
**НОВЫЕ
МИНЕРАЛЫ**

**ПОБЕДИТЕЛИ В НОМИНАЦИИ “МИНЕРАЛ ГОДА” (2014–2021 гг.):
ВКЛАД В МИНЕРАЛОГИЧЕСКУЮ КРИСТАЛЛОГРАФИЮ**

© 2023 г. Почетный член Д. Ю. Пущаровский*

*Московский государственный университет, геологический факультет,
Воробьевы Горы, Москва, 119991 Россия*

*e-mail: dmitp01@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Рассмотрены главные особенности минералов, открытых в период 2014–2021 гг. и ставших победителями конкурса “Минерал года”, учрежденного MMA в 2014 г. В посвященных им публикациях детально описаны усложняющие реальную структуру явления (мереланиит), проанализировано необычное сочетание химических элементов (сиборгит), выявлены фрагменты, ранее установленные лишь в синтетических неорганических кристаллах (офирит, чанабаяйт, боярит). Особое внимание обращено на индикаторную роль этих минералов при воссоздании физико-химических условий, сопутствующих их кристаллизации, а также на их позицию в соответствующих трансформационно-генетических рядах. Для нового W-минерала тюита предложенная модель образования подтверждена экспериментально.

Ключевые слова: новый минерал, кристаллическая структура, структуры Кеггина, триазолатный анион, пористые каркасы, уранил-сульфатные кластеры

DOI: 10.31857/S0869605523030061, **EDN:** XGXLHR

ВВЕДЕНИЕ

Международная минералогическая ассоциация (MMA), учрежденная в 1958 г., – крупнейшая организация, способствующая развитию минералогии. В нее входят 39 минералогических обществ и групп из стран, расположенных на всех континентах. MMA – член Международного союза геологических наук (IUGS), тесно связана с Международным союзом кристаллографов (IUCr), участник ряда многолетних программ и проектов, поддержанных ЮНЕСКО.

Предыдущий 2022-й год был объявлен MMA всемирным годом минералогии, подчеркивая ее значение в повседневной жизни людей на планете. Безусловно, минералогия – одна из наиболее древних областей знаний, но она по-прежнему продолжает играть ключевую роль в развитии представлений о строении вещества, тем самым способствуя прогрессу многих наук и технологий.

Объявление года минералогии совпало с двухсотлетием кончины одного из основоположников современной минералогии и кристаллографии Рене Жюста Гаюи. В 1822 г. были опубликованы две его важнейшие работы – “Трактат о минералогии” и “Трактат о кристаллографии”. Случайно разбив кристалл кальцита, Гаюи открыл, что его фрагменты обладали совершенно одинаковой формой, и это наблюдение позволило ему обосновать главное положение его теории строения кристаллов. В 1802 г. по указу Наполеона Р.-Ж. Гаюи возглавил кафедру минералогии в Музее естественной истории в

Париже. Именно Гаюи впервые предложил характеризовать грани кристалла отрезками, отсекаемыми ими на координатных осях, и показал, что отношения этих отрезков равны отношению целых небольших чисел (закон целочисленных индексов граней).

В 2014 г. MMA учредило новую номинацию под названием “Минерал года”. Это звание присваивается комиссией по новым минералам, их названиям и классификации (Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC)) за вдохновляющее на новые поиски открытие, свидетельствующее о неутомимом и упорно проведенном исследовании. Эта комиссия ежегодно утверждает свыше 100 новых минералов из гораздо большего числа поступающих со всех частей света заявок, а общее число известных по данным на март 2023 г. минеральных видов достигло 5914 (Updated list..., 2023). Выбор победителя – всегда непростая задача, решение которой предполагает серьезную работу экспертного совета CNMNC, заслуживающего глубокую благодарность минералогического сообщества.

Открываемые новые минералы, как правило, представляют собой экзотические соединения, а их структуры расширяют научные представления о формах концентрации химических элементов в природе. Неслучайно, что Периодический закон появился в результате изучения Д.И. Менделеевым состава и химии минералов. В образовании минералов принимают участие 72 из 118 известных химических элементов. По данным В.Г. Кривовичева и М.В. Чарыковой (2015) по числу минеральных видов (указаны в скобках) лидируют следующие элементы: кислород (4041), водород (2755), кремний (1448), кальций (1139), сера (1025), алюминий (960), железо (917), натрий (914), медь (616), фосфор (580), мышьяк (575) и магний (550) (Кривовичев, Чарыкова, 2015).

Открываемые в настоящее время минералы образуют микрозерна, в отличие от основных породообразующих минералов с широкими областями устойчивости. Вместе с тем, именно они нередко оказываются индикаторами особых условий порождающих их минералообразующих систем. Согласно работе (Biagioni et al., 2022), чтобы получить вполне убедительные представления о большинстве геологических явлений, проходящих на нашей планете, достаточно охарактеризовать около десяти–двадцати минералов. Однако именно редкие минералы помогают полнее воссоздать всесторонний сценарий динамических процессов на Земле. Другими словами, на основе хорошо известных породообразующих минералов можно разработать, безусловно, правильную, но недостаточно исчерпывающую модель их генезиса. Например, распространенный сульфид пирит формируется в условиях наибольшего в сравнении с другими минералами числа минералообразующих сред и, соответственно, он вряд ли поможет в оценке физико-химических условий кристаллизации вмещающих его пород. Наоборот, редкие минералы проливают свет на многие особенности геологических процессов, позволяя лучше понять и расширить представления об их проявлении и природе, а также и о том, откуда взялась жизнь. Поэтому, исследователи в ряде стран охотятся за находками новых и редких минералов и, как отмечал вице-президент MMA академик Н.П. Юшкин (1936–2012): “Наиболее информативным показателем развития минералогии является число известных ей минеральных видов” (Юшкин, 1999). Таким образом, каждое открытие нового минерала воспринимается минералогическим сообществом как важное событие.

На геологическом факультете МГУ все последние десятилетия ведется активная работа, результатом которой является открытие и характеристика условий образования, свойств и структуры новых и редких минералов. Их число в настоящее время превысило 250, а полученные результаты все чаще упоминаются в ежегодных отчетах Президента РАН. Соответственно, минералы, которые выделены в качестве минералов года, вызывают особый интерес. Их обзору посвящена эта статья.

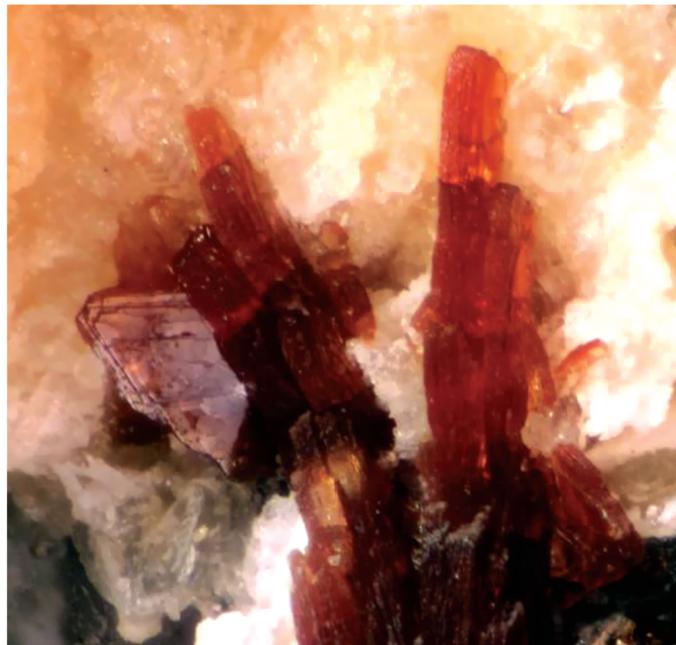


Рис. 1. Кристаллы офириита. Поле зрения 1.4 мм (Kampf et al., 2014).

Fig. 1. Crystals of ophirite. Field of view 1.4 mm (Kampf et al., 2014).

МИНЕРАЛЫ ГОДА В ПЕРИОД С 2014 ПО 2021 гг.

Офирит – минерал 2014 г.

Впервые звание минерала года в 2014 г. было присвоено офириту $\text{Ca}_2\text{Mg}_4[\text{Zn}_2\text{Mn}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fe}^{3+}\text{W}_9\text{O}_{34})_2]\cdot46\text{H}_2\text{O}$, найденному в шахте округа Офир, штат Юта, США и описанному группой минералогов во главе с А.Р. Кампфом из музея Естественной истории Лос Анжелеса. Офирит образует оранжево-коричневые таблитчатые кристаллы до 1 мм длиной (рис. 1) (Kampf et al., 2014).

Офирит – первый минерал, содержащий вакантно-дефектные анионные октаэдрические комплексы, близкие к установленным в структурах Кеггина. Это послужило главным основанием для присуждения ему звания Минерал года. Общая формула анионов Кеггина $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, где гетероатомы X – P, Si или B, а M – чаще всего атомы молибдена и вольфрама. В структурах Кеггина подобные комплексы образованы 12 октаэдрами, а в офиrite – девятью (рис. 2). С уменьшенным количеством октаэдров связано название вакантно-дефектных комплексов офириита.

Структуры Кеггина – наиболее стабильные формы полиоксометаллатов, применяемых в качестве катализаторов в ряде химических процессов, и самые известные структурные формы гетерополикислот. Недавно проведенный анализ строения полиоксометаллатных комплексов в 42 минералах выявил 15 различных типов характерных для них наноразмерных кластеров (Krivovichev, 2020). Как правило, минералы этого класса обладают сложными структурами. Согласно (Krivovichev, 2020), эвингит $\text{Mg}_8\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_{30}\text{O}_4(\text{OH})_{12}\cdot138\text{H}_2\text{O}$ и моррисонит $\text{Ca}_{11}(\text{As}^{3+}\text{V}_2^{4+}\text{V}_{10}^{5+}\text{As}_6^{5+}\text{O}_{51})_2\cdot78\text{H}_2\text{O}$ среди всех минералов обладают самыми сложными структурами. Их изучение стало возможно на основе применения современных аппаратурных методов и новых про-

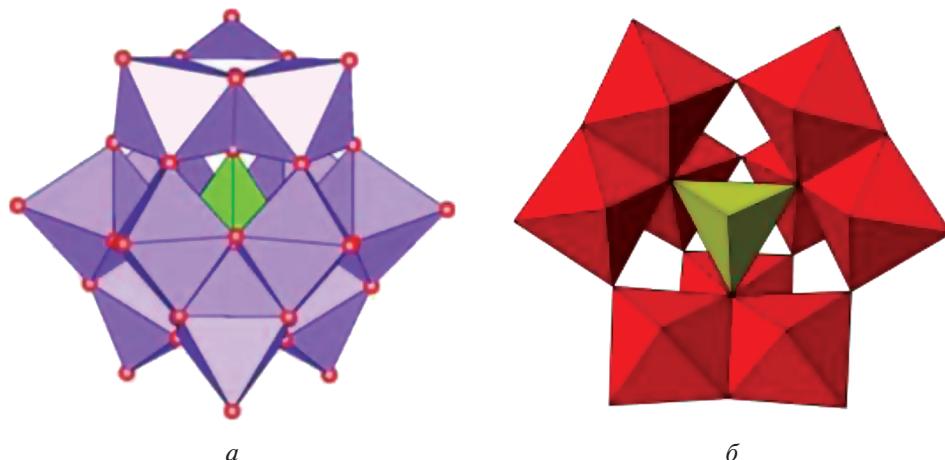


Рис. 2. Полианион $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ из 12 М-октаэдров в структурах Кеггина. В центре – гетероатом X в тетраэдрической координации (а). Полианион $[4]\text{Fe}^{3+}[6]\text{W}_9^{6+}\text{O}_{34}$ из девяти WO_6 октаэдров в структуре офириита (Kampf et al., 2014). Желтым цветом выделен FeO_4 тетраэдр (б).

Fig. 2. The polyanion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ formed by 12 M-octahedra in Keggin structures. Heteroatom X in the tetrahedral coordination is located in its centre (a). The polyanion $[4]\text{Fe}^{3+}[6]\text{W}_9^{6+}\text{O}_{34}$ formed by nine WO_6 octahedra in ophirite structure (Kampf et al., 2014). Yellow is FeO_4 tetrahedron (б).

граммных комплексов. Поэтому более 80% соответствующих минеральных видов были исследованы в течение двух последних десятилетий.

Структура офириита представлена на рис. 3. Она состоит из октаэдрического слоя $[\text{Zn}_2\text{Mn}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2]$, зажатого между двумя анионами Кеггина из девяти WO_6 октаэдров, и расположенного в центре поливольфрамового кластера FeO_4 тетраэдра. Формула этого анионного комплекса – $\{[6]\text{Zn}_2^{[6]}\text{Mn}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2([4]\text{Fe}^{3+}[6]\text{W}_9^{6+}\text{O}_{34})_2\}^{12-}$. Баланс зарядов в структуре офириита достигается внедрением в структурные полости Mg- и Ca-октаэдров и молекул воды $\{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_4[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}^{12+}$.

Офириит был найден в подземной шахтной выработке около кальцитовой пещеры, известной присутствием микрокристаллов шеелита. В отличие от других шахт данного округа с преобладанием оксидов в этой шахте установлены преимущественно сульфидные минералы. Источником офириита явился прожилок 6 см шириной и 1 м длиной, окруженный узкой зоной, которая содержит широкий набор минералов с преобладанием ряда сульфидов, апатита и более редкого флюорита. Преобразование сульфидов в окислительном процессе происходит на поздней стадии минералообразования. Подтверждением этого служат результаты спектроскопического исследования, установившего, что все катионы в офириите находятся в высоко окисленном состоянии: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Sb^{5+} и W^{6+} . Нахodka офириита указывает на природные условия, в которых возможно формирование анионов Кеггина, подтверждая, что другие представители этого класса минералов могут быть открыты и в дальнейшем.

Чанабаяит – минерал 2015 г.

Следующим номинантом конкурса “Минерал года” стал чанабаяит, $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{NH}_3,\text{Cl},\text{H}_2\text{O})_4$, открытый группой российских исследователей во главе

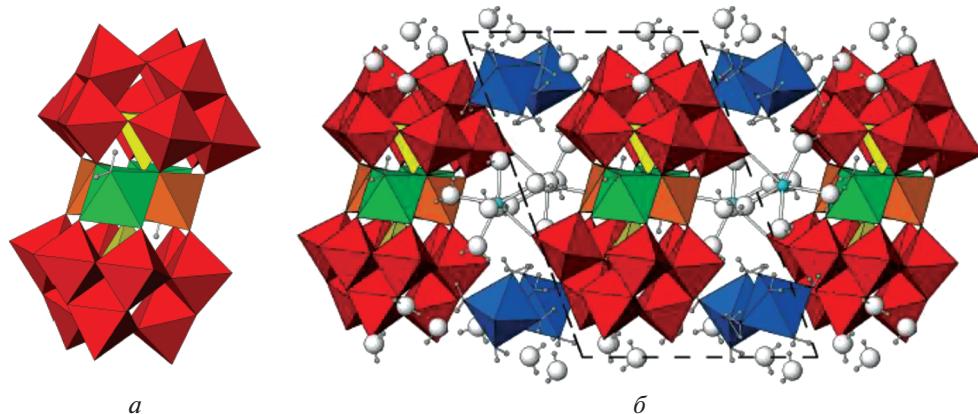


Рис. 3. Основная структурная группировка о phирита $\{Zn_2Mn_2^{3+}(H_2O)_2[^4]Fe^{3+}[^6]W_9^{6+}O_{34}\}_2\}^{12-}$ (а). Она образована двумя вакантно-дефектными анионами Кеггина, между которыми расположены прослои из четырех октаэдров. Красным цветом выделены WO_6 октаэдры, коричневым и зеленым – $Mn^{3+}O_6$ и $ZnO_5(H_2O)$ октаэдры, соответственно. В центре полианиона из WO_6 октаэдров можно заметить выделенный желтым цветом FeO_4 тетраэдр (а). Проекция структуры вдоль [100] (б). Расположенные в полостях $Mg(H_2O)_6$ октаэдры выделены синим цветом, в Са-полиэдрах $[Ca(H_2O)_6O]$ атомы Са – зеленые кружки, а молекулы воды – крупные шары. Кроме них показаны не участвующие в полиэдрах молекулы воды (Kampf et al., 2014).

Fig. 3. The basic structural unit $\{Zn_2Mn_2^{3+}(H_2O)_2[^4]Fe^{3+}[^6]W_9^{6+}O_{34}\}_2\}^{12-}$ in ophirite (а). It is formed of two trilacunary Keggin units sandwiching the octahedral layer of four octahedra. Red polyhedra are WO_6 octahedra, brown and green – $Mn^{3+}O_6$ and $ZnO_5(H_2O)$ – octahedra, respectively. FeO_4 tetrahedron (yellow color) is located in the centre of polyanion formed by WO_6 octahedra (а). Atomic arrangement of ophirite down [100] (б). For the interstitial unit, $Mg(H_2O)_6$ octahedra are shown in blue, and the $[Ca(H_2O)_6O]$ polyhedra are shown as ball and stick: small green circles are Ca atoms and large circles are H_2O molecules. Isolated water molecules of the interstitial unit are also shown (Kampf et al., 2014).

с Н.В. Чукановым в органических отложениях на склоне горы Пабельон де Пика около поселка Чанабая в округе Тарапака на севере Чили (Чуканов и др., 2015; Zubkova et al., 2016). Этот необычный органометаллический минерал является первым природным соединением, в структуре которого содержится 1,2,4-триазолатный анион ($N_3C_2H_2$)⁻ (рис. 4, а). Чанабаяит образует несовершенные призматические до игольчатых кристаллы размерами до $0.05 \times 0.1 \times 0.5$ мм, преимущественно собранные в группы радиальных сростаний и пучков размером до 1 мм в поперечнике (рис. 4, б).

Чанабаяит рассматривается как представитель триазолов – органических соединений класса гетероциклов. В структуре чанабаяита, как и в других соединениях этого типа, они имеют форму пятерных колец с тремя атомами азота и двумя атомами углерода. Существует два изомера триазола. Один из них – 1,2,3-триазол, в котором три атома азота в пятерном кольце не разделены атомами углерода, и второй – 1,2,4-триазол, в кольцах которого два атома азота отделены от третьего атомом углерода (рис. 5). Соответственно, триазолатные анионы чанабаяита относятся ко второму типу изомеров триазола.

В структуре чанабаяита (рис. 6, а) выделяются колонки, параллельные [010], из связанных по вершинам $Cu(1)$ -октаэдров. Их контакт с одиночными $Cu(2)$ -октаэдрами осуществляют триазолатные анионы, которые связаны между собой вдоль b -оси водородными связями (рис. 6, б).

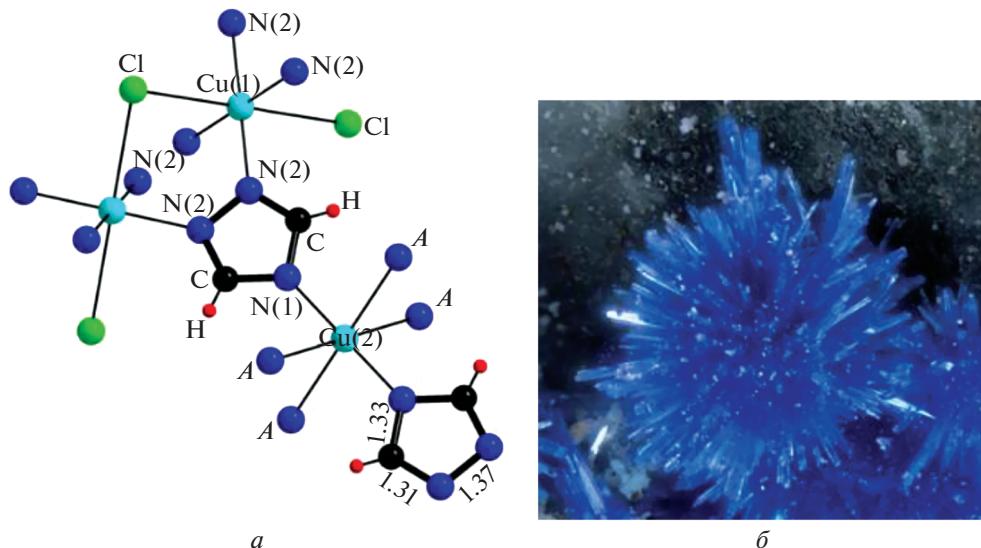


Рис. 4. Основной фрагмент структуры чанабаяита, объясняющий связь между полиэдрами Cu^{2+} катионов. A -позиции заняты замещающими друг друга различными компонентами [$A = (\text{NH}_3)_{0.50}(\text{H}_2\text{O})_{0.125}(\text{OH})_{0.075}\text{Cl}_{0.175}$] (а) (Чуканов и др., 2015). Кристаллы чанабаяита темно-синего цвета (б).

Fig. 4. The basic fragment of chanabayite structure illustrating the coordination framework of Cu^{2+} ions; A site is occupied with different components statistically replacing each other [$A = (\text{NH}_3)_{0.50}(\text{H}_2\text{O})_{0.125}(\text{OH})_{0.075}\text{Cl}_{0.175}$] (a) (Chukanov et al., 2015). Deep-blue crystals of chanabayite (b).



Рис. 5. Изомеры триазолов. Слева – 1,2,3-триазол; справа – 1,2,4-триазол.

Fig. 5. Isomers of triazoles. Left – 1,2,3-triazole; right – 1,2,4-triazole.

Чанабаяит рассматривается как мост между геосферой и биосферой, поскольку он образуется на контакте отложений гуano, являющихся источником углерода и азота, и содержащего халькопирит габбро, с которым связано присутствие в его составе меди. Вместе с чанабаяитом было описано несколько азот-содержащих органических минералов. Среди них химически и структурно ему наиболее близок открытый двумя годами позже триазолит $\text{NaCu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В его структуре также содержатся цепочка [010] из связанных по вершинам Cu -октаэдров CuN_4Cl_2 , которые через 1,2,4-триазолатные анионы соединены с изолированными Cu -октаэдрами такого же состава. В отличие от чанабаяита в триазолите параллельно цепочкам из октаэдров CuN_4Cl_2 вытянуты колонки из связанных по ребрам октаэдров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ (рис. 7). При этом чанабаяит оказывается продуктом замещения триазолита в результате выщелачивания Na , а также частичной потери Cl и обезвоживания (Чуканов и др., 2015; Zubkova et al., 2016; Chukanov et al., 2018).

Таким образом, минералы, удостоенные звания минералов года в 2014–2015 гг., привлекли внимание в первую очередь благодаря присутствию в их структурах атомных группировок, ранее установленных исключительно в синтетических соединениях.

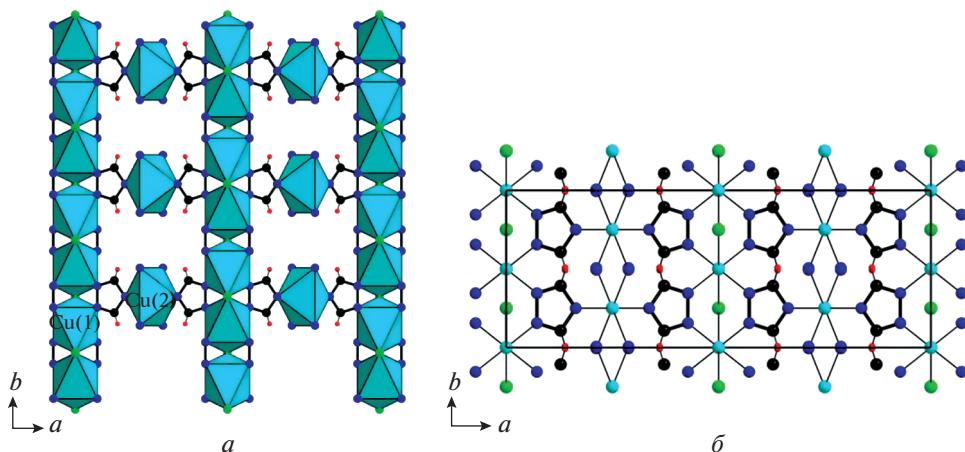


Рис. 6. Структура чанабаяита в проекции вдоль [001]: *а* – связанные по вершинам октаэдры Cu(1) через триазолатные анионы объединяются с октаэдрами Cu(2); *б* – та же проекция с выделенными атомными позициями. Голубые шары – атомы Cu, зеленые – атомы Cl, синие – атомы N, черные – атомы C, красные – положения протонов.

Fig. 6. Crystal structure of chanabayite projected onto (*a*) *ab* plane: *a* – the 1,2,4-triazolate anions connect the Cu(1) octahedra with shared vertices with Cu(2) octahedra; the atomic sites in the same projection (*б*). Light blue balls – Cu atoms, green – Cl atoms, deep blue – N atoms, black – C atoms, red – H atoms.

Мереланиит – минерал 2016 г.

В 2016 г. минералом года был признан мереланиит, $\text{Mo}_4\text{Pb}_4\text{VSbS}_{15}$, найденный в танзанитовой шахте рудника Мерелани на северо-востоке Танзании (Jaszczak et al., 2016). Танзанит – драгоценный камень, сине-фиолетовая V-содержащая разновидность цоизита (рис. 8), одного из членов группы эпидота. В исследовании мереланиита участвовал международный коллектив минералогов из США, Великобритании и Италии во главе с Дж. Ящаком из Мичиганского технологического университета. Минерал сформировался в рудах, богатых ванадием, под воздействием температуры около 1000 °C и давления 1–1.2 ГПа. Он представляет собой тонкие черные иглы, растущие на других минералах. Характерная особенность, по которой исследователи опознали минерал как ранее неизвестный, – “сульфидные усы”, темно-серые нитевидные кристаллы длиной до нескольких миллиметров (рис. 9).

Структура состоит из псевдо-гексагональных (*H*) подобных молибдениту MoS_2 слоистых блоков, чередующихся вдоль оси [001] с псевдо-тетрагональными (*Q*) сходными с галенитом PbS слоистыми пакетами (рис. 10). По дифракционным снимкам установлено, что оба типа модулей *Q* и *H* в действительности обладают триклинической симметрией с пространственной группой *C1* или *C-1*. Подобно явлению, наблюдаемому в серпентиновых минералах, размерное несоответствие между ними сопровождается сворачиванием обоих блоков в сигарообразные трубы (рис. 11). Модули MoS_2 и PbS – основные структурные элементы мереланиита. Кроме Mo, Pb и S в его составе по данным электронно-зондового анализа участвуют небольшие количества ванадия и сурьмы. Пересчет его результатов с учетом обоснованной структурной модели позволил допустить входжение атомов Sb в Pb-октаэдры, а V – не только в них, но и в тригональные призмы с центральным атомом молибдена.

Цилиндрическая форма кристаллов мереланиита послужила основанием рассматривать его в качестве нового представителя группы цилиндрита $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$. Свое название этот минерал получил за необычную форму – в то время как многие минера-

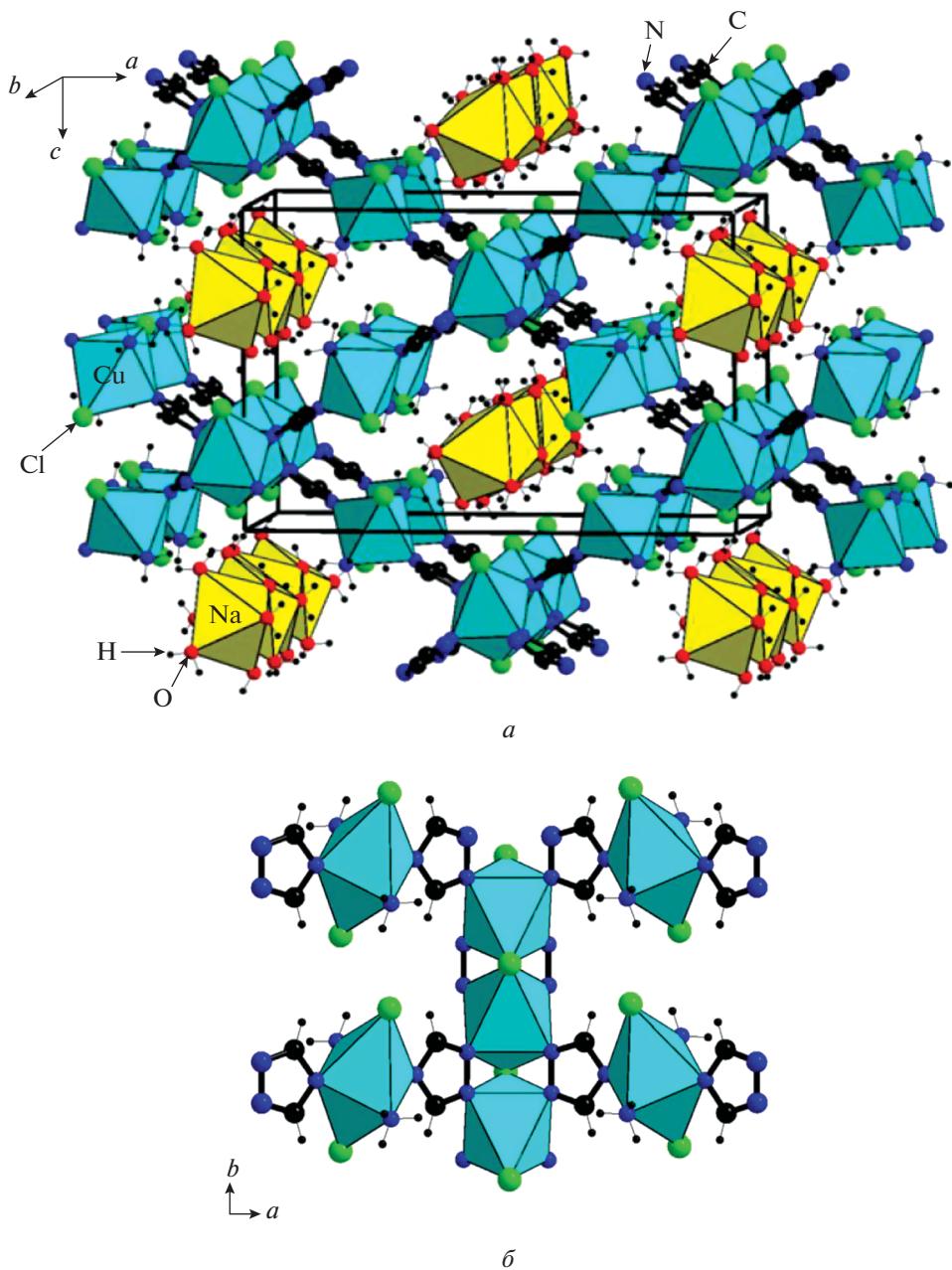


Рис. 7. Общий вид структуры триазолита (*a*). Взаимное расположение цепочек из связанных по вершинам и изолированных октаэдров CuN_4Cl_2 , объединенных 1,2,4-триазолатными анионами (*б*) (Chukanov et al., 2018).

Fig. 7. The crystal structure of triazolite (*a*). The mutual alignment of the zig-zag chain of Cu-centred octahedra and isolated Cu-centred octahedra CuN_4Cl_2 connected via 1,2,4-triazolate anions (*б*) (Chukanov et al., 2018).



Рис. 8. Кристалл танзанита из Мерелани.

Fig. 8. Crystal of tanzanite from Merelani.

лы обладают огранкой, кристаллы цилиндрита больше похожи на трубки. Помимо него в эту группу также входят абрамовит $Pb_2SnInBiS_7$ и франкеит $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$.

Среди родственных цилиндриту минералов мереланиит – первый Мо-доминантный представитель. В нем впервые описана тригонально-призматическая координация катионов в H -слоях. Примечательно и то, что его находка связана с известным месторождением, где на протяжении 50 лет ведется добыча драгоценного камня танзанита.

Роулиит – минерал 2017 г.

Роулиит, номинант 2017 г., – минерал сложного состава – $[Na(NH_4,K)_9Cl_4][V_2^{5+,4+}(P,As)O_8]_6 \cdot n[H_2O,Na,NH_4,K,Cl]$. Он был найден в подземном туннеле заброшенной шахты в Аризоне США (Kampf et al., 2017). Черные кубооктаэдрические кристаллы роулиита образуют налеты на зеленых скоплениях моттрамита $PbCuVO_4(OH)$ (рис. 12). Как и состав, структура роулиита служит иллюстрацией современных аналитических возможностей и с этим в основном связана его номинация в качестве минерала 2017 г.

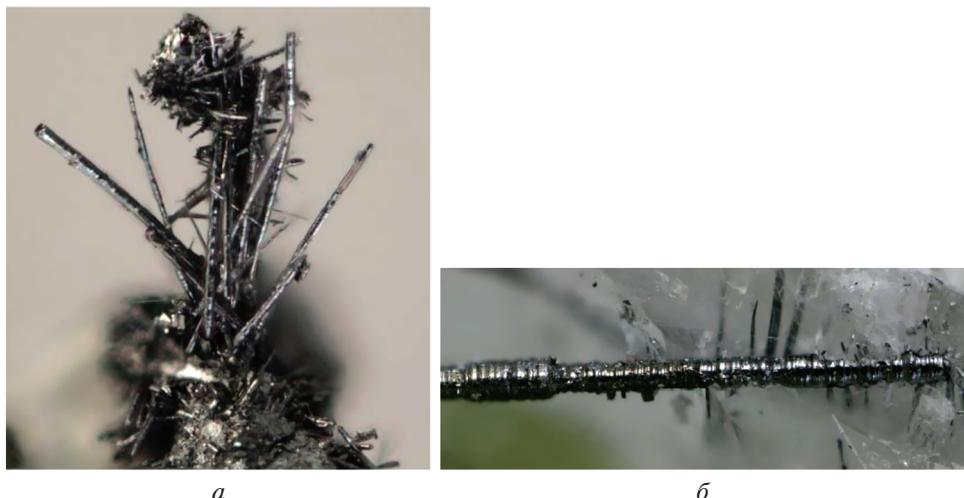


Рис. 9. Пучок нитевидных кристаллов мереланиита (*а*). 5-миллиметровая нить (“ус”) мереланиита с переменным диаметром, максимальное значение которого в наиболее широкой части – 0.18 мм (*б*) (Jaszczak et al., 2016).

Fig. 9. Optical photographs of merelaniite. The bundle of merelaniite whiskers (*a*); 2.5-mm section of a 5-mm-long merelaniite whisker (maximum diameter 0.18 mm) (*б*) (Jaszczak et al., 2016).

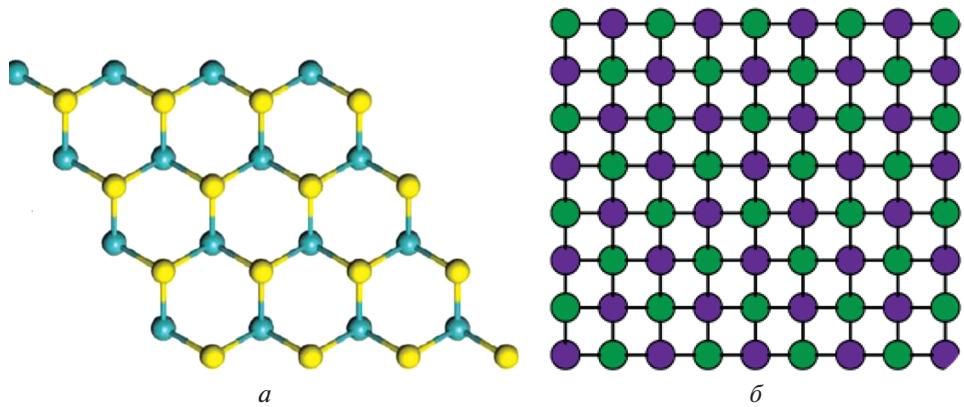


Рис. 10. Формализованные проекции (001) молибденито-подобных (*а*) и галенито-подобных (*б*) модулей (псевдо-гексагональных *H* и псевдо-тетрагональных *Q* соответственно). На рис. *а* голубые шары – атомы Mo, а желтые – атомы S. На рис. *б* фиолетовые шары – атомы Pb, а зеленые – атомы S.

Fig. 10. The formalized projections (001) MoS₂-like (*a*) and PbS-like (*b*) modules (pseudo-hexagonal *H* and pseudo-tetragonal *Q*, respectively). In fig. *a* the blue balls – Mo atoms, yellow balls – S atoms; in fig. *b* violet balls – Pb atoms, green – S atoms.

В науке о материалах под названием полиоксометалаты хорошо известны мезопористые материалы, содержащие в полостях солевые молекулы. Структуры многих из них содержат полиоксованадатные комплексы [V₄O₁₆] и [V₅O₁₇], связанные между собой катионами As⁵⁺. Вместе с тем было совсем непросто увязать с ними роулиит с приведенным выше составом. Тем не менее, оказалось, что роулиит можно описать как фосфованадат с цеолито-подобным пористым каркасом. Он образован поливана-

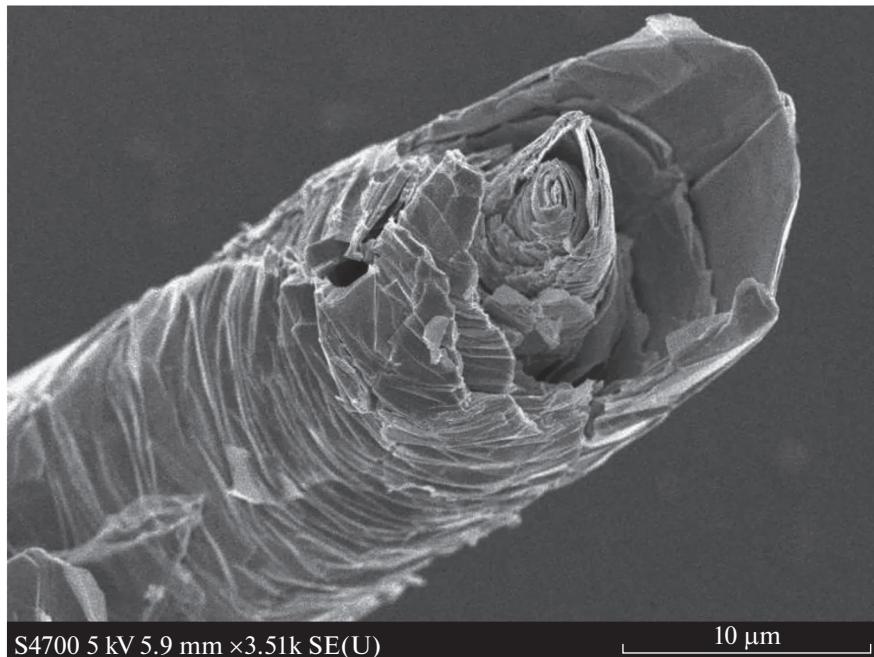


Рис. 11. Свернутые в трубки слоистые модули в структуре мереланиита. Снимок получен на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi s 4700 (Jaszczak et al., 2016).

Fig. 11. The curved lamellar (scroll) modules in merelaniite morphology (High Resolution scanning electron microscope Hitachi s 4700) (Jaszczak et al., 2016).

датными комплексами $[V_4O_{16}]^{12-}$, связь между которыми осуществляют тетраэдры $(P,As)O_4$ (рис. 13). Затравками при формировании каркаса служили упорядоченно размещенные в его каналах кластеры $[(NH_4,K)_9Cl_4]^{5+}$, образующие вложенную солевую сетку (рис. 14). Более крупные полости содержат H_2O , NH_4 , Na , K и Cl . Описанный каркас характеризуется как наименее плотный в сравнении с другими представителями минерального царства.

Роулиит рассматривается как один из примеров наиболее сложных минералогических объектов с несомненно уникальной кристаллической структурой. Его находка в парагенезисе с относительно низкотемпературными сопутствующими минералами позволяет заключить, что использование солевых затравок при синтезе материалов с пористыми каркасами возможно при температурах много ниже 600 °C.

Кармелтазит – минерал 2018 г.¹

Относительно номинанта конкурса “Минерал года” в протоколе MMA в 2018 г. сказано, что после длительных и обстоятельных обсуждений решено присвоить это звание редкому драгоценному камню. Соревновательная “гонка” была действительно

¹ Стоит отметить, что в научной литературе неоднократно высказывалось достаточно аргументированное мнение, что необычные по своему вещественному составу образования на г. Кармель, откуда в последние годы описан ряд новых минералов, утвержденных КНМНК MMA, в том числе и кармелтазит, на самом деле не имеют отношения к глубинным процессам, а являются техногенными (см., например: Litasov K.D., Kagi H., Bekker T.B. Enigmatic super-reduced phases in corundum from natural rocks: Possible contamination from artificial abrasive materials or metallurgical slags. *Lithos*, 2019, Vol. 340–341, p. 181–190). *Прим. ред.*

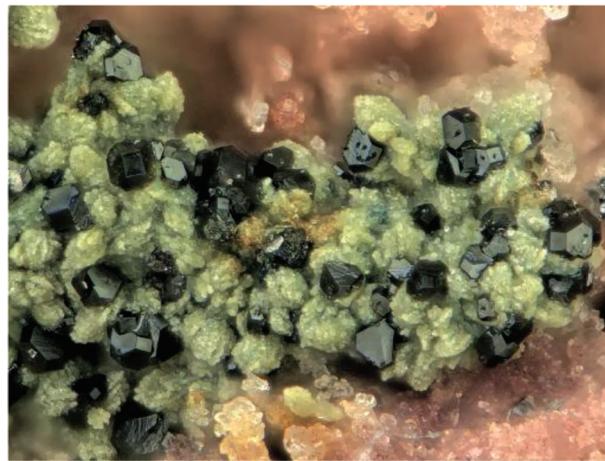


Рис. 12. Черные кристаллы роулиита на зеленых кристаллах моттрамита, $\text{PbCuVO}_4(\text{OH})$, и кварца; Поле зрения 0.56 мм в ширину (Kampf et al., 2017).

Fig. 12. Rowleyite crystals (black) on mottramite, $\text{PbCuVO}_4(\text{OH})$, (olive green) and quartz; FOV 0.56 mm across (Kampf et al., 2017).

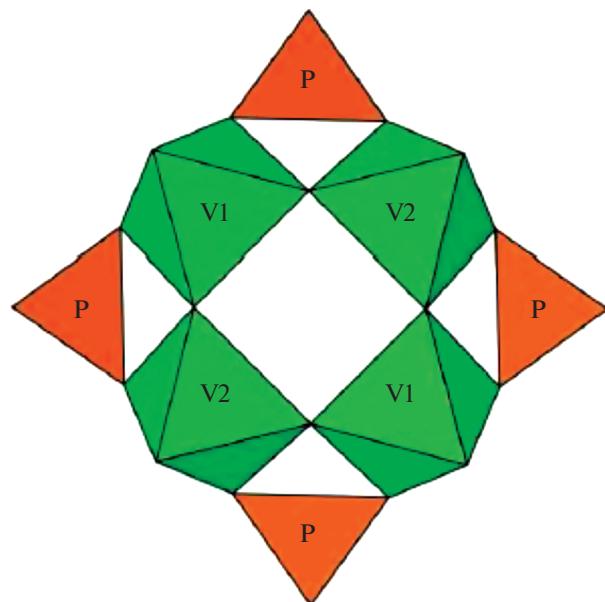


Рис. 13. Комплексы $[\text{V}_4\text{O}_{16}]$, связанные с тетраэдрами $[\text{PO}_4]$ (Kampf et al., 2017).

Fig. 13. Polyhedral representation of $[\text{V}_4\text{O}_{16}]$ unit with attached PO_4 tetrahedra (Kampf et al., 2017).

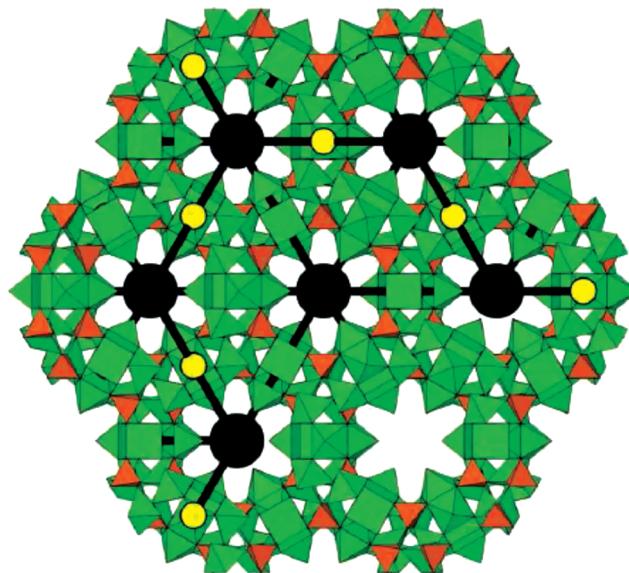


Рис. 14. Цеолитоподобный каркас из комплексов $[V_4O_{16}]$ (зеленый цвет) и тетраэдров $[PO_4]$ (коричневый цвет). Позиции солевых кластеров в каналах структуры обозначены черными кругами, а связывающих их атомов Na – желтыми кружками меньшего размера. Для ясности в правом нижнем углу удалены солевые кластеры и связывающие атомы Na (Kampf et al., 2017).

Fig. 14. Zeolite-like framework formed by $[V_4O_{16}]$ units (green color) and $[PO_4]$ tetrahedra (brown color). The salt cluster are shown in black and linking Na atoms are shown in yellow. To more clearly show all of the components of the framework, the salt clusters and linking Na atoms have been omitted in the lower right portion of each projection (Kampf et al., 2017).

очень жесткой, а победу в ней одержал новый сложный оксид кармелтазит $ZrAl_2Ti_4O_{11}$ (Griffin et al., 2018). Он образует черные включения длиной до 80 мкм в кристаллах голубого корунда из пирокластических пород мелового возраста в ассоциации с аллювиальными отложениями в северо-западной части Израиля (рис. 15). Его название указывает на место находки – гору Кармель и на три главных металла (Ti, Al и Zr) в его составе. Исследованный международным коллективом минералогов во главе с Уильямом Гриффином (Австралия) кармелтазит быстро приобрел известность с одной стороны как “новейший в мире драгоценный камень”, а с другой – как “внеземной минерал с твердостью большей, чем алмаз”.

На самом деле абсолютно земной и не вполне драгоценный кармелтазит содержит в своем составе редкий для геологических обстановок катион Ti^{3+} . Структура кармелтазита отдаленно напоминает плотно упакованную дефектную шпинель с понижением симметрии до ромбической (рис. 16).

В дефектной шпинели $A_{1-x}B_{2+x}O_4$ катионы В занимают не половину октаэдрических пустот, а вплоть до $2/3$. В сравнении со стехиометрией шпинели M_9O_{12} формализованная стехиометрия кармелтазита может быть представлена в виде M_7O_{11} , то есть в его составе отсутствует один атом кислорода и два катиона. В итоге нарушается характерная для шпинели кубическая плотнейшая упаковка анионов O (ABCABC) вдоль [111] и в кармелтазите ее алгоритм соответствует ABACBC вдоль [100]. Таким образом два центральных слоя в обоих символах меняются местами и это сопровождается возникновением различной координации у части катионов.

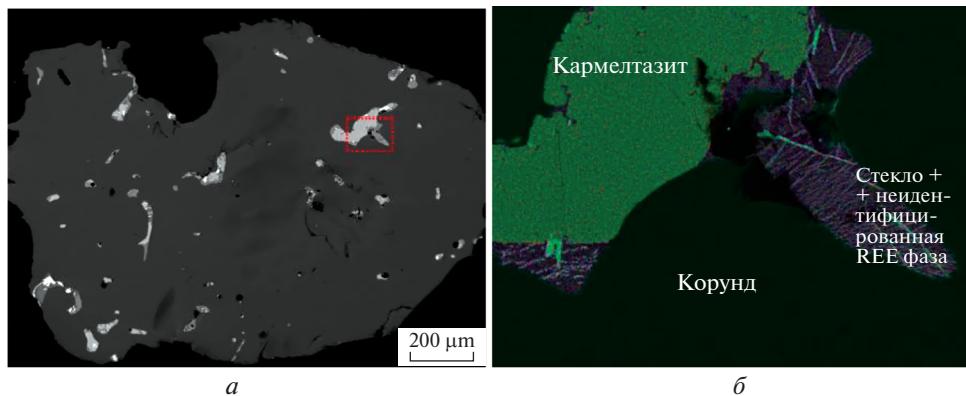


Рис. 15. Включение кармелтазита в корунде: фото в сканирующем электронном микроскопе; масштабная черта – 200 мкм (*а*); карта распределения фаз в красном прямоугольнике на рис. *а* (*б*) (Griffin et al., 2018).

Fig. 15. SEM-BSE image of carmeltazite (in corundum): scale bar is 200 μm (*a*); phase map of the region highlighted in (*a*) with a red dashed rectangle (*b*) (Griffin et al., 2018).

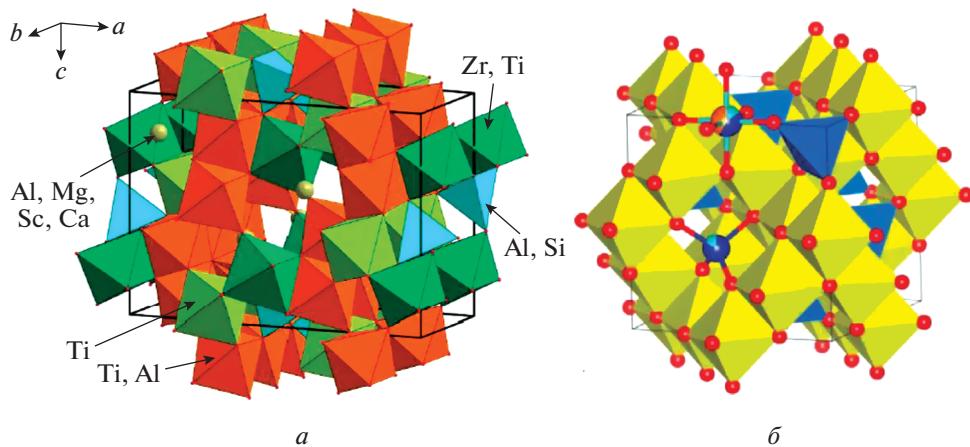


Рис. 16. Структура кармелтазита (*а*) в сравнении со структурным типом шпинели (*б*). На рис. *а* представлен характер распределения катионов в структуре кармелтазита (Griffin et al., 2018).

Fig. 16. The crystal structure of carmeltazite (*a*) in comparison with spinel structure type (*b*). The cationic distribution in carmeltazite is shown in (*a*) (Griffin et al., 2018).

Парагенетический анализ кармелтазита и сопутствующих минералов позволил сделать интересные заключения о его генезисе. Прежде всего, стоит отметить, что его тесная связь с корундом допускает возможность кристаллизации кармелтазита на границе земная кора – мантия, то есть на глубине около 30 км при давлении ~1 ГПа. В качестве сопутствующих ему минералов установлены карбиды муассанит SiC , хамра-баевит TiC , а также аморфный углерод. Это может указывать на низкое парциальное давление O_2 и на преобладание среди летучих компонентов, выделяемых из мантии метана CH_4 и водорода. Неслучайно в том же районе недавно был найден кишонит – первый природный гидрид с формулой VH_2 (Bindi et al., 2020).

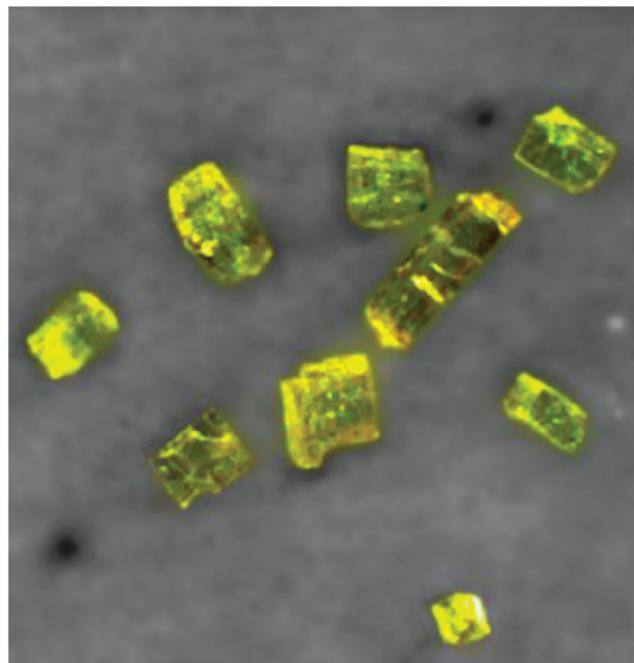


Рис. 17. Желтые кристаллы тюита размером до 0.5 мм (Guowu et al., 2019).

Fig. 17. Yellow crystals of tewite with the size to 0.5 mm (Guowu et al., 2019).

Тюйт – минерал 2019 г.

Почетное звание Минерала года в 2019 г. было присвоено сложному оксиду тюиту $K_{1.5}(Te_{1.25}W_{0.25})_{\Sigma 1.5}W_5O_{19}$, открытому Гувю Ли с соавторами из хорошо известной структурной лаборатории Китайского геологического университета в Пекине (Guowu et al., 2019). Тюйт образует зеленовато-желтые уплощенные кристаллы размером не более десятых долей мм (рис. 17).

Монокристальная рентгеновская съемка выявила, что, несмотря на относительно простой состав, минерал обладает несоразмерно-модулированной структурой (рис. 18).

На полученном снимке обратной решетки вдоль оси c^* заметны слабые сателлитные рефлексы, проиндцировать которые можно, используя три вектора модуляции Q : $q_1 = 0.42c^*$, $q_2 = 0.5c^*$ и $q_3 = 0.085c^*$. Поэтому усредненная модель структуры была скомпонована на основе базисных отражений. Таким образом, выявилось ее подобие со структурным типом гексагональных вольфрамовых бронз (рис. 19).

В структуре тюита смещенные на $1/2 a$ -трансляции ленты из октаэдров WO_6 укреплены расположенным на их внешних сторонах искаженными октаэдрами TeO_6 , связывающими соседние вдоль b -оси (W, O)-ленты. Причиной асимметрии TeO_6 октаэдров может быть неподеленная электронная пара катиона Te^{4+} . Объединенные по ребрам вдоль a -оси и по вершинам вдоль c -оси TeO_6 октаэдры образуют стенки, параллельные (010). Частичная заселенность атомов Te допускает наличие вакансий его полиэдров в этих стенках. В каналах гексагонального сечения в двух взаимно исключающих друг друга позициях вдоль c -оси расположены атомы K с частичной заселенностью. Вероятно, что это, как и нарушающие периодичность вакансии TeO_6 ок-

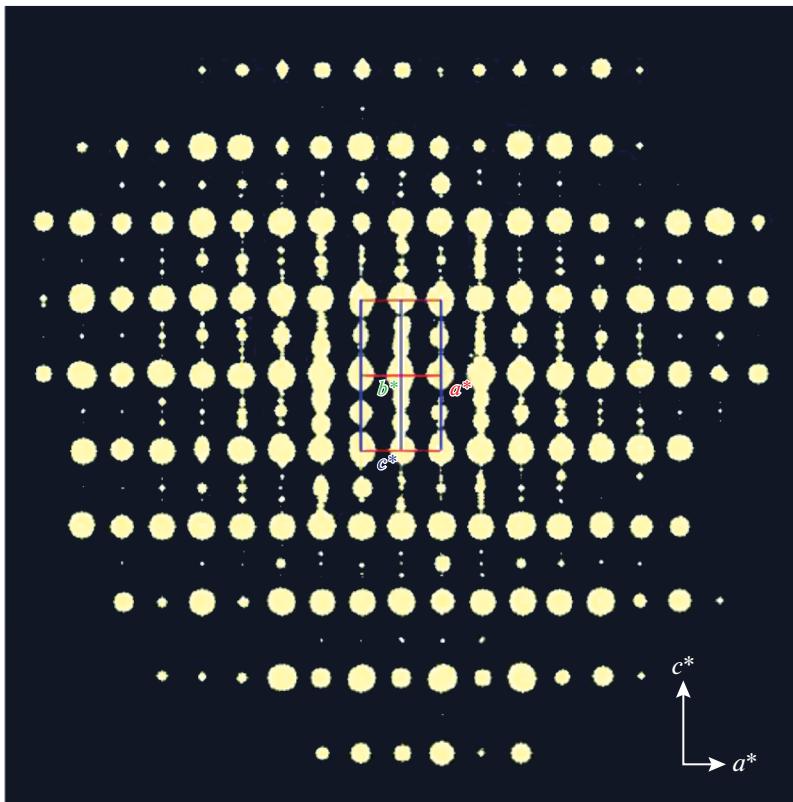


Рис. 18. Фотография обратной решетки тюита, полученная вдоль b^* -оси. Вдоль c^* -оси хорошо видны слабые сателлитные рефлексы (Guowu et al., 2019).

Fig. 18. The reciprocal lattice of tewite projected along b^* shows weak satellites distributed along c^* (Guowu et al., 2019).

таэдров – основные причины возникновения несоразмерной модуляции и появления сателлитных отражений вдоль c^* -оси на рентгенограмме тюита.

Характеристика тюита примечательна и тем, что позволила сделать интересные заключения о его генезисе. Он найден в протерозойских монцонитах на территории юго-западного Китая. Вместе с тем его образование скорее может быть связано с кварцево-жильным типом золоторудной минерализации в расположенных поблизости интрузивных основных габброидах. Следствием гидротермальной активности, сопутствующей магматическим и вулканическим процессам, может оказаться обогащение Тe ряда минеральных видов. Синтез материалов, относящихся к обширной группе вольфрамовых бронз и в основном характеризующихся тетрагональными или кубическими структурами, происходит при высоких температурах, тогда как гексагональные вольфрамовые бронзы кристаллизуются при более низких температурах. Тюйт – необычный минерал, сформировавшийся в особой геологической обстановке. Возможной причиной его образования могло быть взаимодействие К-полевого шпата с рудными флюидами, содержащими TeO_2 и WO_3 . Высоко-температурные флюиды на стадии золоторудной минерализации обогащены W и Te. Между ними и К-полевым шпатом в кварцевых монцонитах возможна метасоматическая реакция по схеме

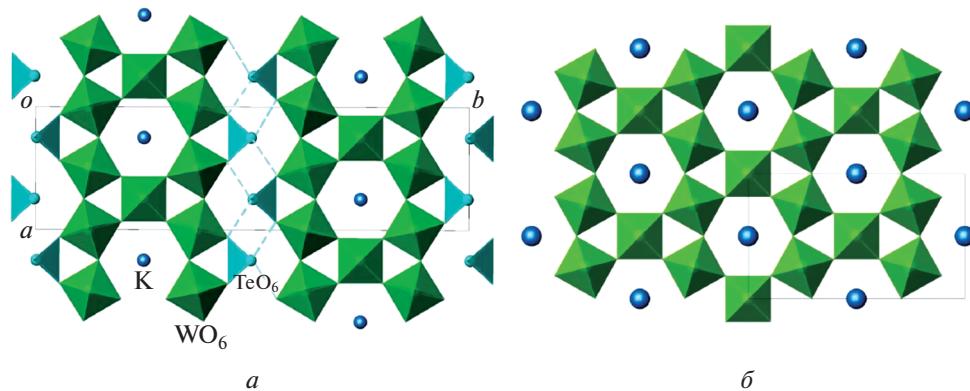


Рис. 19. Структура тюита в проекции на (001). Искаженные TeO_6 октаэдры (голубой цвет) связывают два соседних фрагмента вольфрамовых бронз, смещенных относительно друг друга на $1/2\ a$ -оси (а). Структурный тип гексагональных вольфрамовых бронз (б) (Guowu et al., 2019).

Fig. 19. Crystal structure of tewite projected on (001) (a). The TeO_6 distorted octahedra (blue color) link two slabs of tungsten bronze, which are displaced $1/2\ a$ relative to each other (a). Tungsten-oxygen framework in the hexagonal tungsten bronze (b) (Guowu et al., 2019).

$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{TeO}_2 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Te}_2\text{W}_5\text{O}_{19} + \text{SiO}_2$. Ее вероятность была экспериментально подтверждена авторами работы (Guowu et al., 2019). Оказалось, что используя выделенный из гранита ортоклаз, можно синтезировать тюйт при атмосферном давлении и температуре 700°C . Однако протекающий на глубине процесс природного кристаллогенезиса может оказаться сложнее, а его детали требуют дальнейшего изучения.

Боярит – минерал 2020 г.

Победителем конкурса 2020 г. был назван боярит, $\text{Cu}_3(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_3(\text{OH})[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, также как и минерал 2015 г. – чанабаяит, открытый группой исследователей во главе с Н. В. Чукановым в скоплениях гуano на склоне горы Пабельон де Пика в округе Тарапака на севере Чили. Согласно (Chukanov et al., 2020) он формируется в процессе замещения чанабаяита в контактной зоне между сильно измененными отложениями гуano и содержащими халькопирит амфиболовыми габбро. Боярит образует голубые, мелкозернистые, пористые агрегаты размером до 5 мм в ассоциации с нашатырем, галитом, чанабаяитом, нитратином и редким гидроксилоридом меди беллоитом $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (рис. 20).

Структура боярита (рис. 21) уточнена методом Ритвельда, с использованием строения синтетических кристаллов $[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\text{OH})]\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{trz} = 1,2,4$ -триазолатный анион $\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2^-$, аналогичный ранее установленным в структурах чанабаяита и триазолита) (Yamada et al., 2011). В центрах связанных между собой в трехмерный каркас фрагментов, изображенных на рис. 21, расположена общая для трех октаэдров Cu^{2+} группа OH^- . Координация катионов Cu^{2+} дополняется связями с двумя атомами Cl и тремя атомами N, участвующими в триазолатных анионах.

Боярит – гипергенный минерал и авторы (Chukanov et al., 2020) рассматривают его в качестве члена трансформационного ряда триазолит $\text{NaCu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ чанабаяит $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \square)_4 \rightarrow$ боярит $\text{Cu}_3(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_3(\text{OH})\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На первой стадии этой трансформации проис-



Рис. 20. Голубые прерывистые корки боярита на агрегатах нашатыря-галита. Темные участки – тонкие пленки неопределенного оксида Mn. Поле зрения – 7 см в ширину (Chukanov et al., 2020).

Fig. 20. Blue interrupted crusts of bojarite on an aggregate of salammoniac–halite. Dark areas are very thin films of an unidentified Mn oxide. Field of view: 7 cm wide (Chukanov et al., 2020).

ходит частичная дегидратация, потеря NaCl и постепенное изменение NH₃. В результате триазолит замещается чанабаяитом (Chukanov et al., 2018). На второй стадии удаление остатков NH₃ сопровождается гидратацией и таким образом после чанабаяита образуется боярит. При этом отмечается, что 1,2,4-триазолатный анион оказывается наиболее стабильной атомной группировкой в этих минералах.

Сиборгит – минерал 2021 г.

Сиборгит, LiNa₆K₂(UO₂)(SO₄)₅(SO₃OH)(H₂O), – анонсированный в 2021 г. как новый минеральный вид и завоевавший звание “минерал года”, – был найден и охарактеризован группой исследователей во главе с А. Кампфом в шахте “Голубая Ящерица”, Красный каньон, штат Юта, США (Kampf et al., 2021). Эта шахта широко известна благодаря находкам 22 других новых минералов, не считая сиборгита. Зеленовато-желтые кристаллы сиборгита (рис. 22) выросли на корках гипса, покрытых сверху полиминеральным слоем, преимущественно состоящим из кварца.

Сиборгит – единственный минерал, содержащий в своем составе Li и U, а также редкое сочетание трех различных щелочных металлов. Структура сиборгита (рис. 23) представляет собой новый структурный тип, хотя в ее основе содержится уранил-сульфатный кластер, аналогичный уранил-сульфатному комплексу блюлизардита Na₇(UO₂)(SO₄)₄Cl(H₂O)₂. Атомы U в сиборгите находятся в 7-ной координации внутри пентагональной бипирамиды. Этот полиэдр очень характерен для U⁶⁺. В нем выделяются две укороченные апикальные связи U–O, участвующие в образовании уранильной группы UO₂ (Burns, 2005). Пять экваториальных атомов O связывают SO₄ тетраэдры с UO₇ бипирамидами. Образующиеся уранил-сульфатные кластеры связаны Li- и S-тетраэдрами в ленты, параллельные *b*-оси (рис. 24). Эти ленты объединены дополнительными SO₄ тетраэдрами в объемные гетерополиэдрические слои (001). К-атомы занимают пустоты внутри слоев, тогда как оставшиеся K-атомы, шесть неэквивалентных Na-атомов и тетраэдры SO₃(OH) (S6) расположены в межслоевых промежутках.

В отличие от ряда синтетических неорганических кристаллов сиборгит – единственный уранильный минерал, содержащий атомы Li, который является важным

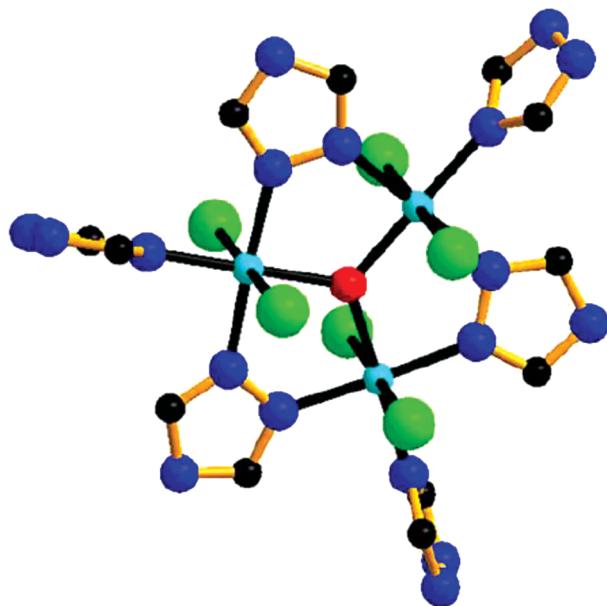


Рис. 21. Основной фрагмент структуры боярита: голубые шары – атомы Cu, красные – O, зеленые – Cl, синие – N, черные – C (Chukanov et al., 2020).

Fig. 21. A basic fragment of the crystal structure of bojarite: Cu atoms are light blue, O red, Cl green, N dark blue and C black (Chukanov et al., 2020).

компонентом его состава. Li-тетраэдры вместе с дополнительными сульфатными тетраэдрами участвуют в объединении уранил-сульфатных кластеров с образованием уникальных уранил-сульфатных слоев. Гидратированный катион лития, окруженный двумя оболочками из молекул воды, обладает большим размером. Поэтому объединение координированного молекулами воды Li с крупными уранил-сульфатными кластерами представляется маловероятным. Таким образом, входжение в структуру сиборгита Li-тетраэдров в процессе его кристаллизации допускается лишь при испарении и высушивании природных водных растворов, из которых он сформировался.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристика восьми первых победителей номинации “Минерал года” позволяет сделать некоторые выводы о путях развития связанного с ними важного научного направления в современной минералогии (Pekov, Pushcharovsky, 2023).

1. Все отобранные минералы исследованы с использованием широкого спектра современных физико-химических методов, включая порошковую и монокристальную рентгеновскую дифракцию, электронно-зондовый анализ, оптическую, ИК-, рамановскую спектроскопию и др. Большинство открываемых в наши дни минералов чрезвычайно редки и обладают малыми размерами выделений. Поэтому именно основе современных методов исследования открывается возможность получить о них нужные сведения.

2. Практически все рассмотренные минералы – примеры наиболее сложных минералогических объектов с несомненно уникальными кристаллическими структурами. Во многих из них проявляются усложняющие реальную структуру явления. Так, структура мереланиита рассматривается как результат срастания псевдогексагональ-

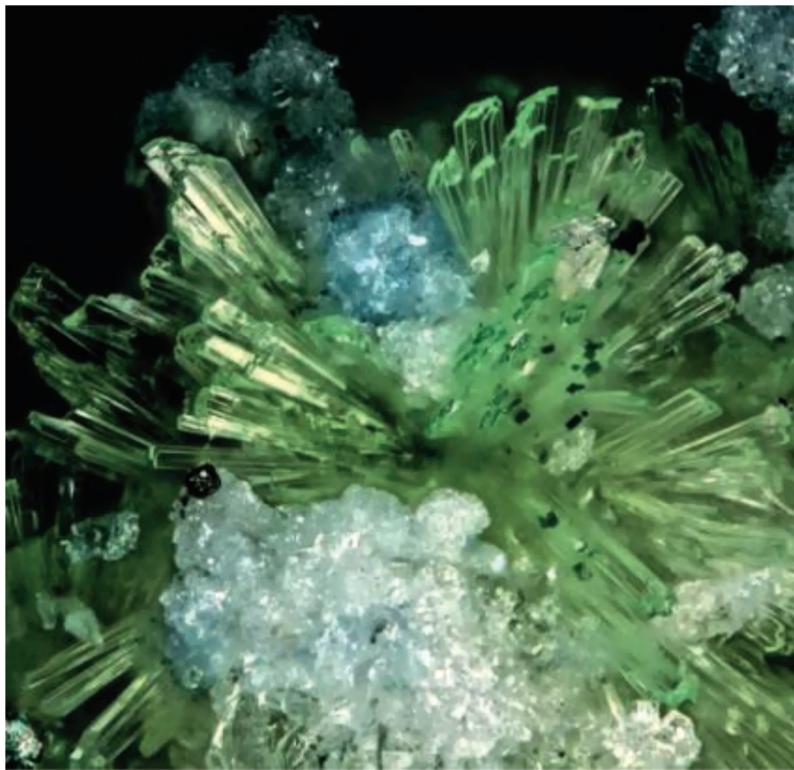


Рис. 22. Расходящийся пучок из уплощенных призматических пластинок сиборгита длиной 0.2 мм в ассоциации с ферринатритом. Поле зрения – 0.68 мм в ширину (Kampf et al., 2021).

Fig. 22. Diverging group of seaborgite blades with ferrinatrite. The field of view is 0.68 mm across (Kampf et al., 2021).

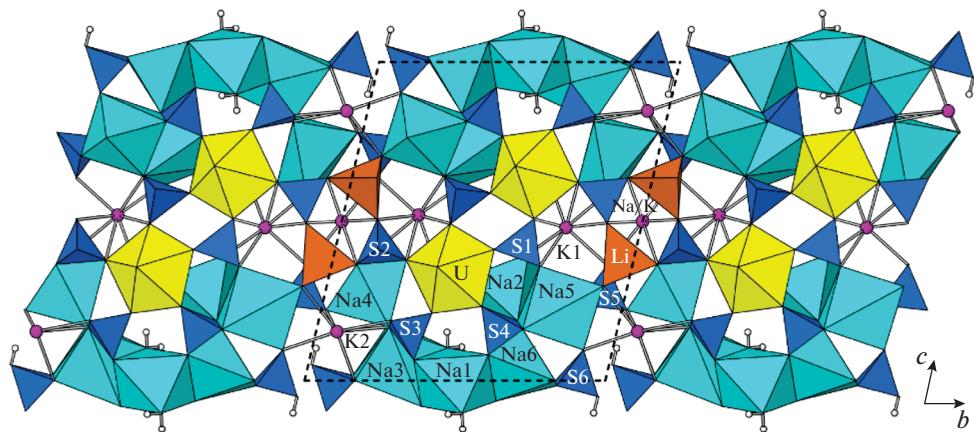


Рис. 23. Структура сиборгита в проекции вдоль [100] (Kampf et al., 2021).

Fig. 23. The crystal structure of seaborgite viewed down [100] (Kampf et al., 2021).

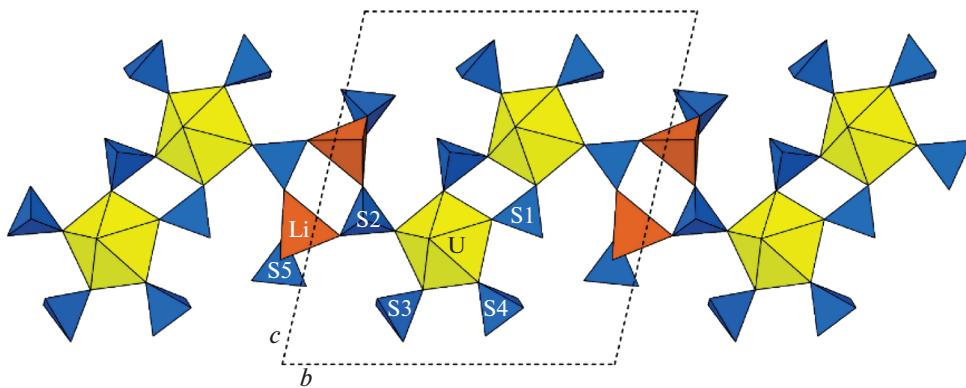


Рис. 24. Вытянутая вдоль [010] лента сиборгита (проекция вдоль [100]), образованная UO_7 пентагональными бипирамидами, LiO_4 тетраэдрами и SO_4 тетраэдрами (на рис. S1–S4); изображен также SO_4 тетраэдр (S5), который связывает ленты вдоль [100] в слои. Пунктиром выделена элементарная ячейка (Kampf et al., 2021).

Fig. 24. The band along [010] in seaborgite composed of UO_7 pentagonal bipyramids, LiO_4 tetrahedra, and SO_4 tetrahedra (S1–S4). The S5 SO_4 tetrahedron links the bands in the [100] direction into layers. The unit-cell outline is shown as dashed lines (Kampf et al., 2021).

ных модулей молибденита и псевдотетрагональных модулей галенита. Несоразмерная модуляция проявлена и в структуре тюита.

3. Интересная особенность оффирита, чанабаяита и боярита связана с открытием в их структурах фрагментов, ранее установленных лишь в синтетических неорганических кристаллах. Исследованные минералы расширяют представления о формах концентрации химических элементов. Сиборгит – единственный минерал, содержащий в своем составе Li и U, а также редкое сочетание трех различных щелочных металлов. Вхождение в структуру сиборгита Li-тетраэдров в процессе его кристаллизации допускается лишь при испарении и высушивании природных водных растворов, из которых этот минерал сформировался.

4. В посвященных минералам года публикациях особое внимание обращено на их индикаторную роль при воссоздании физико-химических условий, сопутствующих их кристаллизации, а также на их позицию в соответствующих трансформационно-генетических рядах. Для нового W-минерала тюита предложенная модель образования подтверждена экспериментально. Тесная связь кармелтазита с корундом допускает возможность его кристаллизации на границе земная кора – мантия, то есть на глубине около 30 км при давлении ~1 ГПа. В качестве сопутствующих ему минералов установлены карбиды муассанит SiC , хамрабаевит TiC , а также аморфный углерод. Это может указывать на низкое парциальное давление O_2 и на преобладание среди летучих компонентов, выделяемых из мантии метана CH_4 и водорода. Неслучайно в том же районе недавно был найден кишонит – первый природный гидрид с формулой VH_2 . Нахodka роулиита в парагенезисе с относительно низкотемпературными сопутствующими минералами позволила заключить, что использование солевых затравок при синтезе материалов с пористыми каркасами возможно при температурах много ниже 600 °С. Таким образом, помимо вклада в генетическую минералогию минералы года указывают на новые поисковые направления в науке о материалах.

Очевидно, что результаты исследований минеральных видов, отбираемых экспертами MMA в качестве “Минералов года”, будут всегда привлекать внимание минера-

логического сообщества и послужат вдохновляющим стимулом для новых поисков и открытий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен академику С.В. Кривовичеву за советы и сделанные замечания. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. И. Хибины, Ловозеро и Сент-Илер // ЗРМО. **2015**. № 4. С. 1–12.

Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Мён Г., Пеков И.В., Пущаровский Д.Ю., Задов А.Е. Чанабаяит $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}[(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \square)_4]$ – новый минерал, содержащий триазолятный анион // ЗРМО. **2015**. № 2. С. 36–47.

Юшкин Н.П. Минералогия на пороге нового тысячелетия // Уральский Минералогический Сборник. Миасс: ИМин УрО РАН. **1999**. № 9. С. 3–21.

Winners of the Nomination “Mineral of the Year” (Period 2014–2021): Contribution into Mineralogical Crystallography

D. Yu. Pushcharovsky*

Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

*e-mail: dmitp01@mail.ru

The principal specific features are considered for new minerals discovered during the period 2014–2021 and nominated as winners of their competition “Mineral of the Year” announced by the IMA in 2014. The corresponding publications contain the detailed description of phenomena complicating the real structure (merelaniite), the uncommon combination of chemical elements (seaborgite), fragments of compounds previously known only in synthetic nonorganic phases (ophirrite, chanabayaita, bojarite). The special attention is focused upon the indicative role of these minerals for reconstruction of physical-chemical conditions accompanying their crystallization, as well as to their position in corresponding transformational-genetic series. There is proposed the crystal growth model of the new W-bearing mineral tewite, which has been proved experimentally.

Keywords: new mineral, crystal structure, Keggin structures, triazolate anion, microporous frameworks, uranyl-sulfate clusters

REFERENCES

- Biagioni C., Bindi L., Moëlo Y., Stanley Ch.J., Zaccarini F.* Pyradoketosite, a new, unexpected, polymorph of Ag_3Sb_3 from the Monte Arsiccio mine (Apuan Alps, Tuscany, Italy). *Amer. Miner.* **2022**. Vol. 107. P. 1901–1909.
- Bindi L., Camara F., Gain S.E.M., Griffin W.L., Huang J.-X., Saunders M., Toledo V.* Kishonite, VH_2 , and Oreillyite, Cr_2N , Two New Minerals from the Corundum Xenocrysts of Mt Carmel, Northern Israel. *Minerals.* **2020**. Vol. 10 (12). P. 1–10 1118.
<https://doi.org/10.3390/min10121118>
- Burns P.C.* U^{6+} minerals and inorganic compounds: Insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 1839–1894.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Möhn G., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Zadov A.E.* Chanabayaita, $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \square)_4$, a new mineral containing triazolate anion. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2015**. N° 2. P. 36–47 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2015**. Vol. 57. P. 712–720).
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Möhn G., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Van K.V., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu.* Triazolite, $\text{NaCu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species containing 1,2,4-triazolate anion, from a guano deposit at Pabellón de Pica, Iquique Province, Chile. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82. N 4. P. 1007–1014.

Chukanov N., Möhn G., Zubkova N., Ksenofontov D., Pekov I., Agakhanov A., Brityin S., Desor J. Bojarite, $\text{Cu}_3(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_3(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species with a microporous metal–organic framework from the guano deposit at Pabellón de Pica, Iquique Province, Chile. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84 (6). P. 921–927.

Griffin W.L., Gain S.E.M., Bindi L., Toledo V., Cámara F., Saunders M., O'Reilly S.Y. Carmeltazite, $\text{ZrAl}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, a new mineral trapped in corundum from volcanic rocks of Mt Carmel, northern Israel. *Minerals.* **2018**. Vol. P. 601. <https://doi.org/10.3390/min8120601>

Li G., Xue Y., Xiong M. Tewite: A K–Te–W new mineral species with a modified tungsten-bronze type structure, from the Panzhihua–Xichang region, southwest China. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31 (1). P. 145–152.

Kampf A.R., Hughes J.M., Nash B.P., Wright S.E., Rossman G.R., Marty J. Ophirite, $\text{Ca}_2\text{Mg}_4[\text{Zn}_2\text{Mn}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fe}^{3+}\text{WO}_3)_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, a new mineral with a heteropolytungstate tri-lacunary Keggin anion. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1045–1051.

Kampf A.R., Cooper M.A., Nash B.P., Cerling T.E., Marty J., Hummer D.R., Celestian A.J., Rose T.P., Trebitsky T.J. Rowleyite, $[\text{Na}(\text{NH}_4,\text{K})_9\text{Cl}_4][\text{V}_2^{5+,4+}\text{P},\text{As})\text{O}_8]_6 \cdot n[\text{H}_2\text{O},\text{Na},\text{NH}_4,\text{K},\text{Cl}] [\text{Na}(\text{NH}_4,\text{K})_9\text{Cl}_4][\text{V}_2^{5+,4+}\text{P},\text{As})\text{O}_8] \cdot n[\text{H}_2\text{O},\text{Na},\text{NH}_4,\text{K},\text{Cl}]$, a new mineral with a microporous framework structure. *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 1037–1044.

Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Marty J., Perry S.N., Corcoran L., Burns P.S. Seaborgite, $\text{Li Na}_6\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_5(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, the First Uranyl Mineral Containing Lithium. *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106 (1). P. 105–111.

Krivovichev S.V. Polyoxometalate clusters in minerals: review and complexity analysis. *Acta Cryst.* **2020**. Vol. B76. P. 618–629.

Krivovichev V.G., Charykova M.V. Mineral Systems, Their Types, and Distribution in Nature. I. Khibiny Lovozero, and the Mont Saint-Hilaire. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2015**. N 4. P. 1–12 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2016**. Vol. 58. P. 551–558).

Jaszczak J.A., Rumsey M.S., Bindi L., Hackney S.A., Wise M.A., Stanley C.J., Spratt J. Merelaniite, $\text{Mo}_4\text{Pb}_4\text{VSbS}_{15}$, a new molybdenum-essential member of the cylindrite group, from the Merelani tanzanite deposit, Lelatema Mountains, Manyara Region, Tanzania. *Minerals.* **2016**. Vol. 6. P. 115.

Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. The Discovery of New Minerals in Modern Mineralogy: Experience, Implications and Perspectives In: *Celebrating the International Year of Mineralogy: Progress and landmark discoveries of the last decades* (L. Bindi & G. Cruciani, eds.). Springer, **2023**. Ch. 4. P. 69–99.

Updated list of IMA-approved minerals, March 2023 (2023). The official IMA-CNMNC List of Mineral Names. <http://cnmnc.main.jp> > imalist

Yamada T., Maruta G., Takeda S. Reversible solid-state structural conversion between a three-dimensional network and a one-dimensional chain of Cu(II) triazole coordination polymers in acidic/basic-suspensions or vapors. *Chem. Comm.* **2011**. Vol. 47. P. 653–655.

Yushkin N.P. Mineralogy is on the threshold of the new thousand years. *Ural Miner. Miscellany.* **1999**. N 9. P. 3–21.

Zubkova N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V., Möhn G., Giester G., Yapaskurt V.O., Lykova I.S., Pushcharovsky D.Yu. The crystal structure of the natural 1,2,4-triazolate compound $\text{NaCu}_2\text{Cl}_3[\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2]_2[\text{NH}_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Z. Krist. – Crystalline Materials.* **2016**. Bd. 231 (1). S. 47–53.