

## ETUDE SPECTROMETRIQUE DE LA LAZURITE DU PAMIR, TAJIKISTAN

MIKHAIL OSTROUMOV<sup>§</sup>

*Institut Métallurgique, Département de Minéralogie, Université de Michoacan, C.P. 58000, Morelia, Michoacan, Mexique*

EMMANUEL FRITSCH<sup>§</sup>, ERIC FAULQUES<sup>§</sup> ET OLIVIER CHAUVET<sup>§</sup>

*Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, B.P. 32229, F-44322 Nantes, France*

### SOMMAIRE

Le spectre de résonance Raman de la lazurite du Pamir, au Tajikistan, a été obtenu pour les excitations de 457.9, 488, 514.5, 676 et 1064 nm. Les bandes Raman ont été attribuées aux groupements  $S_2^-$ ,  $S_3^-$  et  $SO_4^-$ . Une seule progression du centre  $S_2^-$  a été obtenue avec l'excitation à 457.9 nm, tandis que deux progressions de centres  $S_3^-$  ont été observées avec l'excitation 514 nm. Les bandes des groupements  $SO_4^-$  ont une intensité maximale avec les excitations 676 et 1064 nm. Les spectres ultraviolet-visible (UV-VIS), infrarouge (IR) et de résonance paramagnétique électronique (RPE) confirment la présence de ces centres moléculaires.

*Mots-clés:* lazurite, spectrométrie Raman, ions-radicaux moléculaires de soufre, Pamir, Tajikistan.

### ABSTRACT

The resonance Raman spectrum of lazurite from the Pamir region of Tajikistan has been obtained by the use of 457.9, 488, 514.5, 676 and 1064 nm excitations. The Raman bands are attributed to  $S_2^-$ ,  $S_3^-$  and  $SO_4^-$  sulfur radicals. The vibrational progression of the  $S_2^-$  radicals is observed only with the 457.9 nm excitation, whereas two progressions of the  $S_3^-$  centers take place with the 514 nm excitation. The bands of the  $SO_4^-$  radicals have maximum intensity with 676 and 1064 nm excitations. Ultraviolet-visible (UV-VIS), infrared (IR) and electron spin resonance (ESR) spectra confirm the presence of these molecular centers.

*Keywords:* lazurite, Raman spectrometry, molecular sulfur radicals, Pamir, Tajikistan.

### INTRODUCTION

Depuis longtemps, on suppose que la lazurite et certains autres minéraux de la famille de la sodalite (noséane, haüyne) et de la helvite (helvite, genthelvite, danalite) se caractérisent par la présence de différentes impuretés structurales de soufre. Ainsi, par exemple, la formule de la lazurite peut s'écrire de la manière suivante (Hassan *et al.* 1985, Anthony *et al.* 1995, Mandarino 1999):  $Na_6Ca_2Si_6Al_6O_{24}(SO_4, Cl, S)_2$ , ou  $Na_6Ca_2Si_6Al_6O_{24}[(SO_4), S, Cl, OH]_2$ , ou encore  $(Na, Ca)_{7-8}(Al, Si)_{12}(O, S)_{24}[(SO_4), Cl_2, (OH)_2]$ .

D'après les résultats d'analyses chimiques publiés (Samoilovich *et al.* 1973), les échantillons de lazurite de différents gisements contiennent une concentration notable des groupements  $SO_3$  (3.43–13.1%) et  $S_2$  (0.1–3.96%). Anthony *et al.* (1995) confirment aussi la présence de groupements de soufre dans la lazurite du gisement Sar-e-Sang (Afghanistan) qui se caractérise

par la formule cristallographique suivante:  $(Na_{5.88}K_{0.25})_{\Sigma 6.13}(Ca_{1.65}Mg_{0.71}Fe_{0.04})_{\Sigma 2.40}Si_{6.04}Al_{5.96}O_{24}[(SO_4)_{1.26}S_{0.66}Cl_{0.26}]_{\Sigma 2.18}$ .

La nature des particularités cristallographiques et de la couleur de la lazurite est objet d'intérêt pour les minéralogistes et les géologues depuis environ cent cinquante ans. Néanmoins, les tentatives d'explication n'ont pas permis, jusqu'à présent, d'aboutir à un résultat définitif. Parmi maintes hypothèses qui expliquent, d'une manière ou d'une autre, la cause de cette couleur spécifique, aucune ne tient compte de toutes les particularités de constitution et des propriétés de la lazurite. L'hypothèse sur le lien entre la couleur de la lazurite et l'addition structurale de soufre passe pour la plus reconnue dans le milieu minéralogique. Si la coloration bleue de la lazurite peut-être expliquée par la présence de soufre, on peut supposer que la couleur de ce minéral dépend des centres paramagnétiques  $SO_3^-$ ,  $S_3^-$  et  $SSO^-$  qui ont été identifiés par la résonance paramagnétique

<sup>§</sup> E-mail addresses: ostroum@zeus.umich.mx, fritsch@cnrs-immn.fr, faulques@cnrs-immn.fr, chauvet@cnrs-immn.fr

électronique (Morton 1969, McLaughlan & Marchail 1970). Mais d'autre part, il subsiste l'hypothèse d'un lien entre la coloration de la lazurite et la présence de certains groupes atomiques comme, par exemple, les ions-radicaux  $\text{SO}_4^-$  et  $\text{S}_3^-$  (Samoilovich *et al.* 1973). De toutes façons, il est clair que la couleur de la lazurite est d'une nature complexe et se détermine par un ensemble de raisons reflétant la variation des particularités cristallographiques de ce minéral qui se forme dans les gisements d'origine différente.

Les techniques spectrométriques peuvent donner une information importante sur les impuretés structurales de soufre (Marfunin 1995, Mîneni 2000). Selon les données bibliographiques, nous avons pu enregistrer des spectres Raman typiques d'ions moléculaires  $\text{S}_3^-$  dans les cristaux de la lazurite synthétique, d'halogénures alcalins, de zéolithes synthétiques contenant des impuretés de soufre, et de solutions de soufre dans les liquides organiques (Holzer *et al.* 1969, Daly et Brown 1973, Angell 1973, Clark & Franks 1975, Janz *et al.* 1976, et Clark & Cobbold 1978). La présence des groupements  $\text{S}_3^-$  dans ces composés a été confirmée aussi par les calculs des structures électroniques et les spectres électroniques de certains polysulfures ( $\text{S}_n^-$ ) comme ions radicaux (Cotton *et al.* 1976). Finalement, nous supposons que ces mêmes ions moléculaires sont présents dans la lazurite violette du gisement Malobystrinskoe, Sibérie (Rechetyak *et al.* 1986). Il faut souligner là que ces dernières données répètent les résultats qui ont été obtenus par Clark et Cobbold (1978) pour les échantillons de lazurite synthétique de différentes couleurs.

L'étude que nous avons menée consiste à essayer d'obtenir des informations spectrométriques nouvelles sur la lazurite du gisement Lyadzhuar–Dara, dans le secteur sud-ouest du Pamir, au Tajikistan. Nous ne savons quasiment rien sur ce gisement de lapis lazuli (Da Cunha 1989). Le gisement est situé sur le bord de la rivière Lyadzhuar–Dara à environ 150 km au nord-est du gisement de Sar-e-Sang et à 60 km au sud-est de la ville de Khorog, Tajikistan. Comme les gisements d'Afghanistan, celui du Pamir se trouve dans un lieu isolé, à 4600–4900 m d'altitude. Le gisement se présente sous la forme d'un mur rocheux, presque vertical de 40 à 250 m de hauteur et de 1.5 km de largeur.

Pour notre recherche nous avons utilisé tout d'abord la spectrométrie Raman, la spectrométrie d'absorption dans le domaine ultraviolet-visible (UV-VIS), la spectrométrie infrarouge (IR) et la résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette recherche a été faite dans le but de déterminer les possibilités des méthodes spectrométriques, en particulier la diffusion Raman, pour l'interprétation des particularités cristallographiques de la lazurite du Pamir.

#### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET MATÉRIAUX

Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectromètre T64000 Jobin Yvon équipé d'un laser visible ( $\lambda$

égal à 457.9, 488, 514.5 et 676 nm) à gaz argon ionisé installé au Laboratoire de Physique Cristalline de l'Institut des Matériaux de Nantes, Université de Nantes (France). Notre montage nous permet de travailler soit en configuration macroscopique, soit en configuration microscopique. En configuration microscopique, divers grossissements sont disponibles selon la surface que l'on souhaite analyser. La surface étudiée varie alors de 1 mm<sup>2</sup> en configuration macroscopique à 10  $\mu\text{m}^2$  sous microscopie. Certains échantillons ont été analysés avec un spectromètre Raman à transformée de Fourier (FT-Raman), modèle Bruker RFS 100. Dans ce dernier cas, les conditions d'enregistrement sont: intervalle d'enregistrement 100–4000 cm<sup>-1</sup>, laser Nd/YAG avec une puissance 300 mW à une longueur d'onde  $\lambda$  de 1064 nm, accumulation de 100 spectres, avec résolution spectrale de 2 à 4 cm<sup>-1</sup>. Les spectres ont été acquis dans des conditions identiques, et donc les intensités des pics peuvent être directement comparées d'un spectre à l'autre. Toutes les mesures ont été faites à température ambiante (300 ± 3 K). Les spectres ont été convertis avec le logiciel GRAMS 386c et comparés et présentés avec le logiciel KaleidaGraph 3.08d.

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur un spectromètre Nicolet FTIR 20 SXC dans le domaine moyen (4000–400 cm<sup>-1</sup>) en absorption. Le spectromètre utilisé est un FTIR Nicolet 20 SXC. Des pastilles de 14 mm de diamètre contenant 3 mg d'échantillon pour 300 mg de KBr sont préparées sous vide primaire et à pression de  $8 \times 10^8$  Pa. Les spectres UV-VIS ont été obtenus sur un spectromètre Lambda 3 (Perkin–Elmer) en réflexion. La décomposition des bandes a été réalisée avec le logiciel GRAMS.

Les spectres RPE ont été réalisés à partir de monocristaux sur un spectromètre Bruker ERD 200, utilisé en bande X (9.4 MHz) à température ambiante.

La plupart des échantillons de lazurite proviennent du gisement Lyadzhuar–Dara. Dans ce gisement, les filons, lentilles et amas de lazurite se trouvent principalement dans les bancs de marbre à dolomite et dans les skarns à diopside et à phlogopite. Nous avons également étudié certains échantillons de lazurite du gisement Slyudyanka, en Sibérie (Russie), et du gisement Flor de los Andes, Ovalle, Chili.

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION

##### *Spectrométrie ultraviolette-visible (UV-VIS)*

Les spectres d'adsorbance des échantillons de lazurite étudiés dans le domaine visible montrent au moins deux zones: une du côté des courtes longueurs d'onde avec un maximum à 400 nm et une zone du côté des longueurs d'onde plus grandes, avec un maximum à 600 nm (Fig. 1). On a émis l'hypothèse que les diverses nuances de couleur de la lazurite (du vert jusqu'à différentes teintes de bleu) sont dues à la variation de l'intensité relative de ces deux bandes (Platonov *et al.*

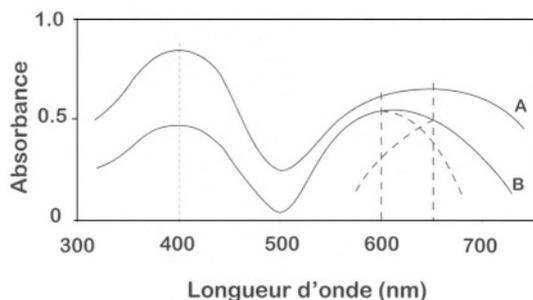


FIG. 1. Spectres d'absorbance dans le domaine visible de la lazurite provenant du gisement de Laydzhuar–Dara, secteur sud-ouest du Pamir, au Tadjikistan. Lazurite verte (A) et bleue (B).

1971). Pour le spectre de la lazurite verte, l'intensité de la première bande est plus forte que celle de la deuxième. Cette variation dans l'intensité de ces bandes s'observe également pour le spectre de la lazurite bleue.

La bande à 600 nm est la plus caractéristique de cette espèce. On explique la présence de cette bande large et intense comme le résultat de la transition électronique  ${}^2B_1 \Rightarrow {}^2A_1$  du radical  $S_3^-$  plan-triangulaire (McLaughlan & Marchail 1970). La bande à 400 nm est due à la transition  $\Sigma 2_{px} \Rightarrow \Sigma 2_{pz}$  de l'ion moléculaire  $S_2^-$  (Platonov *et al.* 1971).

La bande d'absorption du côté des grandes longueurs d'onde change de position dans l'intervalle 600–670 nm dépendant de la couleur de l'échantillon. L'étendue de la plage de longueurs d'onde absorbées pourrait déterminer ainsi les diverses nuances de la couleur de ce minéral, du bleu foncé et clair jusqu'à différentes teintes de vert. Donc ce spectre présente une large bande dans ce domaine. Si l'on s'amuse à décomposer cette bande en supposant qu'elle puisse être l'enveloppe spectrale de quelques composantes, on trouve que deux lorentziennes suffisent à rendre compte assez bien du spectre expérimental. Par la suite, en analysant de façon détaillée les spectres des échantillons de lazurite de différentes couleurs, nous avons mis en évidence une structure complexe de la zone d'absorption principale (600 nm), qui est en fait une superposition de deux zones d'absorption élémentaire qui sont centrées à 600 et 650–670 nm (Fig. 1). Le déplacement du maximum de cette zone complexe est donc dû à la variation de l'intensité relative de ces deux composantes d'absorption. La couleur de la lazurite et surtout ses différentes nuances sont donc déterminées, en premier lieu, par l'existence de quelques centres de coloration provoquant des bandes d'absorption superposées dans le domaine 600–650 nm. Il faut noter que la deuxième zone d'absorption, près de 650–670 nm, est la bande principale dans le spectre visible de la lazurite verte, tandis que la bande près de

600 nm prédomine toujours dans les spectres de la lazurite bleue. Il ne fait aucun doute également que la bande à 400 nm et les bandes de combinaison contribuent aussi aux nuances de la couleur de la lazurite. Il devient alors clair que la couleur de la lazurite et surtout ses nuances différentes sont déterminées par l'existence de trois centres de coloration provoquant certaines zones d'absorption superposées dans le spectre du minéral.

### Spectrométrie Raman

Dans les spectres Raman des échantillons de lazurite du Pamir dans la région des vibrations Al–Si (Figs. 2–4), pour l'excitation à 514.5 nm, la lazurite bleue foncé montre en général (Fig. 2a) un pic principal à 546  $\text{cm}^{-1}$ . Selon les données bibliographiques (Janz *et al.* 1976), ce pic correspond à la fréquence  $\nu_1$  ( $A_1$ ) des ions  $S_3^-$  dans les spectres Raman des composés étudiés. Les harmoniques de cette bande sont aussi observées: 1095 ( $2\nu_1$ ), 1640 ( $3\nu_1$ ), 2187 ( $4\nu_1$ ), 2731 ( $5\nu_1$ ), and 3272 ( $6\nu_1$ )  $\text{cm}^{-1}$ . On observe également la progression  $\nu_2 + m'$ , où  $\nu_2$  est la vibration de déformation de  $S_3^-$  qui donne une bande près de 250  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 1). Les bandes de ces deux progressions ont une intensité maximum avec l'excitation 514.5 nm.

Dans les spectres FT–Raman, la lazurite bleue foncé se distingue par un autre ensemble de bandes (Fig. 3A) qui se caractérisent par l'intensité maximum pour les excitations rouge (676 nm) et proche infrarouge (1064 nm). Ces bandes sont repérées à 990, 650, 620, 450, et 1142  $\text{cm}^{-1}$ , et changent d'intensité l'une par rapport à l'autre. L'analyse de toutes les données disponibles en Nakamoto (1986) a permis de comprendre que ce système de pics provient des vibrations des groupements  $SO_4$ . Cet ion de symétrie  $T_d$  à l'état libre donne les vibrations fondamentales suivantes :  $\nu_1$  ( $A_1$ ) at 990  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$  ( $F_2$ ) at 1105  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$  ( $F_4$ ) at 611  $\text{cm}^{-1}$  and  $\nu_2$  ( $E$ ) at 450  $\text{cm}^{-1}$ .

Finalement, avec l'aide du laser 457.9 nm, nous avons obtenu dans les spectres Raman des échantillons étudiés de cette variété de lazurite, des bandes dues au centre moléculaire des ions  $S_2^-$ : 588 ( $\nu'_1$ ), 1168 ( $2\nu'_1$ ), 1747 ( $3\nu'_1$ ) et 2320 ( $4\nu'_1$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Dans ce cas, la bande principale de cette progression (588  $\text{cm}^{-1}$ ) a une intensité presque comparable à la bande à 546  $\text{cm}^{-1}$  des ions  $S_3^-$  (Fig. 4A). L'allure général du spectre Raman des mêmes échantillons de la lazurite avec l'excitation 488 nm est assez semblable à celle obtenue pour l'excitation 457.9 nm. On peut donc supposer que l'intensité des bandes  $S_2^-$  doit augmenter si l'on utilise une l'excitation dans le domaine ultraviolet (380–400 nm).

Ainsi, les spectres Raman de la lazurite bleue foncé se caractérisent par la combinaison de groupes sulfure et sulfate. Il est important de noter que ces spectres sont dus à la diffusion sur les centres colorés à trou  $S_3^-$ ,  $S_2^-$  et  $SO_4^-$ , où prédomine toujours le premier centre. Ces données confirment les résultats de Clark et Franks

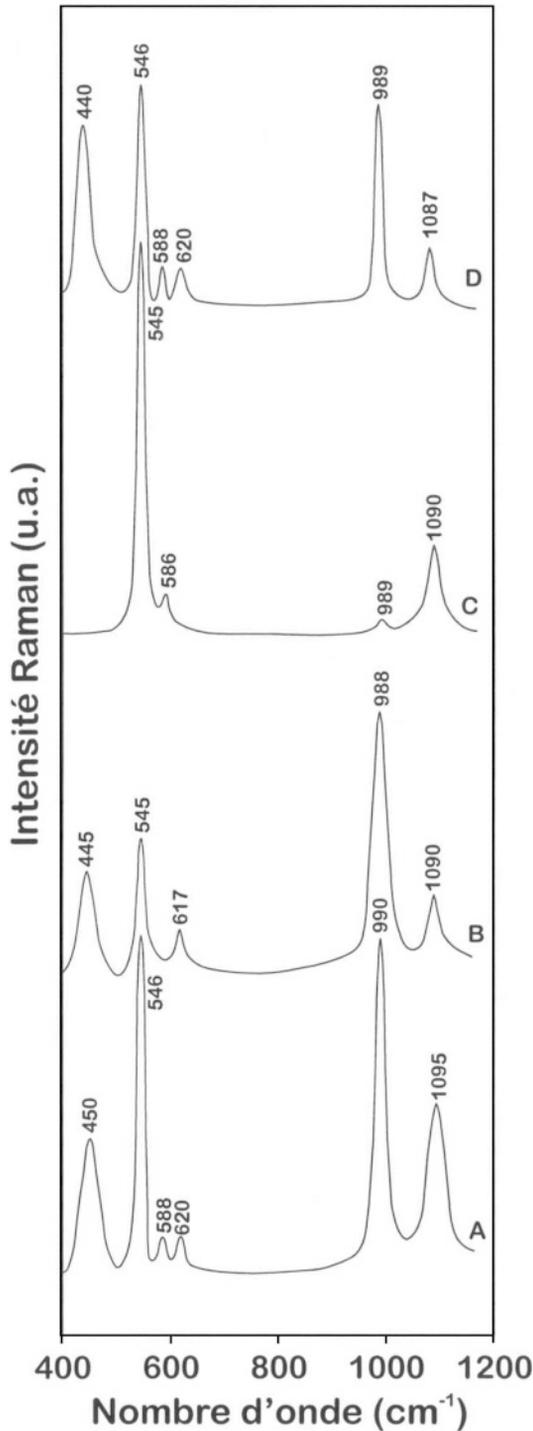


FIG. 2. Spectres Raman de la lazurite (A) bleue et (B) verte du Pamir, et (C) violette et (D) verte du gisement de Slyudyanka, en Sibérie. Excitation: 514.5 nm.

(1975), qui ont montré par la spectrométrie Raman que la lazurite synthétique se caractérise par la présence de deux centres,  $S_2^-$  et  $S_3^-$ .

Dans le spectre Raman de la lazurite verte avec l'excitation 514.5 nm, on observe (Fig. 2B) une faible bande à  $545\text{ cm}^{-1}$  parfois absente (groupements  $S_3^-$ ). En même temps, nous avons observé que l'intensité des bandes de  $SO_4^-$  augmente par rapport au spectre Raman de la lazurite bleu foncé. Ces bandes ont une intensité maximale avec les excitations rouge à 676 nm et infrarouge à 1064 nm (Fig. 3B). L'excitation à 457.9 nm montre aussi les bandes des ions  $S_2^-$  dont les intensités sont presque égales à celles des groupements  $S_3^-$  du spectre Raman de la lazurite bleue (Fig. 4A). Avec cette excitation, nous observons (Fig. 4B) que l'intensité due aux groupements  $SO_4^-$  est minimale. Le centre coloré  $SO_4^-$  contribue ainsi à la couleur de la lazurite verte.

Il faut noter l'apparition concomitante de bandes dues aux centres  $S_3^-$  et  $SO_4^-$  dans le spectre Raman de la lazurite bleue pour l'excitation à 514.5 nm. Ce spectre rassemble ainsi des caractéristiques trouvées dans les spectres des variétés bleu foncé et verte.

En comparant les spectres Raman des différents gisements, on peut voir clairement que pour les échantillons de lazurite du Pamir, deux centres colorés ( $S_3^-$  et  $SO_4^-$ ) sont plus caractéristiques, tandis que les échantillons de lazurite du gisement de Slyudyanka, près du lac Baikal, se caractérisent, en général, par la présence des centres  $S_3^-$  et  $S_2^-$  (Fig. 3C). Les échantillons de lazurite du Chili présentent des spectres Raman similaires à ceux de la lazurite du Pamir (Fig. 3D).

Après traitement thermique de la lazurite verte à  $1000^\circ\text{C}$  pendant une heure, nous avons constaté que pour toutes les excitations du domaine visible (457.9,

TABLEAU 1. PRINCIPALES VIBRATIONS DES CENTRES MOLÉCULAIRES DANS LES SPECTRES RAMAN DE LA LAZURITE DE PAMIR

Fréquence en $\text{cm}^{-1}$		Bandes caractéristiques des vibrations		
Lrz verte	Lzr bleue	$S_2^-$	$SO_4^-$	$S_3^-$
245	250			$\nu_2(A_2)$
445	450		$\nu_2(E)$	
545	546			$\nu_1(A_1)$
589	588	$\nu'_1$		
617	620		$\nu_4$	
640	650		$\nu_4$	
806	805			$\nu_2 + \nu_1$
988	990		$\nu_1(A_1)$	
1090	1095		$\nu_3$	$2\nu_1$
1140	1142			
1168	1170	$2\nu'_1$		
1355	1354			$\nu_2 + 2\nu_1$
1641	1640			$3\nu_1$
1748	1747	$3\nu'_1$		
1899	1897			$\nu_2 + 3\nu_1$
2187	2186			$4\nu_1$
2322	2320	$4\nu'_1$		
2730	2731			$5\nu_1$
3270	3272			$6\nu_1$

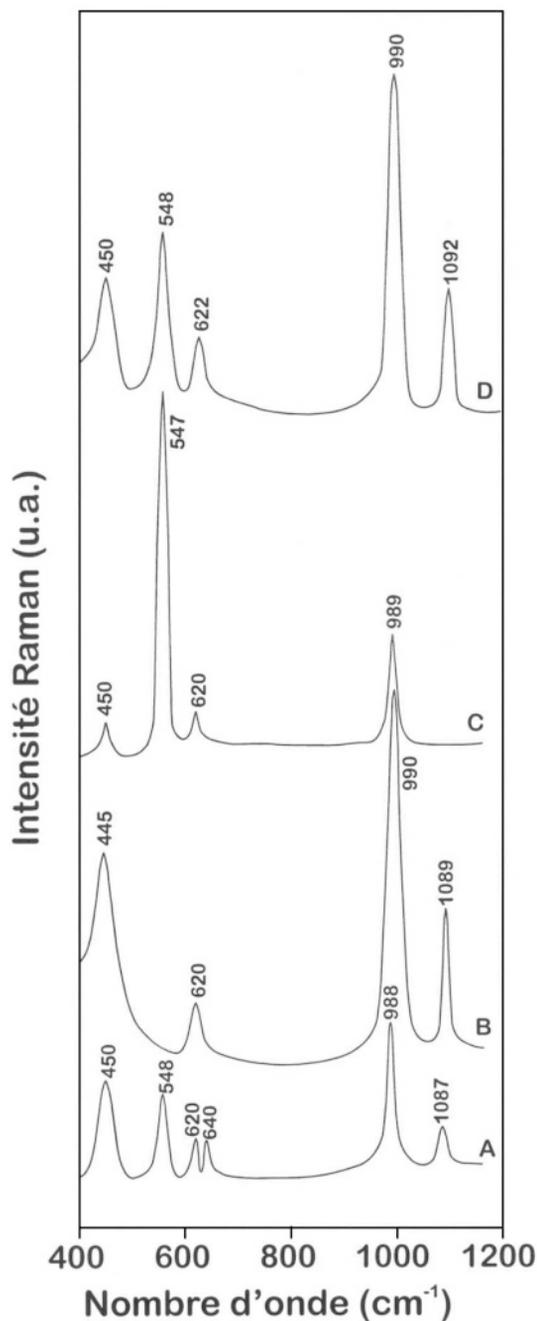


FIG. 3. Les spectres FT-Raman de la lazurite du Pamir (A bleu foncé, B verte), de Slyudyanka, Sibérie (C), et de Flor de los Andes, Chili (D). Excitation: 1064 nm.

488, 514.5 et 676 nm), le spectre Raman évolue de la même manière (Fig. 4C): l'intensité de la diffusion des vibrations des ions de  $S_3^-$  croît brusquement. Au début du chauffage, l'intensité des groupements  $S_2^-$  augmente aussi, puis l'intensité de ces vibrations diminue. L'intensité des pics des groupements  $SO_4^-$  diminue fortement jusqu'à ce que les bandes disparaissent totalement. Dans le spectre Raman de la lazurite verte avec l'excitation 1064 nm, nous avons observé seulement les bandes de groupements  $SO_4$  (Fig. 3B).

Après avoir porté les échantillons à une température de 1000°C à la température ambiante, toutes les vibrations théoriques des ions  $S_3^-$  sont présentes dans le spectre Raman (Janz *et al.* 1976). Le même spectre est typique de la lazurite synthétique et de l'échantillon de lazurite de couleur violette du gisement Slyudyanka, où prédominent les centres  $S_3^-$  (Fig. 2C), en comparaison de la lazurite verte (Fig. 2D).

Nous observons donc une transformation des groupes sulfates  $SO_4$  en centres moléculaires sulfures  $S_3^-$  et  $S_2^-$  associée à un changement de couleur (de vert à bleu) et à l'oxydation des ions  $S_2^-$ . Ce processus est mis en évidence dans le spectre d'absorbance dans le domaine

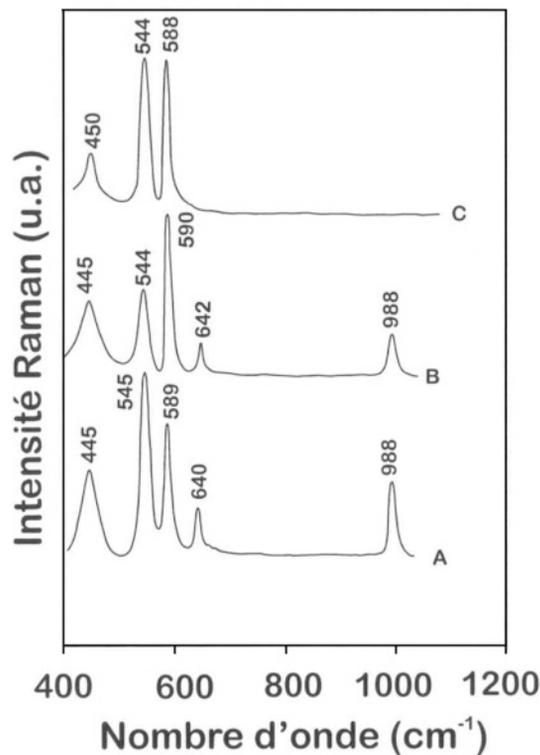


FIG. 4. Spectres Raman de la lazurite du Pamir: (A) variété bleue naturelle, (B) variété verte naturelle avant traitement thermique, et (C) variété verte après traitement thermique à 1000°C. Excitation: 457.9 nm.

visible par une augmentation des bandes à 400 et 600 nm. Cependant, le spectre optique de cette variété obtenue par chauffage est différent du spectre de la lazurite bleue naturelle du Pamir. Ainsi, par exemple, la bande à 600 nm est élargie et plus intense dans le spectre d'absorbance de la lazurite naturelle. C'est pourquoi nous supposons que dans le spectre de la lazurite naturelle bleu foncé, cette bande a une structure complexe et comporte deux zones d'absorption, une due aux groupes  $\text{SO}_4^-$  et l'autre, aux centres  $\text{S}_3^-$ .

#### Spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges (Figs. 5A, B) confirment la présence du groupement sulfate dans la structure de la lazurite; les pics à environ  $1105\text{--}1115\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de valence  $\nu_3$  ( $\text{F}_2$ ) ( $\text{SO}_4$ ) de ce groupe moléculaire. Nous observons aussi l'augmentation des bandes dans le domaine  $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  qui proviennent des vibrations de déformation  $\nu_4$  ( $\text{F}_2$ ) ( $\text{SO}_4$ ) associées aux vibrations de la liaison Al-Si dans le réseau de la lazurite (Tableau 2). Nous notons que ces systèmes de bandes prédominent dans les spectres infrarouges de la lazurite verte. Après traitement thermique identique, les intensités de ces bandes sont réduites (Fig. 5C).

#### Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est fondée sur l'absorption résonante d'un champ électromagnétique micro-ondes par des espèces paramagnétiques soumises à un champ magnétique statique externe. L'absorption a lieu à la condition de Larmor  $h\nu = g m_B B$  (résonance), où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$ , la fréquence du champ micro-onde,  $g$ , le facteur de Landé des spins considérés,  $m_B$ , le magnéton de Bohr,

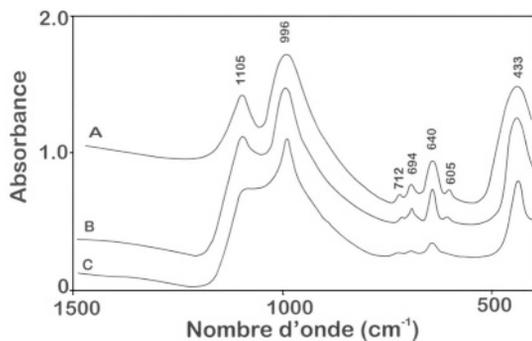


FIG. 5. Spectre d'absorption de la lazurite du Pamir dans le domaine infrarouge moyen. Lazurite verte (A), bleue (B) et verte après traitement thermique (C).

et B, le champ magnétique statique appliqué (Petrov 1993). Le facteur de Landé ( $g$ ) détermine la position de la raie de résonance dans le spectre RPE. Il est caractéristique du défaut paramagnétique dans la structure étudiée. A noter que le facteur  $g$  est un tenseur qui peut prendre plusieurs valeurs selon l'orientation du centre paramagnétique dans le champ magnétique. Il est ainsi possible d'observer plusieurs raies à des positions différentes pour un même centre. Seules les espèces paramagnétiques donnent un spectre RPE.

Les spectres RPE des échantillons de lazurite révèlent certaines raies entre 3400 et 3200 Gauss. Les mêmes pics apparaissent systématiquement dans les spectres des échantillons étudiés. Les centres paramagnétiques associés se caractérisent par les valeurs suivantes de  $g$  (Fig. 6):

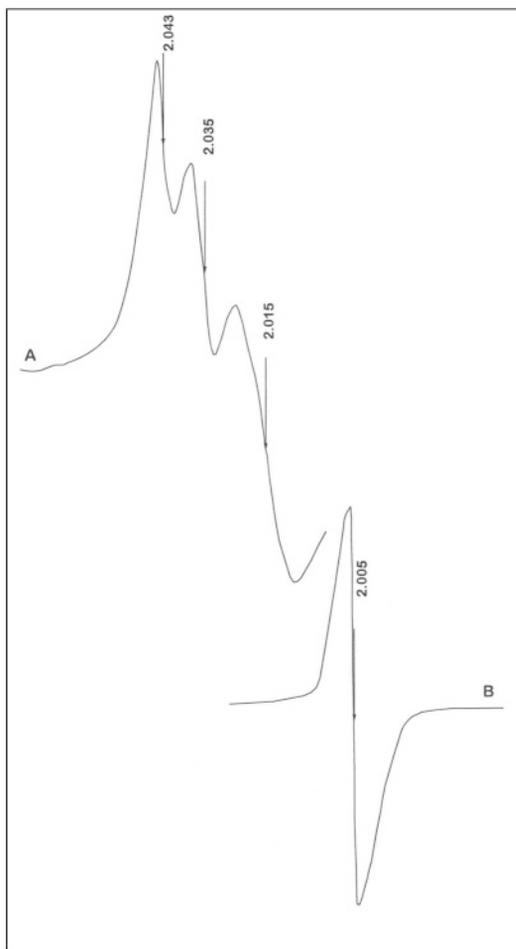


FIG. 6. Spectres de la résonance paramagnétique électronique de la lazurite du Pamir: bleue (A) et verte (B).

Centre I:  $g_1 = 2.015$ ,  $g_2 = 2.035$ ,  $g_3 = 2.043$

Centre II:  $g_1 = 2.005$ ,  $g_2 = 2.005$ ,  $g_3 = 2.005$

À partir des valeurs principales du facteur  $g$ , le centre I peut être identifié comme étant dû à l'ion-radical moléculaire  $S_3^-$  (Samoilovich *et al.* 1973). Ce centre avec des valeurs très proches de  $g$  (Tableau 3), a été observé dans les cristaux de KCl, dans différents amines et dans la sodalite synthétique avec les groupements de soufre (Schneider *et al.* 1966, McLaughlan & Marshall 1970). Différentes études sur la résonance paramagnétique électronique des échantillons synthétiques de lazurite et des autres composés avec les impuretés de soufre (Galimov *et al.* 1981) ont montré que les groupements  $S_3^-$  pouvaient être à l'origine de sa couleur bleue caractéristique. Les échantillons naturels de sodalite ne contiennent pas ces impuretés de soufre. Dans le spectre RPE de la sodalite, nous n'observons qu'un centre paramagnétique ( $g = 2.011$ ) qui a été associé avec l'oxygène interstitiel (Pizani *et al.* 1985).

Le centre II de la lazurite peut être attribué à l'ion radical  $SO_4^-$ , qui a déjà été observé dans d'autres composés (Gromov & Morton 1966, Samoilovich 1971), comme, par exemple, dans la sodalite synthétique (Tableau 3) avec une impureté de soufre (McLaughlan & Marshall 1970). Nous pouvons supposer que les ions-radicaux moléculaires  $S_3^-$  et  $SO_4^-$  (les centres colorés) se forment et sont stables pendant les réactions de réduction des oxydes de soufre qui ont lieu lors de la formation de la lazurite naturelle (Samoilovich *et al.* 1973).

Lors de travaux réalisés sur les halogénures alcalins de diverses compositions, Vanotti et Morton (1967) ont rencontré les centres impuretés de  $S_2^-$ , que les spectres RPE des échantillons de lazurite étudiés ne révèlent pas. Donc, nous supposons que la concentration de ces groupements de soufre est beaucoup trop faible pour être

détecté au moyen de la résonance paramagnétique électronique.

## CONCLUSIONS

La particularité spectroscopique la plus typique de la lazurite du Pamir est la diffusion Raman due aux impuretés de soufre qui interviennent sous forme de groupes ou ions-radicaux moléculaires. Cette diffusion est absente pour les vibrations de la liaison Al-Si de la structure cristalline de la lazurite. Nos études spectrométriques ont permis de mettre en évidence la participation commune de différents ions-radicaux moléculaires de soufre ( $S_2^-$ ,  $S_3^-$  et  $SO_4^-$ ) à la coloration de ce minéral. Les autres méthodes spectrométriques (UV-VIS, IR et RPE) confirment aussi la présence des groupements moléculaires de soufre dans la constitution de la lazurite du gisement Lyadzhuar-Dara.

Ces ions se forment dans des conditions spécifiques qui exigent la présence de soufre sous forme oxydée et réduite. On sait que la lazurite se forme pendant le stade alcalin précoce correspondant à l'étape régressive magmatique ou ultramétamorphique (Korzhinskii 1955). Le caractère alcalin de ce processus génétique dépend des conditions de diminution graduelle de l'activité des composants alcalins dans la solution et de l'augmentation d'activité des composants acides. L'activité de l'oxygène dépend du rapport acidité-alcalinité du système minéralogénétique (Korzhinskii 1963). L'augmentation d'acidité et la diminution d'alcalinité s'accompagnent d'une diminution en activité de l'oxygène. Donc grâce à la grande activité du soufre pendant les stades précoces de la formation, des radicaux d'oxydation contenant le soufre doivent être favorisés. Ce mécanisme chimique est accompagné par une sulfuration ultérieure des composés oxygénés, lorsque le processus de réduction augmente. La présence commune dans les

TABLEAU 2. BANDES DE VIBRATION CARACTÉRISTIQUES DANS LES SPECTRES D'ABSORBANCE INFRAROUGE DE CERTAINS FELDSPATHOÏDES NATURELS

Minéral	$\nu_3$ ( $SO_4$ ) <sup>2-</sup>	$\nu_{as}$ (Si, Al)- O-Si	$\nu_s$ (Si, Al)- O-Si	$\nu_1$ ( $SO_4$ ) <sup>2-</sup>	$\nu_2$ Si- O-Si
Lazurite verte, Pamir	1105	996	712 694 640	605	433
Lazurite bleu, Pamir	1106	998	714 695 638	603	433
Sodalite, Péninsule Kola	-	1010 970	730 706 663	-	464 436
Häuyne, Italie	1105	990	712 687 640	604	440 415

Unité:  $cm^{-1}$ .

TABLEAU 3. COMPARAISON DES DIFFÉRENTS CENTRES PARAMAGNÉTIQUES DE SOUFRE CARACTÉRISÉS PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE\* AVEC LES MÊMES DANS LA LAZURITE DU GISEMENT DE LYADZHUAR-DARA (PAMIR)

Ions-Radicaux	Composé	$g_1$	$g_2$	$g_3$
$SO_3^-$	$Na_2S_2O_8 \cdot 2H_2O$	2.004	2.004	2.004
$SO_3^-$	Sodalite synthétique	2.005	2.005	2.005
$SSO^-$	$Na_2S_2O_8 \cdot 2H_2O$	2.0035	2.0106	2.0287
$SSO^-$	Sodalite synthétique	2.001	2.011	2.029
$S_3^-$	NaCl	2.014	2.0308	2.046
$S_3^-$	Sodalite synthétique	2.005	2.036	2.046
$S_3^-$	$25(Na, K, Rb)_2O \cdot 75B_2O_3$	2.003	2.032	2.051
$SO_4^-$	Lazurite verte, Pamir	2.005	2.005	2.005
$S_3^-$	Lazurite bleue, Pamir	2.015	2.035	2.043

\* McLaughlan & Marshall (1970), Galimov *et al.* (1981).

minéraux d'ions-radicaux moléculaires du soufre à différents degrés d'oxydation fait penser que l'oxygène n'intervient pas dans le processus de formation de la lazurite. Ces différentes espèces d'ions moléculaires présentes dans l'éventail des échantillons de lazurite étudiés montrent que le processus de formation est tributaire du potentiel d'oxydo-réduction. La pyrite qui se trouve souvent en association paragéométrique avec la lazurite cristallise pendant les stades tardifs par le biais d'une activité minime de l'oxygène. Le résultat des processus d'oxydo-réduction donne des composés intermédiaires (les ions-radicaux moléculaires:  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{S}_2^-$  et  $\text{S}_3^-$ ) qui s'insèrent dans les lacunes structurales et se substituent aux ions moléculaires stoechiométriques  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{S}^{2-}$ .

Les méthodes spectrométriques, en premier lieu la spectrométrie Raman, permettent donc d'identifier des centres colorés moléculaires (ions-radicaux de soufre) dans la lazurite et probablement dans certains autres minéraux. C'est une méthode d'investigation non destructive qui peut être appliquée aux minéraux présentant de petites concentrations en centres colorés moléculaires. A notre avis, il sera nécessaire de prendre en compte le rôle des centres colorés moléculaires dans les spectres Raman d'autres minéraux, comme ceux du groupe de la scapolite, ainsi que la cancrinite, la vishnévite, l'afghanite, la noséane, la haüyne, et l'ussingite.

#### REMERCIEMENTS

Les commentaires constructifs de D.D. Hogarth et de deux rapporteurs anonymes ont contribué à une plus grande clarté de l'article. Une partie de ce travail a été soutenue par le contrat franco-mexicain ECOS-Nord M98-P02, intitulé "Spectrométrie des minéraux".

#### RÉFÉRENCES

- ANGELL, C.L. (1973): Raman spectroscopic investigation of zeolites and adsorbed molecules. *J. Phys. Chem.* **77**, 222-227.
- ANTHONY, J.W., BIDEAUX, R.A., BLADH, K.W. & NICHOLS, M.C. (1995): *Handbook of Mineralogy. II, Silica, Silicates*, Part 2. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
- CLARK, R.J.H. & COBBOLD, D.G. (1978): Characterization of sulfur radical anions in solutions of alkali polysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide and in the solid state in ultramarine blue, green, and red. *Inorg. Chem.* **17**, 3169-3174.
- \_\_\_\_\_ & FRANKS, M.L. (1975): The resonance Raman spectrum of ultramarine blue. *Chem. Phys. Lett.* **34**, 69-72.
- COTTON, F.A., HARMON, J.B. & HEDGES, R.M. (1976): Calculation of the ground state electronic structures and electronic spectra of di- and trisulfide radical anions by the scattered wave-SCF- $X_\alpha$  method. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1417-1424.
- DA CUNHA, C. (1989): *Le lapis lazuli, son histoire, ses gisements, ses principaux traitements, ses imitations et substitués*. Ed. Rocher, Paris, France.
- DALY, F.P. & BROWN, C.W. (1973): Raman spectra of sulfur in primary amines. *J. Phys. Chem.* **77**, 1859-1861.
- GALIMOV, D.G., TARZIMANOV, K.D. & YAFAEV, N.R. (1981): On the nature of colour centers in ultramarine and blue alkali borate glasses containing sulphur. *Phys. Stat. Sol. (a)* **64**, 65-71.
- GROMOV, V. & MORTON, J.R. (1966): Paramagnetic centers in irradiated potassium sulfate. *Can. J. Chem.* **44**, 527-528.
- HASSAN, I., PETERSON, R.C. & GRUNDY, H.D. (1985): 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 Crystallogr.* **C41**, 827-832.
- HOLZER, W., MURPHY, W. & BERHSTEIN, H.I. (1969): Raman spectra of negative molecular ions doped in alcalin halides crystals. *J. Mol. Phys.* **32**, 13-23.
- JANZ, G.L., COUTTS, J.W., DOWNEY, J.R. & RODUNER, E. (1976): Raman studies of sulfur-containing anions in inorganic polysulfides. Potassium polysulfides. *Inorg. Chem.* **15**, 1755-1758.
- KORZHINSKII, D.S. (1955): Essai des processus métasomatiques. In *Processus principal dans la théorie sur les gisements magmatiques*. Academie des Sciences de l'URSS. Moscou, Russie (en Russe).
- \_\_\_\_\_ (1963): Relation entre l'activité d'oxygène, potentiel d'oxydation-réduction sur le processus génétique endogène. *Mém. Acad. Sci. URSS, Sér. Géol.* **3**, 127-154 (en Russe).
- MANDARINO, J.A. (1999): *Fleischer's Glossary of Mineral Species*. The Mineralogical Record, Tucson, Arizona.
- MARFUNIN, A.S. (1995): *Advanced Mineralogy. 2. Methods and Instrumentations: Results and Recent Developments*. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- McLAUGHLAN, S.D. & MARSHALL, D.J. (1970): Paramagnetic resonance of sulfur radicals in synthetic sodalites. *J. Phys. Chem.* **74**, 1359-1363.
- MYNENI, S.C.B. (2000): X-ray and vibrational spectroscopy of sulfate in Earth materials. In *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance* (C.N. Alpers, J.L. Jambor & D.K. Nordstrom, eds.). *Rev. Mineral. Geochem.* **40**, 113-172.
- MORTON, J.R. (1969): The origin of the blue colour and paramagnetism of ultramarine. *Colloque Ampère* **15**. North-Holland, Amsterdam, The Netherlands (299-303).

- NAKAMOTO, K. (1986): *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. J. Wiley and Sons, New York, N.Y.
- PETROV, I. (1993): *Application of ESR Spectroscopy in Mineralogy, Petrology and Geology*. Habilitationsschrift, Philipps-Universität, Marburg, Germany.
- PIZANI, P.S., TERRILE, M.C., FARACH, H.A. & POOLE, C.P., JR. (1985): Color centers in sodalite. *Am. Mineral.* **70**, 1186-1192.
- PLATONOV, A.N., TARACHAN, A.N., BELICHENKO, V.P. & POVARENNIK, A.S. (1971): Investigation spectroscopique du soufre dans certains aluminosilicates. *Constitution et propriétés des minéraux* **5**, 61-72 (en Russe).
- RECHETNYAK, N., TUPIKOVA, D. & VOCHMENTZEV, A. (1986): Raman spectroscopic investigation of color centers in lazurite. *Mineral. Zh.* **8**(5), 49-60 (in Russ.).
- SAMOILOVICH, M.I. (1971): An ESR study of sulfur-bearing radical ions in minerals. *Geokhimiya* **4**, 477-483 (in Russ.).
- \_\_\_\_\_, NOVOILOV, A. & RADYANSKII, V. (1973): Sur la nature de la couleur de la lazurite. *Mém. Acad. Sci. URSS, Sér. Géol.* **7**, 95-132 (en Russe).
- SCHNEIDER, I., DISCHLER, B. & RAUBER, A. (1966): Electron spin resonance of sulphur and selenium radicals in alkali halides. *Phys. Stat. Sol.* **13**, 141-157.
- VANOTTI, L.E. & MORTON, J.R. (1967): Paramagnetic-resonance spectra of  $S_2^-$  in alkali halides. *Phys. Rev.* **161**, 282-286.

Reçu le 17 juin, 2001, manuscrit révisé accepté le 22 mars, 2002.