
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

**О ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ РОЗОВОГО
S₄-СОДЕРЖАЩЕГО ГАЮИНА ИЗ МАЛО-БЫСТРИНСКОГО
ЛАЗУРИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

© 2025 г. Д. чл. А. Н. Сапожников¹, д. чл. В. Л. Таусон¹, С. В. Липко^{1, *},
Б. С. Данилов², д. чл. Н. В. Чуканов³

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

²Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семёнова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: slipko@yandex.ru

Поступила в редакцию: 08.10.2024 г.

После доработки: 13.12.2024 г.

Принята к публикации: 18.12.2024 г.

Методами микронзондового анализа, синхронного термического анализа, высокотемпературной рентгенографии и комбинационного рассеяния света изучены термические превращения поделочного розового гаюина из Мало-Быстринского лазуритового месторождения Прибайкалья, содержащего в качестве хромофора молекулы S₄. Предложена схема трансформаций молекулы S₄ с образованием синего хромофора – анион-радикала S₃^{•–}. Намечена верхняя температурная граница существования минералов группы содалита с молекулами S₄ (около 400 °С).

Ключевые слова: гаюин, полисульфидные группы, хромофоры, условия образования, Мало-Быстринское месторождение лазурита

DOI: 10.31857/S0869605525010057, **EDN:** FSXTOR

ВВЕДЕНИЕ

В разнообразии самоцветного сырья, которым богата Восточная Сибирь, особое место занимает лазурит Прибайкалья. Как ювелирно-поделочный камень, своей популярностью он обязан характерной глубокой синей окраске, достаточно редкой в минеральном мире. Известные с середины XIX века лазуритовые месторождения Прибайкалья дали значительные количества первоклассного поделочного камня.

Лазурит является составной частью лазуритсодержащих пород, где находится в парагенезисе с диопсидом, кальцитом, флогопитом, форстеритом и другими минералами. Форма выделений лазурита в породе зависит главным образом от количества кальцита. Для пород, не содержащих или почти не содержащих кальцита, характерны сплошные мелкозернистые, подчас скрытокристаллические массы. В породах с существенным содержанием кальцита и кальцифирах лазурит обычно присутствует в виде отдельных плохо ограненных кристаллов или их агрегатов.

Лазурит, кубический минерал группы содалита, содержит в своем составе сульфатную и сульфидную серу. Идеализированная формула лазурита $\text{Na}_7\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)\text{S}_3^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$

характеризуется соотношением $(\text{SO}_4)^{2-} : \text{S}_3^{\cdot-} = 1 : 1$ (Сапожников и др., 2021). Анион-радикал $\text{S}_3^{\cdot-}$ определяет его ярко-синюю (лазоревою) окраску, по которой минерал получил свое название.

Кроме собственно лазурита, в декоративных разновидностях метасоматических пород из лазуритовых месторождений Прибайкалья присутствуют другие минералы группы содалита (гаюин, владимировановит, слюдянкаит, содалит), цвет которых (голубой до густо-синего, зеленый, сиреневый или розовый) определяется различными комбинациями полисульфидных групп, присутствующих в содалитовых полостях — $\text{S}_3^{\cdot-}$ (синий хромофор), $\text{S}_2^{\cdot-}$ и S_6 (желтые хромофоры) и S_4 (красный хромофор) (Chukanov et al., 2020a, b, 2022a, b; Sapozhnikov et al., 2023; Bolotina et al., 2024). При нагревании на воздухе синий лазурит приобретает стойкую, более яркую окраску, а разноокрашенные разновидности окрашиваются в синие тона.

Температурный интервал формирования лазурита и лазуритовых пород был оценен в 545—600 °С (Воробьев, Матонин, 1980) и 500—600 °С (Иванов, Сапожников, 1985). Аполазуритовые флогопитоносные метасоматиты обнаруживают существенно более низкие температуры образования, 465—505 °С. Вместе с тем, лазурит частично устойчив и в эту стадию минералообразования и изредка перекристаллизовывается на фронте замещения.

Несоразмерная и соразмерная модуляции структуры, установленные в лазурите, возникают при перекристаллизации ранних его генераций. Образование новых модуляций или изменение характеристик уже существующих происходит согласно изменившимся физико-химическим параметрам среды (Иванов, Сапожников, 1985; Сапожников и др., 1993).

Если верхняя граница формирования лазурита и других минералов группы содалита из лазуритовых кальцифиоров при 600 °С не вызывает сомнения, то нижняя, по нашему мнению, требует уточнения. Причиной является существование в лазуритовых месторождениях минералов группы содалита, содержащих молекулы S_4 и S_6 , цвет которых, соответственно розовый и зеленый, после прокаливания на воздухе до 400 °С становится синим.

Проблема термической стабильности полисульфидных групп имеет также отношение к производству пигментов на основе природного лазурита с заданной крупностью зерна и определенной цветовой гаммой, условиям облагораживания сырья низкого качества. Хотя искусственный аналог лазурита — ультрамарин — существенно потеснил на рынке природный минерал, он не получен в форме достаточно крупных зерен (кристаллов), так что ряд применений за лазуритом еще остается (например, в художественных промыслах — картины из натуральных цветных камней). Определенные перспективы существуют и вследствие применения подхода к получению инновационных материалов с помощью природоподобных технологий. Например, недорогие материалы на основе близкой к лазуриту системы хлор-содалит — сульфид-содалит с развитой фотолюминесценцией, содержащие полисульфид-анион S_4^{2-} и ион-радикал $\text{S}_2^{\cdot-}$, представляют интерес для целей даун-конверсии как фосфоры в осветительных устройствах (фотодиоды) (Ruivo et al., 2018). Кроме того, особенности состава и электронных состояний частиц, заселяющих структурные полости, могут являться дополнительными к структурным характеристикам критериями происхождения материала, что важно для археологии, истории искусства, реставрации древних торговых путей (Vacci et al., 2009; Lo Giudice et al., 2017).

Сульфидсодержащие минералы группы содалита чутко реагируют на термическое воздействие изменением параметра ячейки, окраски и оптических свойств. Оптически анизотропные не кубические члены этой группы — владимировановит, уточненная общая формула которого $(\text{Na}_{6.0-6.4}^+ \text{Ca}_{2.1-1.7}^{2+})(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4^{2-}, \text{S}_3^{\cdot-}, \text{S}_4)_{1.7-1.9}(\text{CO}_2)_{0-0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Bolotina et al., 2024), и слюдянкаит, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sapozhnikov et al.,

2023) — после отжига на воздухе при 600 °С становятся изотропными и кубическими. Цель настоящей работы состояла в исследовании термического поведения гаюина, содержащего внекаркасные молекулы S_4 , частично замещающие сульфатные группы.

ОБРАЗЕЦ

Образец для исследования найден на Мало-Быстринском лазуритовом месторождении в Слюдянском районе Иркутской области России. Выделен из лазуритовых кальцифиров — крупнозернистых массивных пород, состоящих преимущественно из кальцита, с подчиненными диопсидом и лазуритом, и незначительными включениями пирита и флогопита. Лазурит образует отдельные ксеноморфные зерна размером до 2 мм в поперечнике и агрегаты таких зерен. Минерал розово-сиреневого цвета, оптически изотропный, в отдельных зернах отмечена слабая анизотропия. Характеризуется трехмерной несоразмерно модулированной кристаллической структурой.

МЕТОДЫ

Анализ химического состава

Химический состав изученного образца был получен и опубликован нами ранее (Chukanov et al., 2020a). Электронно-зондовые анализы проводились при напряжении 15 кВ и токе 10—15 нА. Для уменьшения теплового воздействия на образец измерения проводились при расфокусированном зонде диаметром 10 мкм, продолжительность счета импульсов составляла 20 с. Для определения содержания в структуре изученного образца внекаркасных молекул CO_2 был использован основанный на ИК-спектроскопии метод, описанный в работе (Chukanov et al., 2020b).

Комбинационное рассеяние света

Спектры КР неориентированных зерен получены на конфокальной рамановской спектроскопической системе WITec alpha300R (WITec GmbH, Ulm, Germany) с использованием лазера Nd : YAG 532 нм с удвоенной частотой, при комнатной температуре. Спектры получены в геометрии обратного рассеяния в интервале 100—4000 cm^{-1} с использованием дифракционной решетки с 1800 шт/мм. Выходная мощность лазерного луча составляла 15 мВт. Обратное рассеянный рамановский сигнал был получен при помощи Zeiss 50x/NA 0.75 объектива UNTS300 спектрометра, оборудованного охлаждаемой посредством эффекта Пельтье фронтально освещенной CCD камерой. Накопление сигнала в спектральном интервале осуществлялось в интервале от 10 до 30 с при усреднении по 5 экспозициям. Диаметр фокальной точки на образце составлял 0.5—1 мкм. В качестве стандарта использовали кристаллический кремний. Спектры усредняли по 8—10 зернам.

Изучены образцы исходного образца и отожженного на воздухе при $T \leq 400$ °С в течение 24 ч. Отжиг выполнен в печи шахтного типа в алундовых тиглях, отклонение температуры от заданной составляло не более 3°.

Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Поликристаллический образец S_4 -содержащего гаюина был исследован методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе синхронного термического анализа STA 449 Jupiter. Исследования проводили в воздушной среде (расход воздуха 70 мл/мин) в корундовых тиглях для дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец нагревали от 40 до 1450 °С со скоростью 5 град/мин. Для контроля качественного и количественного состава

газовых продуктов термолiza применяли квадрупольный масс-спектрометр Aelos. Масса навески составила 16.6 мг.

Высокотемпературная рентгенография

Съемка проведена на воздухе с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker, оснащенного зеркалом Гебеля и высокотемпературной камерой НТК 16, при следующих условиях: $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА, излучение $\text{CuK}\alpha$. Исследование выполнено в диапазоне температур 50—800 °С, шаги по температуре и скорость нагрева составили 50 °С и 5°/мин соответственно. Запись рентгенограммы проводили в диапазоне углов 2θ 76—78° с шагом 0.01° и экспозицией 1 с. Расчет параметра базовой ячейки выполнен по $K\alpha_1$ линии (721). После каждого шага нагревания, выдержке 5 мин при заданной температуре, образец охлаждали до 50 °С и снимали. Затем температуру поднимали до следующего заданного значения, охлаждали до 50 °С, снимали и так продолжали эксперимент до 800 °С. В итоге, получили температурную зависимость параметра базовой ячейки в точках после прокаливании минерала. Образец растирали в агатовой ступке и закрепляли на платиновой подложке с помощью спирта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав

Результаты анализа химического состава и формульные коэффициенты для атомов в расчете на $(\text{Si} + \text{Al}) = 12$ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав S_4 -содержащего гаюина

Table 1. Chemical composition of S_4 -bearing haüyne

Компоненты и их содержания (мас.%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	SO ₄	S ₄	Cl	–O=(S, Cl)	Сумма
32.49	26.86	7.81	17.61	0.25	0.62	13.78	0.06	0.17	–0.04	99.61
Формульные коэффициенты										
Si	Al	Ca	Na	K	C	S _{сульфат}	S _{сульфид}	Cl	–	–
6.08	5.92	1.57	6.39	0.06	0.15	1.81	0.12	0.05	–	–

Примечание: Сульфатная и сульфидная [в составе S_4 , согласно данным работы (Chukanov et al., 2020a)] сера разделена согласно условию баланса зарядов в формуле.

Согласно полученным ранее данным с использованием методов КР-спектроскопии и спектроскопии поглощения в видимой и ближних ИК- и УФ-областях, сульфидная сера в изученном в настоящей работе сиреневом гаюине находится в форме нейтрального тетрамера (Chukanov et al., 2020a). С учетом этого факта, электронейтральная формула, соответствующая полученному химическому составу, следующая:

$$(\text{Na}_{6.39}\text{Ca}_{1.57}\text{K}_{0.06})_{8.01}(\text{Si}_{6.08}\text{Al}_{5.92})_{12.00}(\text{SO}_4)_{1.81}(\text{S}_4)_{0.03}^{0}(\text{CO}_2)_{0.15}^{0}\text{Cl}_{0.05}.$$

По содержанию кальция и сульфат-аниона этот минерал близок к гаюину, идеальная формула которого $(\text{Na}_6\text{Ca}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

КР-спектры чувствительны к присутствию хромофорных полисульфидных групп в минералах группы содалита (Chukanov et al., 2020a, b). После отжига розово-сиреневого гаюина при 400 °С цвет большинства его зерен изменился на синий (рис. 1).



Рис. 1. Зерна исходного розово-сиреневого S_4 -содержащего гаюина с примазками белого кальцита (верхний ряд) и отожженного на воздухе при 400 °С (нижний ряд).

Fig. 1. Grains of initial pinkish-lilac S_4 -bearing haüyne with white patches of calcite (upper level) and these annealed in the air at 400 °C (lower level).

Спектры комбинационного рассеяния света исходного и отожженного образцов представлены на рис. 2.

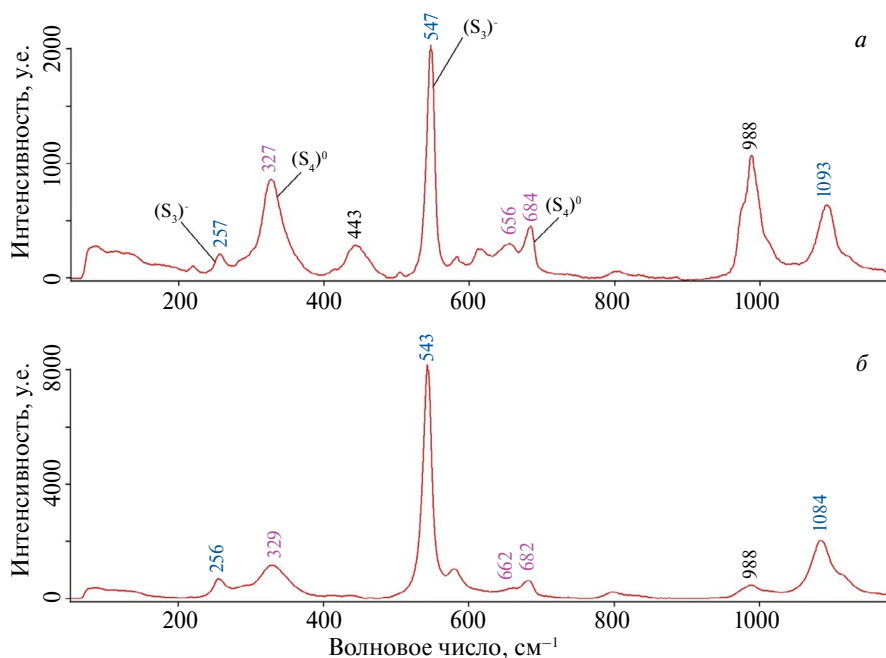


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света исходного розово-сиреневого гаюина (а) и отожженного на воздухе при 400 °С (б).

Fig. 2. Raman spectra of initial pinkish-lilac haüyne (a) and this annealed in the air at 400 °C (b).

Особенностью этих спектров является наличие полос при 327—329 и 682—684 см^{-1} , соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям цепочечной молекулы цис- S_4 (Rejmak, 2020), являющейся красным хромофором. Анион-радикал $\text{S}_3^{\cdot-}$ — синий хромофор — характеризуется серией характерных полос в диапазонах 245—265, 543—550 и 1080—1090 см^{-1} , которые довольно интенсивны даже при низких содержаниях $\text{S}_3^{\cdot-}$ порядка 0.001 группы на формулу (Chukanov et al., 2020; Ostroumov et al., 2002; Ledé et al., 2007). Одновременное присутствие в минерале этих хромофоров является причиной его розово-сиреневой окраски. Отнесение слабых полос в диапазоне 585—620 см^{-1} неоднозначно. Возможно, присутствие этих полос в КР-спектре связано с небольшой примесью анион-радикалов $\text{S}_2^{\cdot-}$.

Отношение интенсивности полосы при 543 см^{-1} к интенсивности полосы при 329 см^{-1} существенно увеличивается в прокаленном минерале (рис. 2, б), что позволяет сделать вывод о росте содержания анион-радикалов $\text{S}_3^{\cdot-}$ при отжиге за счет разложения молекулы S_4 , которое происходит около 400 $^{\circ}\text{C}$.

Результаты термического анализа приведены на рис. 3. В интервале температур 40—400 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается селективное выделение из образца воды, кислорода и углекислого газа (массовые числа 18, 32 и 44 соответственно).

На кривой ТГ наблюдаются потери массы в интервале температур 280—400 $^{\circ}\text{C}$, связанные с выделением H_2O и CO_2 , а также потери в интервале 580—720 $^{\circ}\text{C}$, которые можно объяснить декарбонатизацией примесного кальцита и выходом CO_2 (рис. 3). После 500 $^{\circ}\text{C}$ вода выделяется в следовом количестве практически во всем температурном диапазоне.

В интервале 1083—1089 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект с пиком при 1086 $^{\circ}\text{C}$, потеря массы образцом составляет 0.11 %. В интервале 1133—1326 $^{\circ}\text{C}$

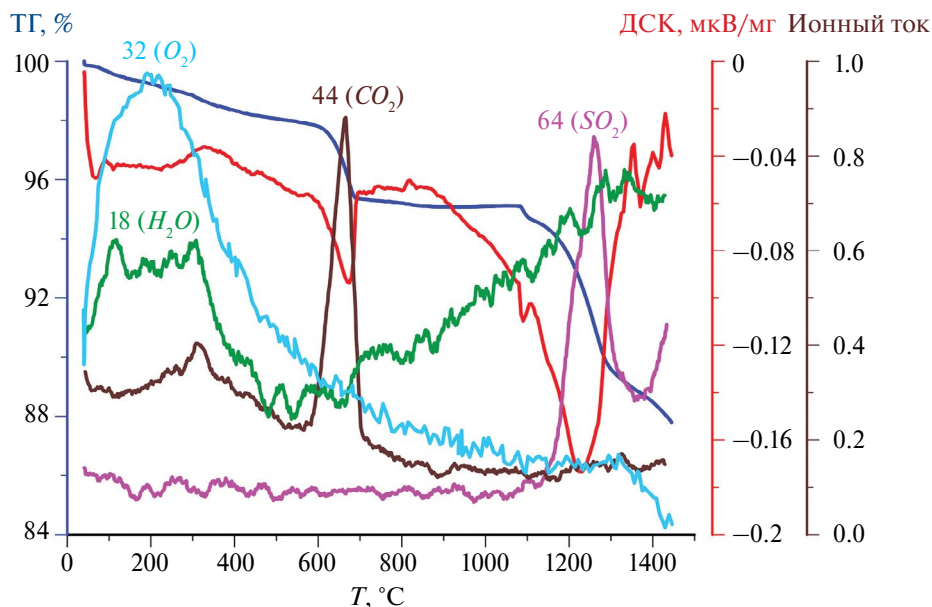


Рис. 3. Кривые потери веса (ТГ), тепловых эффектов (ДСК) и масс-спектры газов, выделяющихся при термоллизе.

Fig. 3. Curves of weight loss (TG), thermal effects (DSC) and mass spectra of gases released under thermolysis.

наблюдается эндотермический эффект с пиком при 1233 °С, потеря массы составляет 5.25 %. В обоих случаях наблюдается выделение SO_2 (массовое число 64).

Отмечается поглощение образцом кислорода из воздуха, которое наблюдается вплоть до разрушения структуры минерала. Кислород, в частности, расходуется на окисление сульфидной серы, что сопровождается ростом массы образца (рис. 3). Рост начинается с 800 °С и заканчивается при 1086 °С — температуре первого селективного выделения SO_2 , которое происходит после разрушения новообразованных оксидных форм исходной сульфидной серы. Второе, более интенсивное выделение SO_2 с максимумом при 1233 °С, связано с разрушением структуры минерала, сопровождающимся разложением сульфатных анионов.

Высокотемпературная рентгенография.

В интервале 200—550 °С зафиксировано небольшое необратимое увеличение параметра базовой ячейки минерала от 9.073 до 9.076 Å после ступенчатого прокаливания до 350 °С. Условия режима «нагревание-охлаждение-съемка образца» приведены выше, результаты съемки представлены на рис. 4.

Сопоставление результатов высокотемпературной рентгенографии и термогравиметрии позволяет предположить, что именно выход воды в интервале 200—400 °С приводит к необратимому увеличению параметра ячейки. Наличие такой воды в соединении с содалитовым каркасом установлено в работе (Felsche et al., 1986) с помощью рентгеноструктурного анализа. По данным этих исследователей, кристаллическая

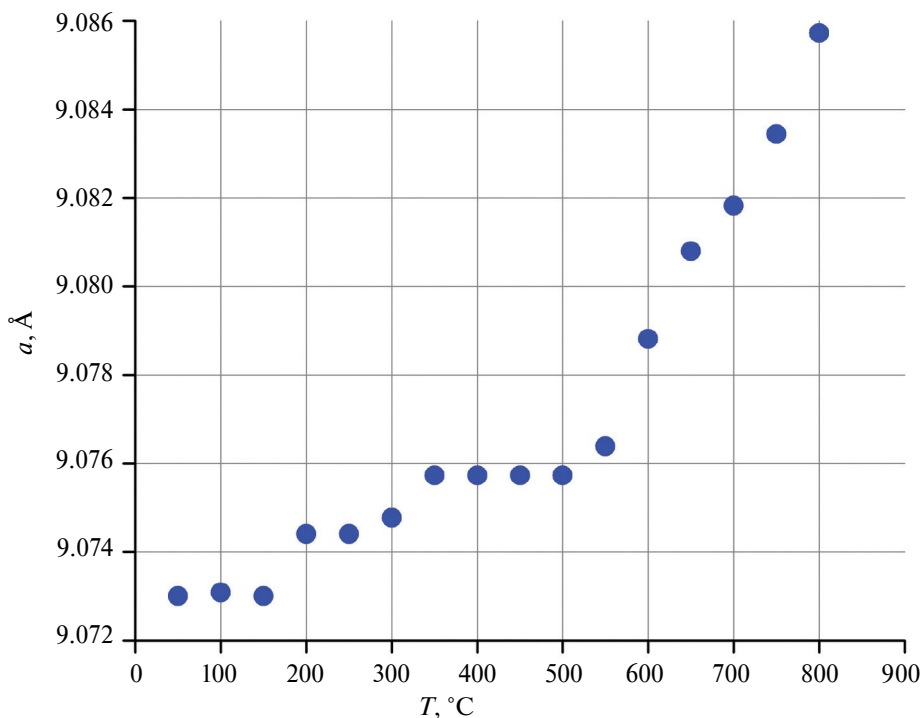


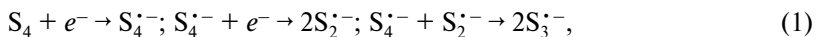
Рис. 4. Температурная зависимость параметра ячейки при съемке образца в режиме «нагревание-охлаждение».

Fig. 4. Temperature dependence of the unit cell edge under sample recording in “heating-cooling” regime.

структура $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в значительной степени определяется водородными связями между внекаркасными кислородами гидратной воды (донорами) и каркасными кислородами (акцепторами). Схема водородных связей разрушается в ходе двухстадийной реакции дегидратации при 400—500 К. Водородные связи являются причиной отрицательного давления на окружающий каркас. При освобождении воды водородные связи и, следовательно, отрицательное давление исчезают, сопровождаясь ослаблением каркаса, его расширением и увеличением параметра ячейки.

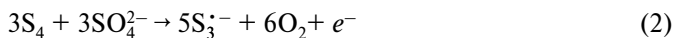
В нашем случае этот механизм может относиться только к скачку параметра a при 200 °С (473 К), тогда как последующее расширение связано с накоплением крупных полисульфидных групп $\text{S}_3^{\cdot-}$.

Моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT) показало, что анион-радикалы $\text{S}_n^{\cdot-}$ ($n = 2—6$) более устойчивы по сравнению с соответствующими частицами в других зарядовых состояниях — S_n^0 и S_n^{2-} (Fedyeva et al., 2024). Трансформация тетрасульфидной серы может проходить по следующей схеме:



где e^- — электрон.

Источником электронов может служить реакция $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2e^-$. С другой стороны, как видно из КР-спектров (рис. 2), при отжиге S_4 -содержащего гаюина уменьшаются относительные интенсивности не только молекул S_4 , но и анионов SO_4^{2-} . Кроме того, масс-спектроскопический анализ показывает, что при температурах ниже 500 °С имеет место интенсивное выделение кислорода. Эти два факта позволяют предположить существование второго канала превращения нейтральных тетрасульфидных групп:



Эта реакция может служить альтернативным источником электронов, необходимых для реализации превращений S_4 по каналу (1) без участия SO_4^{2-} . Дополнительной причиной уменьшения интенсивности полосы SO_4^{2-} при 988 cm^{-1} может быть уменьшение поляризуемости сульфатного аниона в результате выхода из минерала части воды с разрывом водородной связи $\text{HOH} \cdots \text{OSO}_3$. Выход воды при температурах выше 600 °С (рис. 3) может быть связан с разложением ионов H_3O^+ , а потеря массы ниже 600 °С — не только с частичной дегидратацией и выходом входящего в структуру диоксида углерода, но также с выделением кислорода в канале (2), что подтверждает рис. 3. Если сделанное выше предположение о присутствии в исходном минерале и продукте его прокаливании при 400 °С анион-радикалов $\text{S}_2^{\cdot-}$ справедливо, то увеличение параметра a при температурах выше 500 °С может быть связано с реакцией $3\text{S}_2^{\cdot-} \rightarrow 2\text{S}_3^{\cdot-} + e^-$ (Chukanov et al., 2022a, b; Fedyeva et al., 2024).

Отметим, что слюдянкаит и изученный в настоящей работе розовый гаюин являются генетически близкими минералами, так как содержат нейтральные полисульфидные группы, которые разрушаются при относительно низких температурах и переходят в анион-радикал $\text{S}_3^{\cdot-}$, определяющий синюю окраску продуктов отжига. Изучение термических превращений слюдянкаита с применением комплекса спектроскопических методов (Chulanov et al., 2022a) показало, что в этом минерале, как и в S_4 -содержащем гаюине, трансформации S-содержащих групп с образованием анион-радикала $\text{S}_3^{\cdot-}$, протекают по параллельным каналам — с участием сульфатных анионов и без их участия.

ВЫВОДЫ

1. Отжиг на воздухе в интервале 200—400 °C S_4 -содержащего гаюина приводит к существенным структурно-химическим изменениям, таким как выход химически связанной с каркасом воды и превращение нейтральной сульфидной серы в его структуре в заряженную.
2. Поведение изученного минерала при отжиге позволяет утверждать, что данная его генерация, сингенетичная с флогопитом, низкотемпературная и не прогревалась в природе выше 400 °C.
3. При $T \geq \sim 400$ °C происходит трансформация молекулярного розового хромофора S_4 в более устойчивый к температуре анион-радикал $S_3^{\cdot-}$, являющийся синим хромофором.

Использовались оборудование ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН, а также прибор синхронного термического анализа в ИСЭ СО РАН (Иркутск).

Источники финансирования. Настоящее исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-27-00114; <https://rscf.ru/project/24-27-00114>. Интерпретация КР-спектров и (частично) механизмов термических превращений произведена в соответствии с темой Государственного задания, регистрационный номер 124013100858-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Воробьев Е. И., Матонин В. Н. Новые данные по геологии и генезису лазуритовых месторождений Прибайкалья / Железomagнезиальный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1980. С. 140—157.

Иванов В. Г., Сапожников А. Н. Лазуриты СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 173 с.

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.

Сапожников А. Н., Чуканов Н. В., Шендрик Р. Ю., Вигасина М. Ф., Таусон В. Л., Липко С. В., Белаковский Д. И., Левицкий В. И., Суворова Л. Ф., Иванова Л. А. Лазурит: подтверждение статуса минерального вида с формулой $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)S_3^{\cdot-} \cdot H_2O$ и новые данные // ЗРМО. 2021. Т. 150. № 4. С. 92—102.

On the Temperature Conditions of Formation of Pink S_4 -Containing Häüyne from the Malo-Bystrinsky Lazurite Deposit (East Siberia, Russia)

A. N. Sapozhnikov^a, V. L. Tauson^a, S. V. Lipko^a, B. S. Danilov^b, N. V. Chukanov^c

^aVinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia

^bInstitute of Earth's Crust Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia

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

Thermal transformations of ornamental pink häüyne from the Malo-Bystrinskoye lazurite deposit in the Baikal region containing S_4 molecules as a chromophore were studied using electron microprobe analysis, synchronous thermal analysis, high-temperature X-ray diffraction and Raman scattering methods. A scheme of transformations of the S_4 molecule with the formation of a blue chromophore, the $S_3^{\cdot-}$ radical anion, was proposed.

The upper temperature limit of the existence of sodalite group minerals with S₄ molecules (about 400 °C) was established.

Keywords: haiýne, polysulfide groups, chromophores, formation conditions, Malo-Bystrinskoe lazurite deposit

REFERENCES

- Bacci M., Cucci C., Del Federico E., Ienco A., Jerschow A., Newmand J. M., Picollo M. An integrated spectroscopic approach for the identification of what distinguishes Afghan lapis lazuli from others. *Vibrat. Spectr.* **2009**. Vol. 49. P. 80—83.
- Bolotina N. B., Chukanov N. V., Sapozhnikov A. N., Zubkova N. V., Pekov I. V., Varlamov D. A., Vigasina M. F., Bulakh M. O., Yapaskurt V. O., Ksenofontov D. A. Vladimirivanovite revised: General crystal chemistry and isomorphous substitutions of extra-framework species. *Minerals*. **2024**. Vol. 14. Paper 883. <https://doi.org/10.3390/min14090883>
- 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*. **2020a**. Vol. 10. Paper 1042. <https://doi.org/10.3390/min10111042>
- Chukanov N. V., Vigasina M. F., Zubkova N. V., Pekov I. V., Schäfer C., Kasatkin A. V., Yapaskurt V. O. New aspects of the application of infrared and Raman spectroscopy to the characterization of extraframework components in sodalite-group minerals. *Minerals*. **2020b**. Vol. 10. Paper 363. <https://doi.org/10.3390/min10040363>
- Chukanov N. V., Shendrik R. Yu., Vigasina M. F., Pekov I. V., Sapozhnikov A. N., Shcherbakov V. D., Varlamov D. A. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals. *Minerals*. **2022a**. Vol. 12. Paper 887. <https://doi.org/10.3390/min12070887>
- Chukanov N. V., Shchipalkina N. V., Shendrik R. Yu., Vigasina M. F., Tauson V. L., Lipko S. V., Varlamov D. A., Shcherbakov V. D., Sapozhnikov A. N., Kasatkin A. V., Zubkova N. V., Pekov I. V. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing components in feldspathoids with microporous structures. *Minerals*. **2022b**. Vol. 12. Paper 1456. <https://doi.org/10.3390/min12111456>
- Ivanov V. G., Sapozhnikov A. N. Lazurites of the USSR. Novosibirsk: Nauka, **1985**. 173 p. (in Russian).
- Fedyeva M., Lepeshkin S., Chukanov N. V., Oganov A. R. Mutual transformations of polysulfide chromophore species in sodalite-group minerals: A DFT study on S₆ decomposition. *ChemPhysChem*. **2024**. Vol. 25. N 20. e202400532. <https://doi.org/10.1002/cphc.202400532>
- Felsche J., Luger S., Baerlocher Ch. Crystal structures of the hydro-sodalite Na₆[AlSiO₄]₆·8H₂O and of the anhydrous sodalite Na₆[AlSiO₄]₆. *Zeolites*. **1986**. Vol. 6. P. 367—372.
- Ledé B., Demortier A., Gobeltz-Hauteœur H., Lelieur J.-P., Picquenard E., Duhayo C. Observation of the ν₃ Raman band of S₃—inserted into sodalite cages. *J. Raman Spectr.* **2007**. Vol. 38. P. 1461—1468.
- Lo Giudice A., Angelici D., Re A., Gariani G., Borghi A., Calusi S. et al. Protocol for lapis lazuli provenance determination: evidence for an Afghan origin of the stones used for ancient carved artefacts kept at the Egyptian Museum of Florence (Italy). *Archeol. Anthropol. Sci.* **2017**. Vol. 9. P. 637—651. <https://doi.org/10.1007/s12520-016-0430-0>
- Ostroumov E., Fritsch E., Faulques E., Chauvet O. Etude spectrometrique de la lazurite du Pamir. Tajikistan. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 885—893. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.3.885> (in French).
- Rejmak P. Computational refinement of the puzzling red tetrasulfur chromophore in ultramarine pigments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**. Vol. 39. P. 22684—22698. <https://doi.org/10.1039/DOCP03019H>
- Ruivo A. C., Coutino-Gonzalez E., Santos M., Baekelant W., Fron E., Roeffaers M. B. J., Pina F., Hofkens J., Laia C. A. T. Highly photoluminescent sulfide clusters confined in zeolites. *J. Phys. Chem. C*. **2018**. Vol. 122. P. 14761—14770. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01247>

Sapozhnikov A. N., Ivanov V. G., Levitskii V. I., Piskunova L. F. Structural-mineralogical features of lazurites of South-Western Pamir. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1993**. Vol. 122. 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., Vigasina 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.

Sapozhnikov A. N., Chukanov N. V., Shendrik R. Yu., Vigasina M. F., Tauson V. L., Lipko S. V., Belakovskiy D. I., Levitskii V. I., Suvorova L. F., Ivanova L. A. Lazurite: Validation as a mineral species with the formula $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ and new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. Vol. 150. N4. P. 92—102. (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 64. N 7. P. 470—475. <https://doi.org/10.1134/S1075701522070078>)

Sapozhnikov A. N., Bolotina N. B., Chukanov N. V., Shendrik R. Yu., Kaneva E. V., Vigasina M. F., Ivanova L. A., Tauson V. L., Lipko S. V. Slyudyankaite, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite-group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area. *Amer. Miner.* **2023**. Vol. 108. P. 1805—1817. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8598>

Vorob'ev E. I., Matonin V. N. New data on geology and genesis of lazurite deposits in Baikal region. In: *Ferrous-magnesium metasomatism and ore formation*. Moscow: Nauka, **1980**. P. 140—157 (in Russian).