



Odkrywamy nowe minerały /Dr Antoni Winiarski/

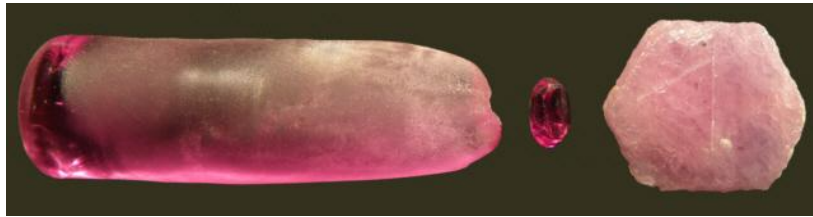
W artykule pokazana jest droga do odkrycia 12 nowych minerałów w latach 2007 -2010 i metody badawcze, które muszą być zastosowane, aby nowy minerał został zarejestrowany przez Komisję Nowych Minerałów, Nomenklatury i Klasyfikacji Międzynarodowej Asocjacji Mineralogicznej CNMNC IMA. Nowe minerały znaleziono w Rejonie Północnego Bajkału, Republice Sacha (Jakucja) i na Północnym Kaukazie, a ich badania przeprowadzono w Polsce, Rosji i Szwajcarii.

Odkrywanie minerałów jest fascynującą sprawą. Dzisiaj, aby odkryć nowy minerał, trzeba wykazać, że dotychczas nie był on znany. Potrzebna jest nie tylko wiedza z mineralogii i geologii, ale też współpraca fizyków i chemików, którzy za pomocą specjalistycznej aparatury potrafią precyzyjnie określić cechy tego minerału w sposób zgodny z zaleceniami Komisji Nowych Minerałów, Nomenklatury i Klasyfikacji Międzynarodowej Asocjacji Mineralogicznej CNMNC IMA (The Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association). Uznanie nowej substancji krystalicznej za minerał wymaga wielu badań i dużego nakładu pracy. Irina i Evgeny Galuskin pracujący na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego wraz z naukowcami z Polski, Rosji i Szwajcarii doprowadzili do zarejestrowania 12 nowych minerałów w latach 2007 – 2010: dovyrenite $\text{Ca}_6\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$, eringaite $\text{Ca}_3\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_3$, toturite $\text{Ca}_3\text{Sn}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}$, elbrusite-(Zr) $\text{Ca}_3(\text{U}^{6+}\text{Zr})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2)\text{O}_{12}$, bitikleite-(SnAl) $\text{Ca}_3(\text{Sb}^{5+}\text{Sn})\text{Al}_3\text{O}_{12}$, bitikleite-(ZrFe) $\text{Ca}_3(\text{Sb}^{5+}\text{Zr})\text{Fe}^{3+}_3\text{O}_{12}$, chegemite $\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$, kumtyubeite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$, lakargiite CaZrO_3 , megawite CaSnO_3 , pertsevite-(OH) $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})$ i vorlanite $(\text{CaU}^{6+})\text{O}_4$. Nowe minerały zostały znalezione w Rejonie Północnego Bajkału, Republice Sacha (Jakucja) i na Północnym Kaukazie.

Nieco historii

Każdy z nas zetknął się z minerałami, gdyż skorupa ziemska zbudowana jest ze skał, w których skład wchodzi minerały – substancje krystaliczne powstałe w wyniku procesów geologicznych. Nazwa „minerał”, brzmiąca podobnie w wielu językach, wywodzi się od celtyckiego słowa „mina” oznaczającego kopalnię.

W starożytności zainteresowanie budziły kamienie wyróżniające się pięknym kolorem i twardością. Wzmianki o szlachetnych kamieniach spotykamy w egipskim tekście sprzed 3600 lat. O kamieniach szlachetnych wspominał Arystoteles, a jego uczeń Teofrast z Eresos napisał traktat *O kamieniach* ponad 2300 lat temu. Również w Biblii spotkamy nazwy kilkunastu kamieni. Nie wszystkie z nich zaliczamy dzisiaj do minerałów. Co więcej, teraz wiemy, że rubin i szafir, mimo że mają różne barwy, są tlenkiem glinu Al_2O_3 , a ich barwa jest wynikiem niewielkich domieszek różnych pierwiastków. Są związki chemiczne, które zarówno występują w przyrodzie, jak i wytwarzane są w laboratoriach. Czasem te substancje otrzymane w laboratoriach, przyjmują nazwy od minerałów. Dla odróżnienia nazywamy je syntetycznymi. Tak więc mamy minerały: rubin i diament oraz wytworzone w laboratoriach: syntetyczny rubin i syntetyczny diament. Chociaż wiele własności syntetycznych rubinów jest podobnych do rubinów naturalnych, to można je odróżnić. Rubiny naturalne posiadają niewielkie domieszki pierwiastków, których pozbawione są otrzymywane w sterylnych warunkach syntetyczne rubiny. Co więcej, defekty sieci krystalicznej dostrzegane tylko za pomocą specjalistycznej aparatury są inne w rubinach naturalnych, a inne w syntetycznych. W przypadku minerału, te drobne różnice pozwalają nawet określić miejsce jego pochodzenia.



Fot.1. Kryształ syntetycznego rubinu o długości 45 mm, rubin oszlifowany oraz sześciokątny kryształ rubinu z Madagaskaru.

Kryształy od środka i z zewnątrz

Atomy w minerałach są ułożone w uporządkowany sposób, tworząc strukturę przestrzenną. Równoległościan, który powtarza się w całej strukturze, nazywamy komórką elementarną. Boki tego równoległościanu oznaczamy literami a , b i c , a kąty między nimi greckimi literami α , β i γ . a , b i c oraz α , β i γ są parametrami komórki elementarnej. Ze względu na wzajemne stosunki parametrów komórki elementarnej wyróżniamy 7 układów krystalograficznych: regularny, heksagonalny, trygonalny (romboedryczny), tetragonalny, rombowy, jednoskośny i trójskośny. W układzie regularnym wszystkie boki są równe, a wszystkie kąty są proste. W układzie rombowym wszystkie boki mają różne długości, a kąty są proste. W układzie trójskośnym wszystkie boki są różne i wszystkie kąty są różne. Strukturę krystaliczną charakteryzuje symetria – wyróżniamy następujące elementy symetrii: środek symetrii, płaszczyzna symetrii, oś symetrii, oś inwersyjna, płaszczyzna poślizgu i oś śrubowa. W trójwymiarowej przestrzeni dopuszczalne są jedynie osie 2-, 3-, 4- i 6-krotne. Liczba wszystkich dopuszczalnych kombinacji elementów symetrii wynosi 230. Mamy więc 230 grup przestrzennych, co w sposób matematyczny można udowodnić, posługując się tzw. teorią grup.

Kryształy minerałów, które wyrosły w warunkach umożliwiających im swobodny wzrost, mają dobrze wykształcone ściany. Nazywamy je monokryształami. Symetria tych kryształów jest odzwierciedleniem symetrii wewnętrznej. Jeśli natomiast jednocześnie wzrastało wiele kryształów blisko siebie położonych, wówczas kształt krystalicznych ziaren jest przypadkowy. Mówimy wtedy o polikryształach. W przyrodzie najczęściej spotykamy formy polikrystaliczne.

Nie zawsze kształt kryształu odzwierciedla jego budowę wewnętrzną. Zdarza się, że naturalna zmiana warunków chemicznych lub fizycznych powoduje, że kryształy jednego minerału zostaną zastąpione innym związkiem chemicznym, zachowując przy tym pierwotny kształt kryształu. Takie zjawisko nazywamy pseudomorfozą, np. pseudomorfoza goethytu FeOOH po pirycie FeS_2 , czy kalcytu CaCO_3 po aragonicie CaCO_3 . Zwróćmy uwagę, że obie formy – kalcyt (układ trygonalny) i aragonit (układ rombowy) – mają ten skład chemiczny. Różnią się jedynie ułożeniem atomów. W takim przypadku mówimy o odmianach polimorficznych.

Szczególną formą zewnętrzną wyróżniają się kryształy bliźniacze, w których dwa kryształy zrosnięte są ze sobą w ściśle określony sposób. Takie formy spotykamy często wśród kryształów gipsu $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

W przyrodzie minerały występują w różnych formach – w postaci dobrze wykształconych kryształów – największe kwarcu czy gipsu mają kilka, a nawet kilkanaście metrów wysokości, płytek, blaszek, łusek, słupków, igieł, pręcików, włókien, ziaren. Spotykamy je też w formie naskorupień, nacieków, skupień promienistych, nerkowych czy kulistych.

Identyfikacja minerału

Identyfikacja minerału polega na znalezieniu jego charakterystycznych cech i porównanie ich z opisem dostępnym w albumach, katalogach czy literaturze. Wiele katalogów porządkuje minerały według barwy, inne według twardości. Coraz częściej korzystamy z danych dostępnych za pomocą Internetu.

Dobrze wykształcona postać kryształu może nam sugerować, z jakim minerałem mamy do czynienia. Również ocena przezroczystości należy do wstępnej fazy identyfikacji minerału. Ważna jest barwa minerału oraz barwa rysy. Barwa rysy jest barwą sproszkowanego minerału i może być inna niż barwa litej próbki. Dlatego hematyt (Fe_2O_3 , czarny) nosi nazwę krwawnika, bo po zarysowaniu powierzchni widzimy czerwony ślad. Włanością fizyczną minerału jest połysk, którego natężenie zależy od współczynnika załamania światła. Rozróżniamy połysk metaliczny, półmetaliczny, niemetaliczny (diamentowy, szklisty, tłusty, perłowy, jedwabisty, ziemisty) i matowy, czyli brak połysku. Najpopularniejszą oceną twardości minerału jest posłużenie się skalą Mohsa. Stopień twardości równy 1 przypisuje się talkowi, kalcytowi – 3, kwarcowi – 7, a diamentowi – 10. Twardość minerału sprawdzamy, próbując go zarysować substancją o znanej twardości lub robiąc rysę tym minerałem na gładkiej powierzchni substancji o znanej twardości. Rysę na danym mineralu można zrobić tylko substancją o twardości wyższej niż badany minerał. W oznaczeniu minerału przydatne są także takie własności fizyczne jak: łupliwość, gęstość, magnetyzm, fluorescencja, fosforescencja, promieniotwórczość, jak również reakcje z odczynnikami chemicznymi, takimi jak 5% roztwór kwasu solnego HCl. W przypadku wątpliwości, decydujące będzie widmo sproszkowanego minerału otrzymane na dyfraktometrze rentgenowskim.

Co nazywamy minerałem?

Minerałem nazywamy pierwiastek lub związek chemiczny, będący normalnie substancją krystaliczną, który został ukształtowany w wyniku procesów geologicznych [1]. Nieco później rozszerzono tę definicję, dodając „na ziemi lub ciałach pozaziemskich” [2]. Są jednakże substancje, dla których ta prosta definicja nie pozwala jednoznacznie rozstrzygnąć, czy mamy do czynienia z minerałem, czy też nie. Dlatego rozstrzygnięcia wymaga, gdzie przebiega granica zaliczenia danej substancji do minerałów i jakie wyjątki od tej reguły można zastosować.

Termin „substancja krystaliczna” jest powszechnie używany w mineralogii i oznacza, że możemy otrzymać dyfraktogram, używając promieniowania rentgenowskiego o określonej długości fali lub wykorzystując dyfrakcję elektronów lub neutronów. Liniom widmowym możemy wtedy przypisać odpowiednie wskaźniki Millera określające płaszczyzny w kryształach biorące udział w dyfrakcji. Wiemy, że dyfrakcja promieni rentgenowskich nie zachodzi na substancjach amorficznych (bezpostaciowe). Mimo tego, CNMMN zrobiła wyjątek, wliczając do minerałów np. georgeit (georgeite) $\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \times 6(\text{H}_2\text{O})$, który stanowi amorficzny odpowiednik malachitu. W wyniku działania promieniowania jonizującego pochodzącego np. z rozpadu uranu lub toru, struktura krystaliczna minerału może ulec zniszczeniu. Takie substancje zaliczane są do minerałów, jeśli można z dużą pewnością powiedzieć, że wykryły one w wyniku procesów geologicznych i mają taki sam skład chemiczny materiału litego, jak pierwotny minerał, np. poddany naturalnemu promieniowaniu cyrkon ZrSiO_4 . Naturalne substancje amorficzne, minerały o strukturze zniszczonej przez promieniowanie oraz rtęć (jedyne metal występujący w naturze w postaci ciekłej, zaliczany w drodze wyjątku do minerałów) czasem nazywa się mineraloidami.

Współczesne spektroskopowe metody badawcze, takie jak bazujące na podczerwieni (IR), rezonansie jądrowym (NMR), rozproszeniu Ramana, wykorzystaniu subtelnej struktury blisko progu absorpcji promieniowania X (EXAFS) i spektroskopii Mössbauera w połączeniu z analizą chemiczną pozwalają



na odkrycie trójwymiarowego krótkozasięgowego uporządkowania. Jednakże, dopóki nie uzyska się dla takiej substancji dyfraktogramu, nie będzie ona zaliczona do minerałów.

Jaki minimalny rozmiar muszą mieć substancje, aby zaliczyć je do minerałów? Współczesna aparatura pozwala badać i charakteryzować próbki o rozmiarach kilku nanometrów. Niemniej jednak dla takiej próbki nie można określić takich własności jak kolor, twardość, własności optyczne. Poza tym trudno taką próbkę eksponować w muzeum i część jej zostawić do zbadania przez innych naukowców. Dlatego tak małe próbki nie zalicza się do minerałów, jednakże każdy taki przypadek trzeba rozpatrywać osobno.

Wiele minerałów powstało w innych warunkach niż obecnie przechowujemy i badamy różne substancje. Przebywając w atmosferze, mogą się utleniać, tracić wodę krystaliczną lub wchłaniać wilgoć, a więc zmieniać swoją strukturę. Substancje takie uznawane są za minerały, chociaż nie są stabilne w normalnych warunkach. Wymagają zatem szczególnego traktowania podczas badania.

Szczegółowe wytyczne rejestrowania nowych minerałów dotyczą substancji polimorficznych, a więc o takim samym składzie chemicznym, lecz różnych strukturach krystalicznych. Takie substancje są rejestrowane jako osobne minerały – np. grafit i diament, czy aragonit i kalcyt. Jeśli jednak zmiana struktury krystalicznej jest spowodowana bardzo małym przemieszczeniem się atomów, to mimo różnych struktur, te substancje w spisie minerałów będą ujęte pod jedną nazwą. Typowym przykładem jest analcym $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \times \text{H}_2\text{O}$. W zależności od stopnia uporządkowania Si i Al oraz obsadzenia węzłów sieci, analcym może być zaliczony do układu regularnego, tetragonalnego, rombowego, jednoskośnego lub trójskośnego.

Czasem względy historyczne przemawiają za różnymi nazwami minerałów do siebie bardzo podobnych. Tak jest w przypadku ortoklazu i mikroklinu o tym samym wzorze chemicznym $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Szczególnym rodzajem polimorfizmu jest politypia, gdzie w różnych odmianach występują minerały różniące się sekwencją ułożenia warstw atomowych. Są one rejestrowane pod jedną nazwą, a rozróżniane przez dodanie przyrostka do nazwy minerału. Również strukturom modulowanym minerału nadawana jest tylko jedna nazwa.

W przyrodzie spotykamy naturalne roztwory stałe, czyli związki chemiczne, w których jeden pierwiastek może zamieniać inny w dowolnych proporcjach lub w pewnym zakresie stężeń. Przykładem może być szereg $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ [3], gdzie krańcowymi minerałami są forsteryt Mg_2SiO_4 i fajalit Fe_2SiO_4 . W takim przypadku przyjmuje się „zasadę 50%”. Nazwa forsteryt jest stosowana do wszystkich minerałów od Mg_2SiO_4 do MgFeSiO_4 , a nazwa fajalit od MgFeSiO_4 do Fe_2SiO_4 . Podobnie „zasadę 50%” stosuje się do układów potrójnych. Jeśli jednak w układzie potrójnym (A,B,C)D w pobliżu punktu równowagi trzech pierwiastków istnieje faza $\text{A}_{1/3}\text{B}_{1/3}\text{C}_{1/3}\text{D}$, to wszystkie minerały o zawartości pierwiastków A, B i C różniące się składem do ok. 10% powinny mieć tę samą nazwę.

Co nie jest minerałem?

Do minerałów nie zaliczamy substancji chemicznych powstałych wskutek działalności człowieka, nawet jeśli później zostały poddane naturalnym procesom, chociaż i tu granica nie jest ostra. Jeśli w kamieniołomie lub kopalni pewne minerały zostały poddane działaniu atmosfery lub wody, w wyniku czego powstały nowe substancje chemiczne, to mogą one być uznane za minerały. Jednakże jeśli na pierwotne minerały oddziaływała woda zanieczyszczona przez przemysł lub odpady, to substancje chemiczne powstałe w wyniku takich procesów nie będą uznane za minerały. Również substancje chemiczne powstałe w wyniku spalania, pożaru oraz odpady z produkcji przemysłowej, nawet jeśli były poddane naturalnym procesom, nie są uznawane za minerały. Wyjątek zrobiono dla substancji, które już wcześniej zarejestrowano jako minerały.

Minerałami nie są też substancje powstałe w procesach biogenicznych. Do takich zaliczamy substancje powstałe w organizmach żywych, nawet jeśli występują w przyrodzie w sposób naturalny.



Np. jednowodny szczawian wapniowy $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ występujący w kamieniach moczowych, w przyrodzie znany jest jako minerał wewelit.

Wymagania dla rejestracji nowego minerału

Przed publikacją danych o nowym mineralu, przewodniczący CNMMN powinien otrzymać w formie pisemnej propozycję, o ile to możliwe zawierającą wszystkie wymienione niżej dane[2]:

- proponowaną nazwę minerału z uzasadnieniem,
- opis występowania minerału, gdzie został znaleziony, jakie minerały występują razem z nim,
- skład chemiczny i metody analizy chemicznej,
- wzór chemiczny wynikający z analizy i uproszczony,
- dane krystalograficzne – układ krystalograficzny, klasa krystalograficzna, grupa przestrzenna, grupa punktowa, parametry komórki elementarnej, liczbę cząsteczek w komórce elementarnej, dane otrzymane z proszkowego dyfraktogramu rentgenowskiego,
- opis struktury krystalicznej, obsadzenia atomów w węzłach sieci,
- opis własności fizycznych – rozmiar kryształów, morfologia, kolor minerału i kolor rysy, połysk, przezroczystość, twardość, łupliwość, gęstość zmierzona i wyliczona,
- różne własności optyczne dla przezroczystych i nieprzezroczystych substancji,
- inne dane, np. wpływ temperatury, widmo dla promieni podczerwonych, skutki działania różnych środków chemicznych itp.

Jeśli jakichś danych nie można było otrzymać, należy wyjaśnić powód.

Nowo odkryta substancja musi być zdeponowana w jednym z dużych muzeów lub w uznanej narodowej kolekcji minerałów.

Przewodniczący może poprosić autorów propozycji o dodatkowe informacje lub wyrazić swoje zastrzeżenia, np. co do proponowanej nazwy minerału. Następnie wysyła wniosek do członków CNMMN, którzy głosują. Członkowie CNMMN zobowiązani są do skomentowania swojej decyzji. Przewodniczący może też poprosić o opinię specjalistów. Nazwa minerału jest zatwierdzona, jeśli głosuje co najmniej połowa członków CNMMN, a spośród głosujących 2/3 odpowie TAK.

Wybór nazwy minerału

Nazwę wybiera autor zgłoszenia propozycji, a wybrana nazwa musi być zaaprobowana przez CNMMN. Najczęściej nazwa minerału pochodzi od nazwy geograficznej występowania minerału, odkrywcy minerału, o ile nie jest on osobą zgłaszającą propozycję, nazwiska wybitnej osoby w mineralogii (jeśli jest to osoba żyjąca wymagana jest jej zgoda) lub od szczególnych własności minerału. Nie są akceptowane nazwy komercyjnych organizacji lub grup nie mających wiele wspólnego z mineralogią.

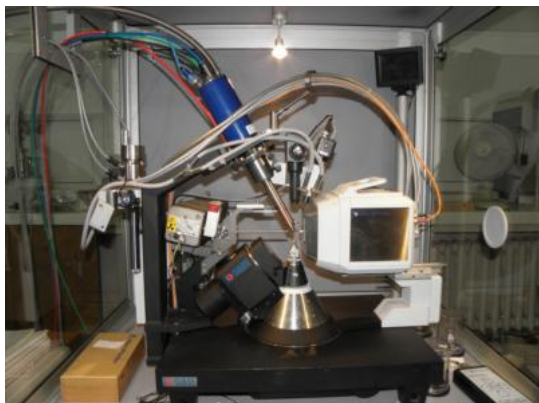
Nazwa zgłoszona w języku, który nie używa alfabetu łacińskiego, powinna być zapisana przez autora zgłoszenia w alfabecie łacińskim. Nazwa musi być wyraźnie różna od nazw innych minerałów, aby nie było nieporozumień.

Nazwa może być poprzedzona przedrostkiem wziętym z łaciny, np. ferro-, calcio-. Można też używać greckich liter jako przedrostków lub przyrostków. W nazwach minerałów dywiz jest przed przyrostkiem, rzadziej po przedrostku. Przyrostki podają dodatkową informację o mineralu. Np. Monacyt-(La) oznacza, że dominującym pierwiastkiem ziem rzadkich w monacycie $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Pr})\text{PO}_4$ jest lantan. Nazwy minerałów mogą zawierać przymiotnik pisany razem lub osobno. Np. ferroglaukofan (ferroglaucoophane) oznacza, że w mineralu jest więcej żelaza niż magnezu, natomiast nazwa ferroan glaucophane wskazuje na większą zawartość magnezu niż żelaza i minerał ten w spisie minerałów należy szukać pod literą G [4].



Po zatwierdzeniu nowego minerału przez CMNNM w ciągu dwóch lat musi się ukazać publikacja zawierająca dane w ilości zbliżonej do posłanych do CNMMN w propozycji zgłoszenia nowego minerału. W publikacji musi być zawarta informacja, gdzie zdeponowane są próbki nowo odkrytego minerału.

Metody badawcze



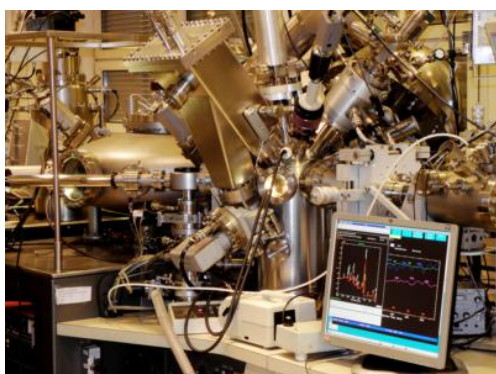
Fot. 2. Czterokołowy dyfraktometr rentgenowski Xcalibur z detektorem CCD (Oxford Diffraction). Pomiar w niskich i wysokich temperaturach.



Fot. 3. Dyfraktometr rentgenowski D/max RAPID II-R firmy Rigaku (Japonia). Lampa rentgenowska z wirującą anodą o mocy 18 kW.

Ze względu na konieczność stwierdzenia, czy badana substancja jest krystaliczna, czy też nie, podstawowe techniki badawcze mineralogii związane są z dyfrakcją promieni rentgenowskich, elektronów i neutronów.

Badania nowych minerałów były wykonywane z użyciem specjalistycznej aparatury naukowej, takiej jak Elektronowy Skaningowy Mikroskop z przystawką do analizy chemicznej Philips XL30 ESEM/EDAX, skaningowy mikroskop elektronowy JSN-6480, elektronowa mikrosonda CAMECA SX10, LabRAM HR800 (Jobin-Yvone-Horiba) do rejestrowania widm ramanowskich, dyfraktometr monokrystaliczny APEX II SMART, dyfraktometr monokrystaliczny Bruker SMART CCD, dyfraktometr D/max RAPID II-R Rigaku 2D, proszkowy dyfraktometr rentgenowski X'Pert PW 3710, proszkowy dyfraktometr rentgenowski PRO MRD PW 3040/60, Wielofunkcyjny Spektrometr Elektronów PHI 5700/660 firmy Physical Electronics, spektrometr masowy jonów wtórnych (SIMS) CAMECA IMS, spektrometr podczerwieni Bio-Rad FTS-6000.



Fot. 4. Wielofunkcyjny Spektrometr Elektronów PHI 5700/660 firmy Physical Electronics. Techniki badawcze XPS, UPS, SIMS, ISS, SEM, AES –



Fot. 5. Spektrometr ramanowski LabRam firmy Jobin-Yvone z mikroskopem konfokalnym; wyposażenie: laser argonowy (514 nm, moc 300

<i>spektrometria fotoelektronów, elektronów Auger'a, jonów oraz skaningowy mikroskop elektronowy. Pomiary w temperaturach od ciekłego azotu do 1200° C.</i>	<i>mW), laser półprzewodnikowy (785 nm, 90 mW), zmotoryzowany stolik X-Y, stolik temperaturowy Linkam THMS600 (zakres temperatur od 80 do 600 K).</i>
---	---

Nowe minerały

Toturite (Toturit) $\text{Ca}_3\text{Sn}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}$ [5]

Toturit jest jednym z pięciu nowych minerałów należących do grupy granatów. Granaty stanowią rozpowszechnioną grupę krzemianów i wszystkie krystalizują w układzie regularnym. Największe kryształy osiągają rozmiary do 2,3 m i mają masę do 37,5 ton. Czyste kryształy są cenione w jubilerstwie. Odkryte granaty mają w komórce elementarnej 8 cząsteczek związku chemicznego, krystalizują w układzie regularnym o grupie przestrzennej $Ia\bar{3}d$. W Polsce granaty można znaleźć w Sudetach.

Toturit swą nazwę zawdzięcza rzece Totur płynącej w pobliżu miejsca występowania minerału. Słowo Totur pochodzi od pogańskiego bóstwa lub od chrześcijańskiego imienia Teodor. Minerał został znaleziony w węglanowo-krzemianowych ksenolitach (skałach porwanych przez lawę) poddanych działaniu wysokiej temperatury (900-1000°C) w kalderze Górny Czegem na Północnym Kaukazie. Skały liczą sobie 2,8-3 mln lat. Toturit występuje w postaci stref lub nieregularnych obszarów o rozmiarach do 10 mikrometrów łącznie z minerałem kimzeitem. Największy kryształ miał rozmiar 22x13 mikrometrów przy grubości 6-7 mikrometrów. Kryształy toturitu mają szklisty połysk, a kolor zmienia się od jasnobrązowego do żółtego. Kolor rysy jest kremowy lub biały, a wyliczona gęstość minerału wynosi 4,49 g/cm³. Widmo ramanowskie jest podobne do widma kimzeitu i pokazuje, że prawie wszystkie atomy cyny są w położeniach oktaedrycznych. Poszczególne ziarna toturitu różniły się nieco składem chemicznym. Średnia z 21 analiz wykonanych na elektronowej mikrosondzie Cameca SX100 dała wzór empiryczny $\text{Ca}_{2,989}(\text{Sn}_{1,463}\text{Sb}^{5+}_{0,325}\text{Ti}_{0,203}\text{Zr}_{0,013}\text{Mg}_{0,003}\text{Nb}^{5+}_{0,002}\text{Cr}_{0,001}\text{V}_{0,001})_{\Sigma 2,011}(\text{Fe}^{3+}_{1,633}\text{Al}_{0,609}\text{Si}_{0,552}\text{Ti}^{4+}_{0,156}\text{Fe}^{2+}_{0,050})_{3,0}\text{O}_{12}$.

Wzór ten zapisujemy w postaci uproszczonego wzoru $\text{Ca}_3(\text{Sn}, \text{Sb}^{5+}, \text{Ti}^{4+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Ti}^{4+})\text{O}_{12}$, a następnie w postaci wzoru idealnego: $\text{Ca}_3\text{Sn}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}$. Strukturę krystaliczną wyznaczono, wykorzystując elektronowy mikroskop skaningowy JSM-6480 (linie Kikuchiego) i proszkowy dyfraktometr rentgenowski D/max RAPID II Rigaku (dwuwymiarowy obraz dyfrakcyjny). Wyliczony parametr sieciowy toturitu $a = 12,53 \text{ \AA}$.

Elbrusite-(Zr) (Elbrusit-(Zr)) $\text{Ca}_3(\text{U}^{6+}\text{Zr})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2)\text{O}_{12}$ [6]

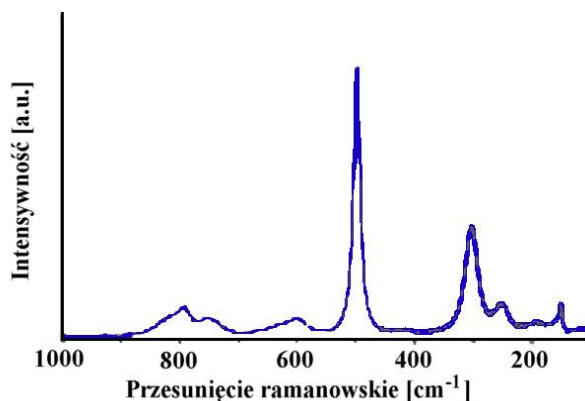
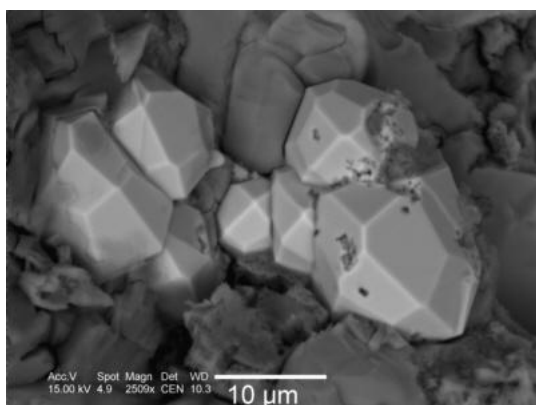
Elbrusit-(Zr) podobnie jak toturit został znaleziony w zmetamorfizowanych węglanowych ksenolitach w kalderze Górny Czegem na Północnym Kaukazie, a jego nazwa pochodzi od góry Elbrus (5642 m n.p.m.). Minerał ma postać regularnych kryształów o dominujących ścianach {110} i mniejszych {210} typowych dla granatów, a także przybiera nieregularne formy o rozmiarach 25-30 mikrometrów. Występuje wspólnie z minerałami z grupy granatów – kimzeitem, andradytem i hydrogrossularem oraz z kilkunastoma innymi minerałami. Kolor elbrusitu-(Zr) zmienia się od ciemnobrązowego do czarnego, a kolor rysy jest brązowy. Kryształy odznaczają się silnym szklistym połyskiem. Wyliczona gęstość minerału wynosi 4,801 g/cm³. Ze względu na zawartość uranu minerał jest radioaktywny. W widmach ramanowskich występują trzy silne pasma charakterystyczne dla granatów zawierających żelazo: 730 cm⁻¹, 478 cm⁻¹ i 273 cm⁻¹.

Analiza chemiczna z użyciem elektronowej mikrosondy Cameca SX100 pozwoliła wykryć 19 pierwiastków w tym mineralu i określić uproszczony wzór chemiczny elbrusitu-(Zr): $\text{Ca}_3(\text{Zr}, \text{U}^{6+}, \text{Sn})_{\Sigma 2}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Si})_{\Sigma 3}\text{O}_{12}$. Wyliczony na tej podstawie idealny wzór można zapisać w



postaci: $\text{Ca}_3\text{U}^{6+}\text{ZrFe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_{12} \Rightarrow \text{Ca}_3\text{UZrFe}_3\text{O}_{12}$. Badanie monokryształów o rozmiarach 22x23x16 mikrometrów przeprowadzone na rentgenowskich dyfraktometrach Xcalibur/CCD i Bruker diffractometer CCD 1K posłużyły do określenia struktury krystalicznej oraz wyliczenia parametru $a = 12.7456 \text{ \AA}$. Dane te potwierdziły pomiary na proszkowym dyfraktometrze rentgenowskim D/max RAPID II Rigaku. Badanie przeprowadzone na mikroskopie elektronowym JEOL 6450 pokazały, że struktura minerału jest w dużym stopniu zniszczona przez promieniowanie uranu.

Bitikleite-(SnAl) $\text{Ca}_3(\text{Sb}^{5+}\text{Sn})\text{Al}_3\text{O}_{12}$ i Bitikleite-(ZrFe) $\text{Ca}_3(\text{Sb}^{5+}\text{Zr})\text{Fe}^{3+}_3\text{O}_{12}$ [7]



Fot. 6. Kryształy bitikleitu-(SnAl) i ich widmo ramanowskie.

Dwa nowe antymonowe granaty zostały znalezione także w kalderze Górny Czegem na Północnym Kaukazie. Nazwa pochodzi od dawnej twierdzy Bitikle położonej na lewym brzegu rzeki Żyłgy. Bitikleit-(SnAl) został odkryty w warstwie o grubości 20-30 cm zawierającej kspidyn $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F};\text{OH})_2$ i fluoryt CaF_2 . Monokryształy o rozmiarach ok. 50 mikrometrów ograniczone są ścianami {211}. Mają kolor jasnożółty lub są bezbarwne i posiadają silny szklisty połysk. Rysa ma kolor biały.

Kryształy są optycznie izotropowe o wysokim współczynniku załamania światła $n = 1,851$. Wyliczona gęstość minerału wynosi $4,505 \text{ g/cm}^3$. Kryształy Bitikleitu-(ZrFe) są koloru jasnobrązowego lub żółtego z silnym szklistym połyskiem. Osiągają rozmiar 10 mikrometrów i są ograniczone ścianami {110}. Występują wśród takich samych minerałów jak Bitikleit-(SnAl). Bitikleit-(ZrFe) jest także optycznie izotropowy o współczynniku załamania światła $n \approx 1,9$. Wyliczona gęstość minerału wynosi $4,470 \text{ g/cm}^3$. Oba granaty należą do układu regularnego, a ich parametry sieciowe wynoszą $a = 12,5240 \text{ \AA}$ /Bitikleit-(SnAl)/ i $12,49 \text{ \AA}$ / Bitikleit-(ZrFe)/.

Eringait (Eringait) $\text{Ca}_3\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_3$ [8]

Eringait również należy do grupy granatów, ale został znaleziony nad rzeką Wiluj, dopływem Leny w Republice Sacha (Jakucja). Nazwa Eringait pochodzi od rzeki Eringa, która wpada do rzeki Wiluj. W pobliżu ujścia Eringi do Wiluja, w metamorficznych skałach zwanych rodingitem znaleziono ten nowy minerał w formie stref wzrostu o rozmiarach do 10 mikrometrów w kryształach granatów. Rejon ten jest bardzo interesujący geologicznie, gdyż są tam olbrzymie, bo liczące ponad 200 m, ksenolity zbudowane ze skał osadowych sprzed ok. 450 mln lat oraz liczące sobie 250 mln lat intruzje dolerytowe przecinające skały gabro. Są one związane z tzw. Syberyjskimi Trapami, gigantycznymi wylewami lawy, które były przyczyną wymarcia ok. 90% gatunków żyjących na ziemi pod koniec epoki paleozoicznej.

Analizując dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane dla monokryształów, wyliczono parametr sieciowy $a = 12,255 \text{ \AA}$. Najsilniejsze linie w widmie ramanowskim są w przedziale $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ i są także charakterystyczne dla syntetycznego $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

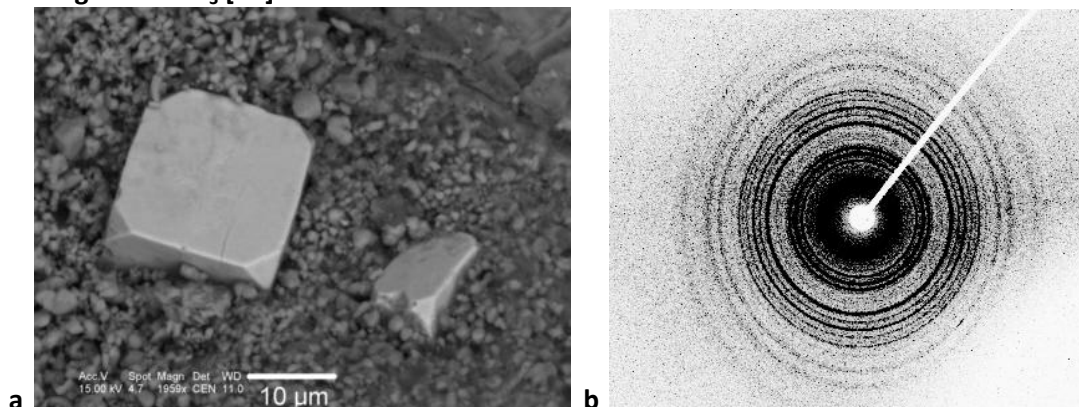
Czegemite $\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$ i Kumtyubeite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ minerały z grupy humitu [9], [10]

W wulkanicznej kalderze Górny Czegem w Północnym Kaukazie zostały odkryte dwa nowe krzemiany z grupy humitu o ogólnym wzorze $n\text{A}_2\text{SiO}_4 \times \text{A}(\text{F},\text{OH})_2$, gdzie A jest dwuwartościowym jonem Mg, Fe, Mn, Zn, Ca, ..., a n przybiera wartości 1, 2, 3, 4.

Czegemit występuje w postaci ziaren o rozmiarach do 5 mm o różowym zabarwieniu i białym zabarwieniu rysy. Twardość w skali Mosh'a jest od 5,5 do 6, a gęstość zmierzona wynosi $2,86 \text{ g/cm}^3$. Czegemit krystalizuje w układzie rombowym o grupie przestrzennej Pbnm, a w komórkę elementarną tworzą 4 cząsteczki. Dokładne pomiary czegemitu z użyciem dyfrakcji promieni rentgenowskich pokazały, że otrzymane parametry sieciowe różnią się nieznacznie, co można tłumaczyć niewielkimi różnicami składu chemicznego różnych próbek. Z badań sproszkowanego minerału wyliczono parametry $a = 5,071 \text{ \AA}$, $b = 11,388 \text{ \AA}$, $c = 23,579 \text{ \AA}$, natomiast badania monokryształu pokazały, że $a = 5,0696 \text{ \AA}$, $b = 11,3955 \text{ \AA}$, $c = 23,5571 \text{ \AA}$. Pomiary innej sproszkowanej próbki czegemitu dały nieco inny rezultat: $a = 5,0697 \text{ \AA}$, $b = 11,3975 \text{ \AA}$, $c = 23,531 \text{ \AA}$. Nazwa minerału pochodzi od rzeki Czegem. Mineral został zdeponowany w Mineralogicznym Muzeum Fersmana w Moskwie i Muzeum Historii Naturalnej w szwajcarskim Bernie.

Kumtyubeit jest fluorowym analogiem innego minerału reinhardbraunsitu $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH}_{1,3}\text{F}_{0,7})$. Krystalizuje w układzie jednoskośnym o grupie przestrzennej $\text{P2}_1/\text{a}$. Dwie cząsteczki wchodzi w skład komórki elementarnej, a jej parametry wynoszą: $a = 11,44637 \text{ \AA}$, $b = 5,05135 \text{ \AA}$, $c = 8,85234 \text{ \AA}$, $\beta = 108,8625^\circ$. Mineral tworzy jasnoróżowe owalne skupienia o rozmiarach do 0,25 mm. Badając skład chemiczny minerału, oprócz podstawowych pierwiastków Ca, Si, O i F, wykryto Ti, Fe, Mg, a w niektórych próbkach także S, Cr, Mn i Cl. Kumtyubeit wykazuje zjawisko dwójtomności. Nazwa minerału pochodzi od płaskowyżu Kum-Tyube, gdzie mineral został znaleziony.

Lakargiite CaZrO_3 [11]



Fot. 7. Monokryształy lakargiitu i dwuwymiarowy dyfraktogram polikrystalicznego minerału.

Lakargiit należy do rodziny perowskitów, minerałów o ogólnym wzorze ABO_3 . Najczęściej komórki elementarne perowskitów są nieznacznie zdeformowanymi komórkami układu regularnego tak, że czasem, przy bardzo małych odchyleniach od struktury regularnej, mówimy o parametrze a komórki pseudoregularnej. Niewielkie dystorsje sprawiają, że osie komórki elementarnej wybrane zgodnie z nową symetrią dają nam komórkę elementarną innego niż regularny układu krystalograficznego. W przypadku lakargiitu będzie to komórka elementarna układu rombowego o grupie przestrzennej Pbnm i parametrach $a = 5,556 \text{ \AA}$, $b = 5,715 \text{ \AA}$ i $c = 7,960 \text{ \AA}$. Ziarna lakargiitu są podobne do sześciątów, a ich rozmiar nie przekracza 35 mikrometrów. Agregaty lakargiitu mają rozmiar do 0,2 mm.

Nazwa minerału pochodzi od góry Lakargi na Północnym Kaukazie. Kolor minerału zależy od śladowej zawartości tytanu i zmienia się od czerwono-brązowego do jasnożółtego, a rysa jest biała. Lakargiit ma dużą twardość, bo aż 8-9 w skali Mosh'a. Kryształy odznaczają się dobrą łupliwością wzdłuż płaszczyzn $\{110\}$ i $\{001\}$. Wyliczona gęstość lakargiitu wynosi $4,587 \text{ g/cm}^3$. Kryształy lakargiitu są

dwójłomne, optycznie dodatnie. Znalezienie kryształów lakargiitu pozwoliło określić warunki – temperaturę, ciśnienie dwutlenku węgla – w których formowały się skały zawierające ten minerał. Lakargiit jest też interesującym minerałem z tego powodu, że mimo stosunkowo dużej zawartości uranu oraz toru i długiego działania tych radioaktywnych minerałów (2,5 – 2,8 mln lat), struktura lakargiitu pozostała niezmienną, czyli jest odporna na promieniowanie jonizujące. Ta własność może być wykorzystana przy magazynowaniu odpadów radioaktywnych.

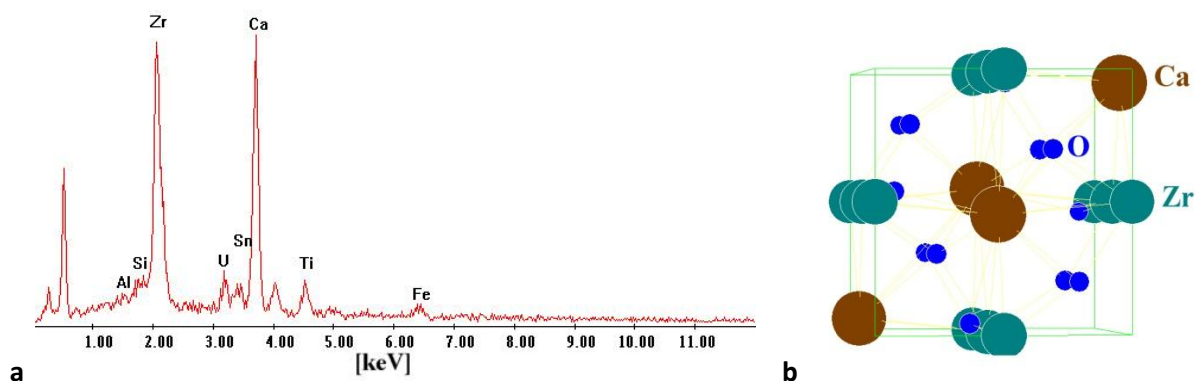


Fig. 8. Widmo WDS (spektrometria dyspersji fali) lakargiitu i położenie atomów w komórce elementarnej.

Megawite CaSnO_3 [12]

Megawit ma strukturę typu perowskitu należącą do układu rombowego. Jego nazwa pochodzi od nazwiska urodzonej w Północnej Irlandii Helen Dick McGaw (Helen Megaw, 1907-2002), która przez wiele lat zajmowała się krytalografią perowskitów. Minerał został odkryty w rejonie kaldery Górny Czegem w Północnym Kaukazie.

Dovyrenite $\text{Ca}_6\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$ [13]

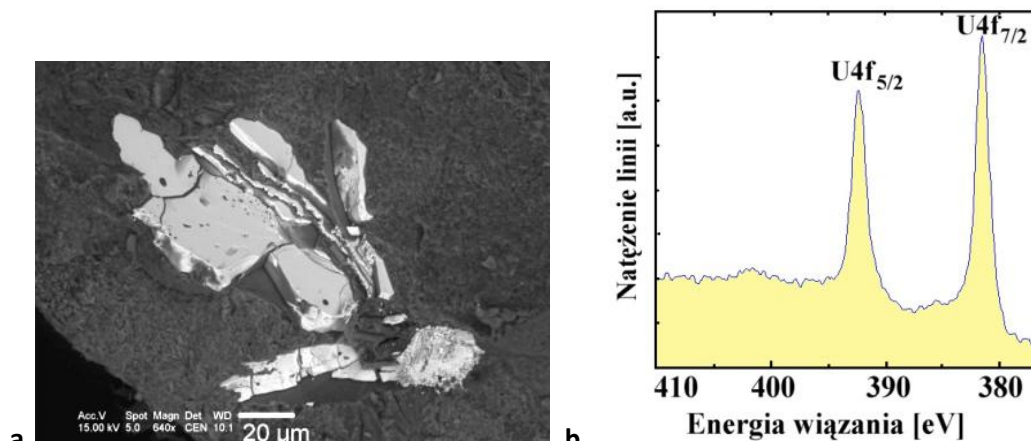
Dowyrenit występuje w przeobrażonych ksenolitach węglanowych w skałach subwulkanicznych w Masywie Dowyreńskim (Buriata, Północne Przybajkalie). Dowyrenit należy do układu rombowego (grupa przestrzenna Pnm) o parametrach komórki elementarnej: $a = 5,666 \text{ \AA}$, $b = 18,844 \text{ \AA}$, $c = 3,728 \text{ \AA}$, przy czym jego strukturę zaliczamy do struktur modulowanych. Na jedną komórkę elementarną przypada jedna cząsteczka. Minerał krystalizuje w postaci graniastostupów spłaszczonych wzdłuż kierunku [100] i wydłużonych w kierunku [001]. Kryształy są bezbarwne, a twardość minerału w skali Mosha jest między 3 i 4. Wyliczona gęstość dowyrenitu jest $3,034 \text{ g/cm}^3$. Oprócz Ca, Zr, Si oraz O, stosując mikroanalizę, znaleziono jeszcze Ti, Hf, Y, Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Nb, V i H_2O .

Pertsevite-(OH) $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})$ [14]

Percewit-(OH) został znaleziony ok. 250 – 300 km na wschód od Wierchojańska (Rosja), gdzie znajduje się biegun zimna – w 1892 r. zanotowano tu temperaturę $-67,8^\circ\text{C}$. Percewit-(OH) jest bezbarwnym minerałem, zostawiającym białą rysę, o gęstości $3,087 \text{ g/cm}^3$. Twardość w skali Mosha zawiera się między 5,5 a 5,6. Przetłamana powierzchnia przypomina muszlę. W widmie ramanowskim zaobserwowano szerokie absorpcyjne linie grupy OH pomiędzy 3700 i 3500 cm^{-1} . Minerał, którego ziarna osiągają rozmiar 1 mm, wykazuje dwójłomność optyczną. Z badań wynika, że niewielkie ilości żelaza i manganu zajmują pozycję atomów magnezu. Stwierdzono także obecność grupy SiO_4 i fluoru. Kryształy percewitu-(OH) mają strukturę rombową i grupę przestrzenną Pnma. W komórce elementarnej o parametrach $a = 20,499 \text{ \AA}$, $b = 11,900 \text{ \AA}$ i $c = 4,589 \text{ \AA}$ znajduje się 16 cząsteczek tego związku. Nazwa minerału pochodzi od wybitnego petrologa profesora Nikołaja Percewa. Dla

odróżnienia, dotychczasowy minerał percewit bogaty w fluor otrzymał nową nazwę percewit-(F). Minerale ten krystalizuje także w układzie rombowym, ale w innej grupie przestrzennej $Pna2_1$.

Vorlanite (CaU^{6+})O₄ [15]



Fot. 9. Skupienie kryształów worlanitu i widmo XPS (spektroskopia elektronów wzbudzanych promieniami rentgenowskimi) pokazujące linie 4f sześciowartościowego uranu.

Worlanit jest bardzo ciekawym minerałem o strukturze regularnej, gdyż dotychczas znano jego romboedryczną fazę pod nazwą uraninitu. Analiza metodą XPS pokazała, że w tym nowym mineralu jest wyłącznie sześciowartościowy uran. Minerale ten znaleziono w rejonie kaldery Czegem w Północnym Kaukazie, gdzie również znajduje się góra Worłan. Minerale ma dużą gęstość równą 7,29 g/cm³ i twardość 4 -5 w skali Mosh'a. W komórce elementarnej należącej do układu regularnego o grupie przestrzennej $Fm\bar{3}m$ mieszczą się dwie cząsteczki, a jej parametr sieciowy $a = 5,813 \text{ \AA}$. Największe kryształy osiągały rozmiar 0,3 mm. Są one czarne, podczas, gdy bardzo cienkie płytki tego mineralu oraz sproszkowany kryształ mają kolor ciemnoczerwony.

Co dalej?

Obecnie znamy około 4600 mineralów, przy czym za rzadkie lub bardzo rzadkie uważa się ok. 4400 mineralów. Nowe minerały odślaniają bogactwo naturalnych procesów, które doprowadziły do powstania tych niezwykłych związków chemicznych. Poszukiwania nowych mineralów doprowadziły do znalezienia w 1969 roku na Księżycu mineralu $(Mg,Fe^{2+})Ti_2O_5$, który nie występuje na naszej planecie. Na cześć astronautów Apollo 11, którzy przywieźli księżycowe skały, mineral ten nazwano armalcolite od nazwisk **Armstronga**, **Aldrina** i **Collinsa**. Obecnie znamy już 50 mineralów nie występujących na Ziemi.

Spolszczone nazwy nowych mineralów:

Dovyrenite – dowyrenit, eringaite – eringait, toturite – toturit, elbrusite-(Zr) – elbrusit-(Zr), bitikleite-(SnAl) – bitikleit-(SnAl), bitikleite-(ZrFe) – bitikleit-(ZrFe), chegemite – czegemit, kumtyubeite – kumtyubeit, lakargiite – lakargiit, megawite – megawit, pertsevite-(OH) – percewit-OH, vorlanite – worlanit.

Dr Antoni Winiarski, Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego, Uniwersytet Śląski

Fotografie: Fot. 1, 2, 3, 4, 5, 7b, 8b, 9b – Antoni Winiarski, Fot. 6, 7a, 8a, 9a – Evgeny Galuskin.



Literatura

- [1] Nickel E. H. The definition of mineral. *The Canadian Mineralogist*. 1995, 33, 689-690.
- [2] Nickel E. H., Grice J. D. The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: Procedure and guidelines on mineral nomenclature, 1998. *The Canadian Mineralogist*. 1998, 36, x-xx.
- [3] Nickel E.H. Solid solutions in mineral nomenclature. *The Canadian Mineralogist*. 1992, 30, 231-234.
- [4] Hey M. H., Gottardi G. On the use of names, prefixes and suffixes, and adjectival modifiers in the mineralogical nomenclature. *The Canadian Mineralogist* 18 (1980) 261-262
- [5] Galuskina I. O. i wsp. Toturite $\text{Ca}_3\text{Sn}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$ - a new mineral species of the garnet group. *American Mineralogist*. 2010, 95, 1305-1311.
- [6] Galuskina I. O. i wsp. Elbrusite-(Zr) - a new uranian garnet from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *American Mineralogist*. 2010, 95, 1172-1181.
- [7] Galuskina I. O. i wsp. Bitikleite-(SnAl) and bitikleite-(ZrFe): New garnets from xenoliths of the Upper Chegem volcanic structure, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *American Mineralogist*. 2010, 95, 959-967.
- [8] Galuskina I. O. i wsp. *Eringaite*, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_3$, a new mineral of the garnet group. *Mineralogical Magazine*. 2010, 74, 365-373.
- [9] Galuskin E. V. i wsp. *Chegemite* $\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$ – a new humite-group calcium mineral from the Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, *Russia*. *European Journal of Mineralogy* 2009, 21,1045-1059.
- [10] Galuskina I. O. i wsp. *Kumtyubeite* $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ —A new calcium mineral of the humite group from Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, *Russia*. *American Mineralogist* 2009, 94, 1361-1370.
- [11] Galuskin E. i wsp. Lakargiite CaZrO_3 : A new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia. *American Mineralogist* 2008, 93, 1903-1910.
- [12] Gałuskin E. V. Megawite CaSnO_3 - a new mineral of the perovskite group. 20th General Meeting of IMA (IMA2010) August 21 – 27, 2010, 2010-GM71, 2NC09.
- [13] Galuskin E. V. i wsp. Dovyrenite $\text{Ca}_6\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$ - a new mineral from skarned carbonate xenoliths in basic-ultrabasic rocks of the Ioko-Dovyren Massif, Northern Baikal Region, Russia. *Mineralogia Polonica* 2007, 38, 15-27.
- [14] Galuskina I. O. i wsp. Pertsevite-(OH), a new mineral in the pertsevite series, $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_{1-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{F},\text{OH})_{1-x}$ ($x < 0.5$), from the Snezhnoye deposit in Sakha-Yakutia Republic, Russia. *American Mineralogist* 2010, 95,953-958.
- [15] Galuskin E. V. i wsp. Vorlanite $(\text{CaU}_6^+)\text{O}_4$ - A new mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *American Mineralogist* 2011, 96, 188-196.