

А.Г. Николаев¹, М.П. Попов^{2,3}

¹ – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия
anatolij-nikolaev@yandex.ru

² – Институт геологии и геохимии
им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

³ – Уральский государственный
горный университет, г. Екатеринбург, Россия

Типоморфизм и природа окраски лазурита месторождений Центральной Азии

A.G. Nikolaev¹, M.P. Popov^{2,3}

¹ – Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

² – Zavaritsky Institute of Geology and
Geochemistry, Yekaterinburg, Russia

³ – Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia

Typomorphism and color nature of lapis lazuli deposits in Central Asia

Abstract. This work provides the results of a comprehensive study of lapis lazuli from main deposits of Central Asia. Using optical spectroscopy and electron paramagnetic resonance, the nature of the color of lapis lazuli was revealed, as well as secondary alteration related to the formation of this jewelry and ornamental stone. The work shows a method for identifying the deposit where lapis lazuli was mined and the features of assessing its quality characteristics.

Лазурит (от араб. *lazaward* или перс. *lazward* – синий камень) является одним из самых востребованных в мире ювелирно-поделочных камней. Некоторые его месторождения разрабатываются уже более 6 тыс. лет и встречаются в разных странах: Афганистане, Таджикистане, России, Чили, США, Мьянме, Канаде, Китае, Иране, Пакистане, Узбекистане. Лучшие образцы лазурита обладают насыщенным глубоким синим цветом, часто с вкраплениями пирита, а оправленные в золото лазуритовые кабошоны обладают неповторимой красотой. Афганский лазурит считается лучшим в мире и обладает самой насыщенной окраской. Лазурит формируется в скарнах в пределах метаморфических комплексов, включающих мраморы и сланцы с прослоями гнейсов, амфиболитов и кварцитов. Основным сопутствующим минералом лазурита является кальцит.

Химическая формула лазурита – $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)_{1.4}\text{S}_{0.6}$. Название дано по ярко-синей окраске минерала. Синонимы: ляпис-лазурь, ультрамарин (искусственный). Может содержать серу в форме сульфитных $[\text{SO}_3]^{2-}$ и полисульфидных $[\text{S}_x]^{2-}$ ионов, где $x = 2, 3$ и 4 , а также в виде H_2S . Именно с полисульфидными ионами связана наиболее интенсивная густо-синяя до фиолетовой окраска. Химический состав лазурита из Мало-Быстринского месторождения в Прибайкалье (%): Na_2O 16.8, CaO 8.7, Al_2O_3 27.2, SiO_2 31.8, SO_3 11.8, S 0.34, Cl 0.25 и небольшие количества H_2O , SrO, MgO, K_2O , Fe_2O_3 и CO_2 . Кристаллическая структура подобна структуре содалита, катион-анионные кластеры упорядочены в низкосимметричных рядах. Кристаллы крайне редки, представлены ромбододекаэдрами [Киевленко, 2000].

Обычно лазурит встречается в сплошных плотных мономинеральных массах, цвет которых густой от лазуревато-синего до фиолетового, голубой или зеленовато-синий, зеленый. Часто минерал встречается в парагенезисе с другими минералами (пирит, доломит, кальцит, диопсид, скаполит, флогопит, полевые шпаты, гаюин) и образует эффектную по декоративности породу, которую принято называть также лазурит.

Цель настоящей работы состоит в выявлении природы окраски лазуритов из различных месторождений методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а также выявления геммологических критериев оценки качества ювелирно-поделочного сырья. Изучены образцы лазурита разной степени окраски из древнейшего месторождения Сары-Санг в долине р. Кокша (провинция Бадахшан, Афганистан), северной части Бадахшанской лазуритоносной провинции в Юго-Западном Памире (Таджикистан) и Мало-Быстринского месторождения (Россия).

Оптические спектры поглощения записывались на спектрофотометре МСФУ-К фирмы Ломо в диапазоне длин волн 400–800 нм при комнатной температуре. Исследования ЭПР проводились на ЭПР спектрометре СМС-8400 при комнатной температуре. Оптические свойства (прозрачность, цвет, оптические эффекты, включения), текстура и структура образцов изучены с помощью бинокулярного микроскопа МБС-10 и геммологической лупы $\times 20$. При определении цвета, оттенков, тона и насыщенности использовалась шкала цвета по системе GIA.

Идентификация лазуритов производится, в основном, по цвету и включениям минералов (пирита, доломита, кальцита, диопсида, скаполита и флогопита). Образцы лазурита с различных месторождений отличаются цветом, включениями минералов, спектрами поглощения и особенностями химического состава.

По основным характеристикам согласно ТУ 41-07-052-90 («Камни цветные природные в сырье») ювелирный или поделочный лазурит представляет собой полиминеральный тонко- или мелко- до среднезернистого агрегат, в котором зерна лазурита тесно срастаются с кальцитом (редко с доломитом), диопсидом и флогопитом. Иногда присутствуют полевые шпаты, гаюин, содалит, пирит и некоторые другие минералы. Размеры зерен лазурита в таком агрегате колеблются от сотых до десятых долей миллиметра, реже до нескольких миллиметров в поперечнике. Зерна изометричные, а также вытянутые или извилистые.

Лазурит обладает необыкновенно красивой лазурно-синей, синей, голубой, сине-фиолетовой или зеленовато-синей окраской разнообразных оттенков. Окраска бывает пятнистой и реже однородной. В Афганистане, являющимся поставщиком лучшего в мире лазурита, наиболее ценятся индигово-синие (густо-синие) камни, получившие название «ниили», менее – небесно-синие, голубые – «асмани» и еще меньше зеленовато-синие – «суфси».

Для лазурита характерны, но нежелательны, (серые и белые) пятна, вызванные разнометричными скоплениями карбонатов и включениями полевых шпатов, диопсида и других минералов, снижающих декоративные достоинства камня. Присутствие среди примесей ярко-бронзового пирита, наоборот, улучшает внешний вид камня. Вкрапленность пирита может служить отличительным признаком ляпис-лазури от других минеральных агрегатов сходного цвета.

Общей особенностью оптических спектров поглощения лазурита является наличие широкой полосы поглощения в видимой области в районе 500–750 нм, с максимумом на 600 нм. Природа окраски лазурита на данный момент недостаточно хорошо изучена, и существует несколько моделей образования окраски, которые будут описаны ниже. Конфигурация оптических спектров поглощения лазурита из различных месторождений идентична.

Ярко-синюю окраску минерала издавна связывали с серой, но ее роль в окраске лазурита оценивалась по-разному. Сначала цвет лазурита объясняли вхождением коллоидальной серы в кристаллическую структуру минерала, а изменения цвета – степенью ее дисперсности. Последующие рентгеновские исследования лазурита не подтвердили эти представления. Согласно гипотезе Уэйля, окраска вызвана присутствием крупных легко поляризуемых ионов серы, создающих окраску благодаря поглощению соответствующих длин волн видимого света. Некоторые исследователи (Г.П. Кизияров, А.В. Татаринов, А.Н. Платонов и др.) связывают окраску лазурита с парамагнитными центрами S_3^- , S_2^- , SO_3^- и SSO^- , причем синяя окраска

(полоса поглощения 600 нм) связывается с радикалом S_3^- , зеленая (400 и 600 нм) – с радикалами $S_2^- + S_3^-$ и желтая (400 нм) – с S_2^- . Голубая окраска лазуритов связывается с ионом S_2^- , неустойчивым в свободном состоянии и образующим полисульфид-ион S_4^{2-} . В последних исследованиях на основаниях данных ЭПР показано, что цвет лазурита и его интенсивность определяются ион-радикалами SO_4^- и S_3^- , концентрация которых в ярко-синем лазурите составляет 0.3–0.7 %. Отмечено также, что все наблюдаемые в лазуритах парамагнитные центры имеют дырочную природу [Платонов и др., 1984].

С помощью ЭПР изучены диагностические признаки окраски лазурита и сопутствующего кальцита. Вторым признаком лазурита служит сохранность цвета после прокаливания. Для этого исследования методом ЭПР производились до и после отжига проб при температуре 350 °С в течение 30 мин в окислительной атмосфере.

Получены численные значения концентрации синего хромофора примесного аниона как маркера основного носителя цвета в лазурите и как включения элемента-хромофора в сопутствующем кальците. Численные значения концентрации ионов Mn^{2+} в позиции Ca^{2+} в структуре кальцита указывают на метасоматоз, происходящий в лазурите и кальците. Прокаливание до 350 °С свидетельствует о влиянии физико-химических условий метасоматоза на концентрацию синего хромофора.

Для лазурита из месторождения Сары-Санг характерна широкая интенсивная линия радикала S_3^- (синий хромофор) в позиции аниона внутри каркаса [Платонов, 1987]. Кальцит не имеет примесей. Отжиг проб сопровождался увеличением интенсивности ЭПР радикала и усилением окраски лазурита, что говорит о тесном микросрастании лазурита и кальцита. Для образца выявлена корреляция интенсивности сигнала ЭПР радикала S_3^- в позиции аниона лазурита и цветовой глубины. Лазурит из Прибайкалья не прорастает в сопутствующий кальцит и легко разделяется. Кальцит не подвержен выщелачиванию, встречается также новообразованный кальцит. Лазурит и кальцит из Таджикистана взаимно прорастают друг в друга, а отжиг при 350 °С практически не влияет на голубизну цвета лазурита. Следовая концентрация радикала S_3^- в позиции аниона внутри каркаса лазурита из месторождений России и Таджикистана отвечает слабой голубовато-синей окраске образцов. Появление ионов Mn^{2+} в позиции Ca^{2+} в структуре кальцита свидетельствует о кристаллизации карбонатов на последних стадиях метасоматоза.

Таким образом, в ходе проведенных исследований минералов из лазуритовых месторождений Центральной Азии установлено, что окраска лазурита связана с радикалом S_3^- (по данным оптической спектроскопии). По результатам ЭПР месторождения разделяются по линиям марганца и сульфидного радикала S_3^- . Проведенные исследования позволили с помощью метода ЭПР определить качество лазуритового сырья и его принадлежность к определенным месторождениям, что помогает провести минералогическую экспертизу.

Литература

Киевленко Е.Я. Геология самоцветов. М.: Земля, 2000. 582 с.

Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1987. 264 с.

Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.