

гностируются и только устанавливаются на микрозонде, о распространенности оливина 3-й генерации в кимберлитах мы можем судить (табл. 1) лишь по косвенным признакам, а именно по незначительному развитию серпентина и по низкому содержанию воды в породе. При просмотре представительного числа данных (более 200 анализов химического состава кимберлита) в Дюкенском поле обнаружилось еще 9 трубочных тел (аномалии 30Б/63, 31/63, 36/63, 97/63, 196/63, 301/63, 48/89, 52/89, 4а/90), в которых кимберлит предположительно содержит метасоматический оливин. Однако заметим, что в других полях Якутской провинции метасоматический оливин не был зафиксирован и, следовательно, является уникальным образованием для кимберлитовых пород.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 02-05-64793.

Список литературы

- Бобривич А. П., Илупин И. П., Козлов И. Т. и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. М.: Недра, 1964. 191 с.
- Дир У. А., Хау Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1. М.: Мир, 1965. 372 с.
- Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
- Костровицкий С. И. Геохимические особенности минералов кимберлитов. Новосибирск: Наука, 1986. 263 с.
- Маршинцев В. К. Вертикальная неоднородность кимберлитовых тел Якутии. Новосибирск: Наука, 1986. 240 с.
- Пирсон Д. Г., Келли С. П., Похиленко Н. П., Бойд Ф. Р. Определение возрастов флогопитов из южноафриканских и сибирских кимберлитов и ксенолитов лазерным $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ методом // Геол. и геофизика. 1997. № 1. С. 100—111.
- Соловьева Л. В., Егоров К. Н., Маркова М. Е. и др. Мантйный метасоматизм и плавление в глубинных ксенолитах из трубки Удачная, их возможная связь с алмазо- и кимберлитобразованием // Геол. и геофизика. 1997. № 1. С. 172—193.
- Харькин А. Д., Зинчук Н. Н., Крючков А. И. Коренные месторождения алмазов Мира. М.: Недра, 1998. 555 с.
- Чернышева Е. А., Костровицкий С. И. Оливиновые меллититы кимберлитовой и карбонатитовой формаций в дайках и диатремах Восточной Сибири // Геохимия. 1998. № 12. С. 1217—1225.
- Mitchell R. H. Kimberlites: mineralogy, geochemistry, and petrology. New York: Plenum Press, 1986. 442 p.

Поступила в редакцию
18 июля 2002 г.

УДК 549.621.5 + 548.734 + 550.41

ЗВМО, № 5, 2003 г.
Zapiski VMO, N 5, 2003

© Д. чл. В. Л. ТАУСОН, д. чл. А. Н. САПОЖНИКОВ

О ПРИРОДЕ ОКРАСКИ ЛАЗУРИТА

V. L. TAUSON, A. N. SAPOZHNIKOV. ON THE NATURE OF LAZURITE COLORING

Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а;
e-mail: vltauson@igc.irk.ru

XPS study of light blue (I) and dark blue (II) lazurites from Baikal region deposits and the dark blue one decolorized by annealing in the air (III) shows the sulfur compounds SO_4 and S_2 in (I), SO_4 , S_x and S in (II), and SO_4 , SO_3 in (III). Therefore, decolorization of lazurite by annealing in the air is due to reaction of the sulfur disproportionation in the mineral: $\text{S}^{6+} + \text{S}^{2-} = 2\text{S}^{4+}$. Polysulfide ion and the corresponding radical S_3^- center of the blue coloring — act as reducing agents upon the sulfate ion. It is supposed that the blue lazurite contains H_2S or/and HS^- -bearing clusters taking part in formation of the S_3^- -centers by means of reducing the SO_4^{2-} anions inside the crystal. The nature of unusual «grain size color effect» under the lazurite annealing is discussed. It is concluded that this effect is probably provided by a certain correlation between sizes of SO_3 -shell and SO_4 -core, due to which the loss of S_3^- in the shell is compensated by its creation in the core.

Лазурит отличается очень широкими вариациями окраски своих разновидностей, а также интересными структурными особенностями (Иванов, Сапожников,

1985; Сапожников и др., 1993). Как ювелирно-поделочный камень своей популярностью он обязан характерной глубокой синей окраске, достаточно редкой в минеральном мире. Считается, что центром синей окраски является молекулярный радикал серы S_3^- (McLaughlan, Marshall 1970; Решетняк и др., 1986). Далее начинаются проблемы, из которых самыми животрепещущими представляются следующие. Во-первых, частица трехатомной серы в водных средах неустойчива (Tarling e. a., 1988), и остается неясным, как она могла появиться в кристаллах лазурита, образовавшихся в биметасоматическом процессе при активном участии водно-карбонатных флюидов. Во-вторых, остается загадочной природа «размерного цветового эффекта» при отжиге лазурита, состоящего в том, что зерна с размером менее ~ 0.02 мкм полностью обесцвечиваются, тогда как более крупные ($> \sim 0.03\text{—}0.05$ мкм) остаются синими или даже темнеют (Таусон и др., 1998, 1999). Этот вопрос имеет не только теоретическое значение, поскольку облагораживание лазурита с давних пор достигается его термообработкой. В природных условиях существуют и светло-голубые лазуриты, которые могли бы рассматриваться как промежуточные разновидности при непрерывном процессе обесцвечивания синего лазурита. Но с другой стороны, голубая окраска (с зеленоватым оттенком) появляется и у сульфидного содалита при его отжиге на воздухе при 700°C (Таусон и др., 1999). Все это очень важно для использования окраски лазурита в генетических целях и в плане технической минералогии — для разработки метода получения реального лазурита. Настоящая работа заостряет внимание на двух поставленных выше вопросах. Мы попробуем показать, что образование и расхождение красящих радикалов серы и размерный цветовой эффект — следствия внутрикристаллических реакций лазурита, сопровождающихся изменением состояния окисления серы в кристаллах при изменении внешних условий.

Изучали кубические лазуриты из Прибайкалья, сравнивая обычный синий лазурит из месторождения Похабиха (Пх) со светло-голубыми кристаллами из месторождения Малобыстринского (Мб). Химические составы образцов отличались главным образом в отношении форм серы (табл. 1). При идентичной суммарной сере (около 13 мас.% или 2 ат. S на стандартную формулу лазурита) содержание сульфидной серы в обр. Пх в 6 раз превосходило аналогичную величину в обр. Мб. Чисто отобранные монофракции лазурита истирали в этаноле до размера зерен $0.01\text{—}0.03$ мкм. Обр. Пх отжигали на воздухе при 800°C в течение 24 ч. В результате отжига он обесцветился, за исключением единичных, наиболее крупных зерен (размерный цветовой эффект). Все три полученных образца изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в отношении форм нахождения в них серы.

Использовали прибор LAS-3000 фирмы Riber, оснащенный полусферическим анализатором электронов с задерживающим потенциалом. Для возбуждения атомов поверхности образцов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($Al_{K\alpha} = 1486.6$ эВ) при токе эмиссии 20 мА и напряжении на трубке 10 кВ. Для калибровки спектров использовали линию углерода C 1s с энергией связи 285 эВ. Формы серы диагностировали по величине энергии связи фотоэлектрона S 2p (Nyland e. a., 1990; Mikhlin e. a., 2000).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры S 2p представлены на рисунке. В светло-голубом лазурите Мб (кривая *a* на рисунке) пики соответствуют сульфатной и дисульфидной сере (табл. 2). Лазурит Пх (кривая *b*) обнаруживает присутствие кроме сульфатной еще двух форм серы — полисульфидной (возможно, S_3^-) и моносульфидной (табл. 2). После его отжига (кривая *в* на рисунке) пики сульфидной серы исчезают, но появляется пик сульфитной серы (SO_3^{2-}). Таким образом, отжиг лазурита приводит в поверхности кристаллов к некоторому восстановлению серы ($S^{VI} \rightarrow S^{IV}$). В условиях свободного доступа кислорода воздуха это возможно только при участии восстановителя. Атомные отношения сульфатной и сульфидной серы, по данным РФЭС, составляют 4.5 и 13.5 для обр. Пх и Мб соответственно, что вполне сопоставимо с результатами химического анализа (табл. 1).

Таблица 1

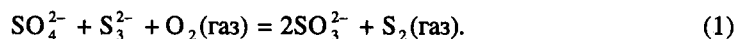
Химический состав кубических лазуритов
из Прибайкалья — синего (Пх, месторождение Похабиха)
и светло-голубого (Мб, месторождение Малобыстринское)

Chemical composition of cubic lazurites from Baikal region deposits:
dark blue (Пх) from Pokhabikha deposit, and light blue (Мб)
from Malobystrinskoe deposit

Компонент	Пх	Мб
SiO ₂	33.12	33.57
Al ₂ O ₃	27.23	27.24
CaO	7.00	7.01
Na ₂ O	18.47	18.05
K ₂ O	—	0.03
SO ₃	11.69	13.14
S	1.36	0.22
Cl	0.35	0.35
H ₂ O	1.52	0.58
Атомные кол-ва в пересчете на формулу (Ca,Na,K) ₈ (Si,Al) ₁₂ O ₂₄ (SO ₄ ,S,Cl) ₂		
Si	6.10	6.13
Al	5.90	5.87
Ca	1.38	1.37
Na	6.59	6.39
K	—	0.01
SO ₄	1.61	1.80
S	0.47	0.08
Cl	0.11	0.11
H ₂ O	1.85	0.70

Полученные данные в принципе согласуются с механизмом, предложенным ранее на «умозрительном» уровне (Таусон и др., 1999), и уточняют его. Анион SO₄²⁻ взаимодействует при отжиге лазурита на воздухе с полисульфидным радикалом S_x⁻. Для определенности и согласно данным спектроскопии КР и ЭПР (McLaughlan, Marshall, 1970; Tarling e. a., 1988; Решетняк и др., 1986), будем считать, что это радикал S₃⁻.

Реакция идет с участием кислорода воздуха и вызывает появление на поверхности зерен сульфит-иона, что и фиксирует РФЭС (см. рисунок, *б*)



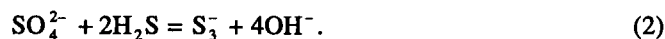
Очевидно, в этой реакции участвуют как химические частицы сульфидной, формально двухвалентной серы, входящие в состав кластерных групп [Na₃Ca·S]³⁺ (Hassan, Buseck, 1989) и становящиеся неустойчивыми при высоких парциальных давлениях O₂ и SO₂ (Таусон и др., 1998), так и молекулярные радикалы S₃⁻, отвечающие за синюю окраску лазурита. В результате с поверхности развивается процесс обесцвечивания зерен лазурита. Восстановителем служит полисульфидная сера, а сама реакция, если не учитывать газовых компонентов, может рассматриваться как реакция диспропорционирования серы (S⁶⁺ + S²⁻ = 2S⁴⁺). Кристаллы обесцвечиваются,

Таблица 2

Энергия связи фотоэлектронов S2p в разноокрашенных образцах лазурита
Photoelectron S2p binding energies in lazurite samples of different color

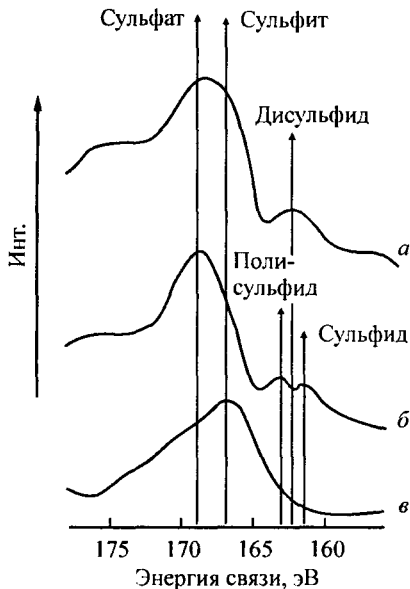
Образец	Обозначение на рисунке	Окраска	E, эВ	Предполагаемая форма серы
Мб	а	Голубая	169.1	SO ₄
			162.7	S ₂
Пх	б	Синяя	169.0	SO ₄
			163.4	S _x
			161.3	S
Пх после отжига на воздухе, 800°С, 24 ч	в	Белая, не обесцвечены только крупные зерна	169.8	SO ₄
			167.0	SO ₃

поскольку радикал SO₃⁻ не дает окраски (McLaughlan, Marshall, 1970). Для понимания того, почему обесцвечивание не происходит полностью в более крупных фракциях лазуритовых зерен, важным является наблюдение в РФЭ-спектре пика: моносulfидной серы (см. рисунок, б, табл. 2). Представляется весьма вероятным присутствие в синем лазурите восстановителей — молекулярных ассоциатов, содержащих сероводород или гидросульфид-ион. Подобно водосодержащим кластерам в нозеане [Na₄·H₂O]⁴⁻ (Hasson, Buseck, 1989) это могут быть частицы [Na₄·H₂S]⁴⁺ или [Na₄·HS]³⁺. Запах сероводорода всегда ощущается при разламывании или истирании образцов синего лазурита из Прибайкалья и вполне можно ожидать, что он адсорбируется на поверхности зерен и обнаруживается по линии S⁻. Как нам представляется, именно эта, относительно более подвижная, форма серы и приводит к параллельно идущему при отжиге процессу генерации красящих частиц S₃⁻. Формальная реакция выглядит, например, следующим образом:



Гидроксил может входить в состав кластеров, подобных обнаруженным в основном содалите или гаюине (Hassan, Buseck, 1989), или покидать кристалл в виде молекул воды. Следует отметить, что после отжига синего лазурита на воздухе (800 °С, 1 ч) спектры КР указывают не только на рост концентрации центров S₃⁻, но и на уменьшение содержания сульфатных групп (Решетняк и др., 1986). Авторы этой работы приходят к выводу о том, что центры S₃⁻ образуются за счет разложения сульфатной группы. Однако данные РФЭС показывают, что количество сульфат-групп может уменьшаться и по причине их перехода в сульфит-ион.

Естественно, возникает вопрос, не может ли быть источником S₃⁻ моносulfидная сера, присутствие которой обнаруживает РФЭ-спектр синего лазурита Пх. Приобретение при отжиге на воздухе синей окраски сульфидным содалитом, полученным из лазурита в условиях буфера FeS + Fe, как будто говорит в пользу такой возможности. Однако тот же сульфидный содалит, но полученный из нозеана, не приобретает синей окраски при отжиге. Ранее это казалось непонятным (Таусон и др., 1999). Теперь же, в свете предлагаемого механизма, данный факт находит простое объяснение: полисульфидный радикал образуется не за счет полимеризации моносulfидной серы, а путем взаимодействия SO₄²⁻ с восстановителями H₂S или HS⁻, входящими в состав кластерных группировок в полостях структуры лазурита. По-видимому, эти группировки достаточно устойчивы и сохраняются (пусть частич-



Рентгеновские фотоэлектронные спектры S 2p образцов лазурита: бледно-голубого (обр. Мб, кривая а), синего (обр. Пх, кривая б), бесцветного (отожженный на воздухе Пх, кривая в).

X-Ray photoelectron spectra S 2p of lazurite samples: light blue (sample Мб, line а), dark blue (sample Пх, line б), colourless (Пх annealed in the air, line в).

окраской лазурита и его производных (Таусон и др., 1998, 1999). Принимая такое объяснение генерации центров синей окраски, идущей параллельно с обесцвечиванием лазурита с поверхности за счет реакции (1), можно дать следующее объяснение размерного цветового эффекта. Реакции (1) и (2) отличаются по кинетике: реакция (1) более быстрая на начальных этапах отжига, поскольку (2), подобно многим внутрикристаллическим реакциям, требует некоторого индукционного периода. Для мелкого зерна степень протекания реакции выше, чем для более крупного. По-видимому, при некоторой критической толщине сульфитсодержащей оболочки (точнее, размерного соотношения SO_3 -оболочки и SO_4 -ядра частицы) может нарушиться ее когерентность, и тогда процесс окисления охватит и ядро частицы, что быстро приведет к полному обесцвечиванию. Для более крупных зерен фронт окисления не успевает продвинуться слишком далеко, когерентность поверхностной пленки сохраняется и процесс (2) внутренней генерации центров окраски в ядре с лихвой компенсирует их потерю в оболочке по реакции (1).

Таким образом, мы заключаем, что образование и расходование радикалов полисульфидной серы и размерный цветовой эффект — следствия реакций лазурита, сопровождающихся изменением состояния окисления серы в кристаллах при изменении внешних условий. В окислительных условиях имеет место реакция диспропорционирования серы и образования сульфит-иона, в которой расходуются центры синей окраски. Параллельно с этим (хотя и с некоторой задержкой) в участках кристалла, куда фронт реакции еще не продвинулся, происходит генерация этих центров. По-видимому, существует некоторое оптимальное соотношение размеров оболочки из продуктов реакции и ядра зерна, при котором формируется состояние, подобное вынужденному равновесию (Таусон, Акимов, 1997). Этот вопрос требует дальнейшего изучения в рамках теории термодинамического равновесия псевдоморфных систем (Акимов, Таусон, 1995).

Авторы глубоко признательны Ю. В. Щеголькову за помощь в спектроскопических исследованиях образцов.

Список литературы

- Акимов В. В., Таусон В. Л. Вынужденное равновесие и псевдоморфизм: теория псевдоморфных систем // Геохимия. 1995. № 11. С. 1570—1585.
Иванов В. Г., Сапожников А. Н. Лазуриты СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 173 с.

- Решетняк Н. Б., Третьякова Л. И., Вохменцев А. Я. Исследование центров окраски природного лазурита методом комбинационного рассеяния света // *Минер. журн.* 1986. Т. 8. № 5. С. 49—60.
- Сапожников А. Н., Иванов В. Г., Левицкий В. И., Пискунова Л. Ф. Структурно-минералогические особенности лазурита Юго-Западного Памира // *ЗВМО.* 1993. № 1. С. 109—115.
- 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.
- Таусон В. Л., Сапожников А. Н., Кузнецов К. Е. К проблеме синтеза реального лазурита // *Труды IV Междунар. конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение».* Александров: ВНИИСИМС, 1999. Т. 2. С. 278—290.
- Hassan I., Buseck P. R. Incommensurate-modulated structure of nosean, a sodalite-group mineral // *Amer. Miner.* 1989. Vol. 74. N 3/4. P. 394—410.
- Hyland M. M., Jean G. E., Bancroft G. M. XPS and AES studies of Hg (II) sorption and desorption reactions on sulfide minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. Vol. 54. N 7. P. 1957—1967.
- McLaughlan S. D., Marshall D. J. Paramagnetic resonance of sulfur radicals in synthetic sodalites // *J. Phys. Chem.* 1970. Vol. 74. N 6. P. 1359—1363.
- Mikhlin Yu., Varnek V., Asanov I. e. a. Reactivity of pyrrhotite (Fe₉S₁₀) surfaces: Spectroscopic studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. P. 4393—4398.
- Tarling S. E., Barnes P., Klinowski J. The structure and Si, Al distribution of the ultramarines // *Acta Cryst. (B).* 1988. Vol. 44. Pt 2. P. 128—135.
- Tauson V. L., Akimov V. V. Introduction to the theory of forced equilibria: General principles, basic concepts, and definitions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. Vol. 61. N 23. P. 4935—4943.

Поступила в редакцию
14 октября 2002 г.

УДК 549.612

ЗВМО, № 5. 2003 г.
Zapiski VMO, N 5, 2003

© Почетный член А. Г. БУЛАХ, д. чл. А. А. ЗОЛОТАРЕВ

СОСТАВ АВГИТА В ЦЕЛОМ, ПО ГРУППАМ ГОРНЫХ ПОРОД И В СКЕРГААРДСКОЙ ИНТРУЗИИ

A. G. BULAKH, A. A. ZOLOTAREV. COMPOSITION OF AUGITES IN GENERAL, BY SERIES OF ROCKS,
AND IN SKAERGAARD INTRUSION

*Кафедра минералогии Санкт-Петербургского государственного университета,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9; bulakh@AB5062.spb.edu*

105 chemical analyses of augites (Deer *et al.*, 1997) were used for evaluation of average ends-members contents (mol.%): CaMg(Si₂O₆) — 64, FeFe(Si₂O₆) 19, end-members with Al^{IV} 10, others 7 (100 %). There are four varieties of compositions. 1) Most of augites (66 probes) consist of CaMg(Si₂O₆) (63—71 mol.%). 2) In part of augite and ferroaugites (12 probes) a content of CaMg(Si₂O₆) is 53—56 %. 3) In some ferroaugites (19 probes), two end-members are predominant — CaMg(Si₂O₆) (39 mol.%) and CaFe(Si₂O₆) (29 mol.%). 4) Subcalcium augite (8 probes) consists on average of FeMg(Si₂O₆) (47 mol.%) and CaMg(Si₂O₆) (34 mol.%). Titan is always 4-charged. A maximum content of CaFe³⁺(AlSiO₆) (22 mol.% in average) is typical for ferrian augites, but their main ends-member is CaMg(Si₂O₆) (63 mol.%). In the Skaergaard intrusion, at a trend of chemical evolution of augites, Fe²⁺ firstly sites both in M1 and M2, and after then Fe²⁺ preferentially sites in M1. In pigeonites, a tendency of occupying of M2 by Fe²⁺ increases.

ВВЕДЕНИЕ

Характерные черты состава авгита

Авгит — один из наиболее распространенных главных минералов магматических горных пород разной формационной принадлежности. Естественно, вариации его химического состава значительны, и в петрографических описаниях обычны указания на натровые, ферро-, ферри-, титан-, субкальциевые и иные авгиты.

В общем виде формула авгита, как и всех пироксенов, может быть записана как M²M¹(T₂O₆). Ранее был подсчитан средний минеральный состав авгита (Булах, Золо-