatsh.* **1982**. P. 433–445.
- Chivers T., Elder P.J.W. Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in materials science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry. *Chem. Soc. Revs.* **2013**. Vol. 42. P. 5996–6005.
- 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(4). Art. 363.
- 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. Art. 1042.
- Clark R.J.H., Cobbold D.G. Characterization of sulfur radical-ions in solutions of alkali polysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide and in solid-state in ultramarine blue, green, and red. *Inorg. Chem.* **1978**. Vol. 17. P. 3169–3174.
- Deer W.A., Howie R.A., Wise W.S., Zussman J. Rock-forming minerals. Volume 4B. Framework silicates: silica minerals. Feldspathoids and the zeolites. London: The Geological Society, **2004**. 982 p.
- Goslar J., Lijewski S., Hoffmann S.K., Jankowska A., Kowalak S. Structure and dynamics of  $\text{S}_3^{\cdot-}$  radicals in ultramarine-type pigment based on zeolite A: Electron spin resonance and electron spin echo studies. *J. Chem. Phys.* **2009**. Vol. 130(20). Art. 204504.
- Hassan I., Buseck P. Cluster ordering and antiphase domain boundaries in hauyne. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. P. 173–180.
- Hassan I., Grundy H.D. The structure of nosean, ideally  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. P. 165–172.
- Hassan I., Peterson R.C., Grundy H.D. The structure of lazurite, ideally  $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ , a member of the sodalite group. *Acta Cryst. C.* **1985**. Vol. 41. P. 827–832.
- Ivanov V.G., Sapozhnikov A.N. Lazurites of the USSR. Novosibirsk: Nauka, **1985**. 172 p. (in Russian).
- Korzhinskiy D.S. Bimetasomatic phlogopite and lazurite deposits of the Archean Cisbaikalia. *Proc. IGN. Petrograph. ser.* **1947**. Vol. 29. 164 p. (in Russian).
- Li S., Liu M., Sun L. Preparation of acid-resisting ultramarine blue by novel two-step silica coating process. *Industr. Eng. Chem. Res.* **2011**. Vol. 50. P. 7326–7331.
- Löhn J., Schulz H. Strukturverfeinerung am gestörten Häüyn,  $(\text{Na}_5\text{K}_1\text{Ca}_2)\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1.5}$ . *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen.* **1968**. Vol. 109. P. 201–210 (in German with English abstract).
- Ostroumov M., Fritsch E., Faulques E., Chauvet O. Etude spectrometrique de la lazurite du Pamir, Tajikistan. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 885–893 (in French).
- Pinon V., Levillain E., Lelieur J. The  $\text{S}_3^{\cdot-}$  radical as a standard for ESR experiments. *J. Magnetic Resonance.* **1992**. Vol. 96. P. 31–39.
- Sapozhnikov A.N. Indexing of additional reflection on Debye powder patterns relative to the study of structure modulation. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **1990**. Vol. 119(1). P. 110–116 (in Russian).

*Sapozhnikov A.N.* Modulated structure of lazurite from deposits in southwestern Pamir. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1992**. Vol. 37. P. 470–472.

*Sapozhnikov A.N., Ivanov V.G., Levitskiy V.I., Piskunova L.F.* Structural-mineralogical features of lazurite from Southwestern Pamir. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1993**. V. 122(1). P. 36–45 (in Russian).

*Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Yu., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Viggasina M.F.* On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally  $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)^-\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106. P. 226–234.

*Stedel R.* Inorganic polysulfides  $\text{S}_n^{2-}$  and radical anions  $\text{S}_n^{\bullet-}$ . *Elemental Sulfur und Sulfur-Rich Compounds II. Topics in Current Chemistry*. **2003**. Vol. 231. P. 127–152.

*Tauson V.L., Akimov V.V., Sapozhnikov A.N., Kuznetsov K.E.* Investigation of the stability conditions and structural-chemical transformations of Baikal lazurite. *Geochem. Int.* **1998**. Vol. 36. P. 717–733.

*Taylor D.* The sodalite group of minerals. *Contrib. Miner. Petrol.* **1967**. Vol. 16. P. 172–188.