

LJUDEVIT BARIĆ

OSVRT NA TUČANIT

Sa 2 tabele u tekstu

Podaci dobiveni difrakcijom rendgenskih i elektronskih zraka, zatim elektronskomikroskopske snimke, nadalje određivanje gubitka težine pri zagrijavanju, pa određivanje gustoće za tučanit i skarbroit, te mjerjenje kuta među bridovima tankopločastih – s obzirom na konture rombu sličnih – kristala spomenutih minerala podudaraju se dalekosežno. Zbog toga je Fleischér 1965. upozorio, da je tučanit vrlo vjerojatno skarbroit (djelomično dehidrirani).

Komisija internacionalne mineraloške asocijacije za nove minerale i nazine minerala nije zbog toga tučanit priznala za novi mineral.

Na simpoziju o boksitima, oksidima i hidroksidima aluminija, koji je u organizaciji Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti između 1. i 3. 10. 1963. održan u Zagrebu, bilo je na plenarnim konferencijama izviješteno o novom mineralu tučanitu (Karšulin 1964, p. 37–46). Tom prilikom bio je zapravo nakon izvršenih opsežnijih istraživanja ponovljen prijedlog za spomenuti naziv, koji je prvi put bio iznesen već g. 1951. prigodom 12. internacionalnoga kongresa za čistu i primijenjenu kemiju u New Yorku (Karšulin & Bezjak, 1951, p. 559).

Kratko vrijeme nakon toga referirao je o tučanitu Fleischér (1965). On je pri tom istaknuo, da usprkos tomu, što su podaci o tučanitu nekompletni, jedva može postojati sumnja o tomu, da je tučanit identičan sa mineralom skarbroitom; na to ukazuje uska podudarnost u podacima dobivenim na temelju rendgenograma učinjenih metodom praska, nadalje u elektronskomikroskopskim snimkama te u krivuljama dehidracije. Fleischér konačno kaže, da tučanit može biti djelomično dehidratirani skarbroit.

Slično govori i Bonstedt - Kupletskaia (1967, p. 71); prema njoj su za točnije određivanje minerala i za njegov odnos prema skarbroitu potrebna daljnja ispitivanja. Poput Fleischera, i Bonstedt - Kupletskaia upućuje na to, da kemijski sastav minerala naveden po Karšulinu (1964, p. 37) odgovara formuli $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (53,10% Al_2O_3 , 46,90% H_2O), a ne formuli $2\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ odnosno $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kako je za tučanit daje Karšulin, prema kojoj bi moralo biti 61,79% Al_2O_3 i 38,21% H_2O . Tu treba napomenuti, da

Kařulín (1964, p. 37) izričito navodi, da kemijska analiza supstancije osušene na zraku ($52,94\%$ Al_2O_3 ; $46,30\%$ H_2O ; $0,46\%$ SiO_2) ne odgovara sastavu hidrargilita, nego da ona ukazuje na sadržaj vode od nekih 5 mola H_2O na 1 mol Al_2O_3 . Na temelju svojih pokusa dehidracije, da se do temperature od 130°C uspostavlja omjer od 3,5 mola H_2O na jedan mol Al_2O_3 , zaključuje Kařulín (1964, p. 38) da se za mineral, koji je on 1947. našao u Carevom mostu kod Nikšića, može uzeti da je to 3,5-hidrat aluminijskoga oksida. Tu se međutim mora postaviti pitanje, da li se provedeni pokusi dehidracije mogu smatrati kao dovoljan razlog za takav zaključak.

U rendgenogramu, koji je po metodi Debye-Scherrera uradio Kařulín (1964, p. 37 i 42), ističe se vrlo jaka linija kod $8,66 \text{ \AA}$. Za srednje slabи refleks uz $d = 11,23 \text{ \AA}$ i jaki refleks uz $d = 9,81 \text{ \AA}$ kaže Kařulín (1964, p. 43), da su osobito nesigurni i da ih je dobio samo u jednom slučaju, što bi vjerojatno moglo biti uvjetovano odgovarajućom orijentacijom sitnih pločastih kristala, koji po svojim konturama podsjećaju na rombe; veličina im prema elektronskomikroskopskim određivanjima u smjeru dulje dijagonale romba dosiže najviše do neka 3 mikrona.

Spomenuta vrlo jaka linija $8,66 \text{ \AA}$ karakteristična je međutim za skarbroit. To je mineral, koji je gotovo pred jedno i po stoljeće u literaturu uveo Vernon (1829). On je dao i dvije kemijske analize, rezultati kojih su navedeni u tabeli 1.

Tabela (Tabelle) 1

Vernon 1829, p. 179	Vernon 1829, p. 180
SiO_2	$10,50\%$
Al_2O_3	$42,50$
H_2O	$46,75$
Fe_2O_3	$0,25$
	$7,90\%$
	$42,75$
	$48,55$
	$0,80$

Ostali Vernonovi podaci su toliko oskudni, da se na temelju njih nije moglo zaključiti, da se radi o nekom novom mineralu. Smatralo se, da se radi o smjesi neke gline i jednog aluminijskog oksida. Nije radi toga čudo, da se taj mineral u pojedinim udžbenicima (npr. Winchell 1951) ili priručnicima (Doelter 1912–1931) uopće ne spominje. Tek su istraživanja, koja su pred nedugo vrijeme izvršili Duffin & Goodyear (1957 i 1960) te Brindley & Comer (1960), pokazala da se u ovom slučaju doista radi o posebnoj mineralnoj vrsti. Spektrografskom analizom Duffin & Goodyear (1957) su utvrdili kao glavne sastojke Al i Si uz tragove drugih iona. Pomoću debyograma su ustanovili, da je silicij glavnim dijelom sadržan kao primjesa u obliku kremena. Oni su u tom prethodnom saopćenju naveli intenzitete

i međumrežne razmake za 44 refleksa, napominjući da se u raznim uzorcima opažaju male varijacije, što može biti uzrokovano prisutnošću malih količina drugih materijala i koegzistencijom različitih stanja hidratacije. Pojedine reflekse su indicirali uz pretpostavku, da se radi o heksagonском mineralu.

Tri godine kasnije saopćili su Duffin & Goodyear (1960) definitivne rezultate svojih termalnih i rendgenskih istraživanja skarbroita. Tu oni navode kvantitativnu kemijsku analizu, izvršenu po Chalmersu (Duffin & Goodyear 1960, p. 354), prema kojoj je sastav minerala ovakav: SiO_2 3,2; Al_2O_3 45,7; MgO 0,1; Na_2O 1,7; K_2O 0,2; H_2O 37,9; SO_3 1,8; CO_2 7,9 — suma 98,5%. Izuzme li se SiO_2 , koja je sadržana kao kremen, te male količine Na_2O , K_2O , MgO i SO_3 , koje ulaze u sastav drugih primjesa, tada za sastav minerala izlazi empirijska formula $12,9 \text{ Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 15,6 \text{ H}_2\text{O}$, koja predstavlja smjesu dviju faza. Jedna od njih je hidroskarbrot $12 \text{ Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, koji sam od sebe irreverzibilno gubi vodu prelazeći u drugu fazu, u skarbrot u užem smislu $12 \text{ Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$; prelaz će biti ostvaren u potpunosti, ako se materijal kroz 1 do 2 sata izloži temperaturi od 40°C . Skarbrot je stabilan do 125°C . Pri 130°C nastaje nova faza neodređenoga sastava, koju Duffin & Goodyear nazivaju metaskarbrot. Iz difrakcije rendgenskih zraka zajedno sa difrakcijom elektronskoga zračenja, koje su proučili Brindley & Comer (1960), zaključuju Duffin & Goodyear (1960, p. 361), da je skarbrot triklinski mineral, kojemu za intenzitete I i međumrežne razmake d pojedinih refleksa navode podatke, koji su dani ovdje u dva lijeva stupca tabele 2.

Tabela (Tabelle) 2

Skarbrot		Tučanit	
		Carev Most kod Nikšića	Crna Gora
South Bay, Scarborough Yorkshire, Engleska			
I	d (Å)	I	d (Å)
vvs	8,66	vs	8,66
m	8,34	w	7,95
		w	7,37
wm	6,56	mw	6,87
ms	5,99	m	5,98
m	5,63	m	5,63
w	5,01	ms	4,91
m	4,906		
wm	4,747		

Tabela 2 (nastavak)

Skarbroit		Tučanit	
South Bay, Scarborough Yorkshire, Engleska		Carev	Most kod Nikšića Crna Gora
I	d (Å)	I	d (Å)
m	4,456		
ms	4,331	s	4,33
m	4,159		
		mw	3,99
wm	3,973	m	3,98
s	3,724	ms	3,74
		w	3,68
vw	3,533		
wm	3,491	vw	3,43
f	3,286		
w	3,252		
f	3,187		
f	3,129		
f	3,092		
w	3,039		
vw	3,011		
wm	2,986	w	2,99
w	2,864	vw	2,88
w	2,823	w	2,81
w (b)	2,750		
vw	2,703		
w (b)	2,632	w	2,65
vw	2,600		
w (b)	2,560		
vw	2,498		
vw	2,475	m	2,47
w	2,447	m	2,45
wm	2,366		
f	2,280		
w (b)	2,222		
vw	2,162		
wm	2,149		
w	2,137		
vw	2,089		
w (b)	2,072		
w	1,994	w	1,99
w (b)	1,969	vw	1,96
vw	1,945		

Tabela 2 (nastavak)

Skarbroit		Tučanit	
South Bay, Scarborough Yorkshire, Engleska		Carev Most kod Nikšića Crna Gora	
w	1,929		
vw	1,903		
w	1,871	w	1,87
w	1,852	vw	1,84
wm	1,825		
f	1,794		
w	1,776		
vw	1,760	w	1,73
		vw	1,72
f	1,703	w	1,71
vw	1,629	w	1,63
w	1,610		
w	1,593		
vw	1,560		
f	1,484	w	1,49
w (vb)	1,474	vw	1,47
m	1,452	w	1,44
vw	1,418	w	1,41
		w	1,40
w	1,381	vw	1,37
		vw	1,33
		vw	1,23
		vw	1,22

Oznake u tabeli 2 znače: v vrlo, b širok, s jak, m srednji, w slab, f jedva zamjetljiv
 Die Buchstaben der Tabelle 2 bedeuten: v sehr, b breit, s stark, m mittel, w schwach,
 f kaum sichtbar.

U dva desna stupca tabele 2 navedeni su analogni podaci, kako ih je za tučanit dao Karšulin (1964, p. 42), da bi se lakše razabrala podudarnost, na koju je ukazao Fleischer (1965, p. 1504).

Kako je već rečeno, prema Karšulinu (1964, p. 38) se do temperature od 130°C uslijed dehidracije uspostavlja u sastavu omjer od 3,5 mola H_2O na mol Al_2O_3 . Prema Duffinu & Goodyearu (1960, p. 358) od sobne temperature pa do 125°C stabilan je skarbroit $12 \text{ Al(OH)}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$. Primijetiti se mora, da će kvantitativna kemij-

ska analiza 3,5-hidrata aluminijskoga oksida te skarbroita dati gotovo iste podatke, ukoliko se H_2O ne određuje direktno nego kao gubitak žarenjem. Netom navedenim formulama odgovara naime u tom slučaju ovaj teoretski sastav:

	$Al_2O_3 \cdot 3,5 H_2O$	$12 Al(OH)_3 \cdot Al_2(CO_3)_3$
Al_2O_3	61,79%	61,00%
Gubitak žarenjem	38,21%	39,00% (odnosno zajedno)
		H_2O 27,72%
		CO_2 11,28%)

Tok krivulje dehidracije, kako je daje Karšulin (1964, Abb. 3, p. 39, krivulja TW), te krivulje za gubitak žarenjem, koju daju Duffin & Goodyear (1960, fig. 2, p. 356), također su slične. U elektronskomikroskopskim slikama Karšulina (1964, Abb. 8–10) te Brindley & Comera (1960, fig. 1, p. 364) nema nikakve razlike. To će se dobro razabratati po tom, što su Brindley & Comer (1960, p. 363) za kut, koji čine bridovi na pločastim kristalima skarbroita, izmjerili $66^\circ \pm 1^\circ$ i $113^\circ \pm 1^\circ$ na jedanaest kristala. Sličnim određivanjem na jednoj od elektronskomikroskopskih snimaka, koje daje Karšulin (1964, Abb. 8), dobivene su u pet slučajeva vrijednosti $67^{1/4}^\circ$; $66^{1/4}^\circ$; $67^{1/2}^\circ$; 66° i $65^{1/2}^\circ$ (sredina $66^{1/2}^\circ$); unutar granica pogrešaka dakle isto.

U podacima za gustoću također nema znatnijih razlika. Duffin & Goodyear (1960, p. 354) su – služeći se smrvljenim materijalom, kako bi se odstranio uključeni uzduh – uz djelomičnu evakuaciju metodom piknometra odredili 2,03, dok su flotacijom u smjesi metilenjodiда i etiljodida dobili $2,01 \pm 0,01$. Na skarbroitu osušenom pri $100^\circ C$ odredili su oni 2,17 (Duffin & Goodyear 1960, p. 361). Određivanja, koja su izvršili, služeći se komadićima minerala dala su manje pouzdanu srednju vrijednost 1,85 (Duffin & Goodyear 1960, p. 354). Melmore (1930) je metodom flotacije odredio 2,05. Odgovarajuća vrijednost, koju je metodom piknometra odredio Karšulin (1964, p. 43), iznosi 2,21.

Na temelju svega spomenutoga mora se zaključiti, da u svojstvima skarbroita i tučanita postoji značajna podudarnost, zbog čega izgleda malo vjerojatnim, da bi tučanit predstavljaо samostalnu mineralnu vrstu. Kao potvrda za to može se navesti i rezultat glasanja u Komisiji internacionalne mineraloške asocijacije za nove minerale i nazive minerala (Bonest - Kupletskaia 1970, p. 511). Od 12 članova spomenute komisije nijedan nije dao svoj glas za to, da se tučanit prizna kao novi mineral. Devet stručnjaka se tomu usprotivilo, a 3 člana komisije su se uzdržala pri glasanju.

Bilo bi neophodno potrebno, da se dosadašnji podaci za tučanit revidiraju. Posebno bi bilo važno, da se izvrši nova kemijska analiza. Dok se to ne uradi, tučanit se ne može smatrati samostalnom mineralnom vrstom nego treba uzeti, da se tu radi o skarbroitu. Nalazište u Carevom Mostu kod Nikšića (Crna Gora) bilo bi u tom slučaju dosad drugo poznato nalazište ovoga rijetkoga minerala u svijetu.

Primljeno 6. 1. 1971.

Mineraloško-petrografske muzej
Zagreb, Demetrova 1

LITERATURA

- Bonstedt-Kupletskaia Je. M., 1967: Novye mineraly. XIX – Zapiski min. obšč. 96, 67–81, Lenjingrad.
- Bonstedt-Kupletskaia Je. M., 1970: O dejateljnosti Komisii po novym mineralam i nazvanijam mineralov međunarodnoj mineralogičeskoj asocijaciji (1967–1969 gg.) – Zapiski min. obšč. 99, 508–513, Lenjingrad.
- Brindley G. W. & Comer J. J., 1960: Electron-optical data for crystals of scarbroite. – Miner. Mag. 32, 363–365, London.
- Doepter C., 1912–1931: Handbuch der Mineralchemie. Bd. I–IV/3. Verl. Steinkopff, Dresden und Leipzig.
- Duffin W. J. & Goodyear J., 1957: X-ray study of scarbroite. – Nature 180, No. 4593, 977, London.
- Duffin W. J. & Goodyear J., 1960: A thermal and X-ray investigation of scarbroite. – Miner. Mag. 32, 353–362, London.
- Fleischer M., 1965: New mineral names. Tucanite. – Amer. Min. 50, 1504–1505, Washington.
- Karšulin M., 1964: Das Mineral $2 \text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ – »Tučanit«. – Symposium sur les bauxites, oxydes et hydroxydes d'aluminium, Zagreb 1–3 Octobre 1963, vol. II, 37–46. Acad. Yougosl. sci. arts, Zagreb.
- Karšulin M. & Bezjak A., 1951: A new form of alumina hydrate. – XIIth Internat. Congress of Pure and Applied Chem., Abstracts of Papers, p. 559, New York.
- Melmore (Sidney), 1930: Ann. Rept. Yorkshire Phil. Soc., 1930 (for 1929), Proc., p. 9. – Citirano prema Duffin & Goodyear, 1960, p. 354 i 362.
- Vernon W. V., 1829: Analysis of an aluminous Mineral in the Collection of the Yorkshire Philosophical Society. – Phil. Mag. 5 (New ser.), 178–180, London.
- Winchell A. N. 1951. Elements of optical mineralogy. Part II: Descriptions of minerals. Fourth ed., Wiley & Sons, Inc. & Chapman & Hall, Ltd. New York – London.

LJ. BARIĆ

ANMERKUNGEN BETREFFS DES MINERALS TUČANITS

Die für Tučanit und Scarbroit bestehenden Angaben, welche durch die Diffraktion der Röntgen- und der Elektronenstrahlen erhalten wurden, weiterhin die Angaben über den Gewichtsverlust während der Erwärmung, dann die Dichte und endlich der von den Kanten der dünntafeligen, rhombenähnlichen Kriställchen eingeschlossene Winkel stimmen weitgehend überein. Fleischer hat schon 1965 Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass Tučanit sehr wahrscheinlich Scarbroit (teilweise dehydrirter) ist.

Von der Kommission für neue Minerale und Mineralnamen der Internationalen mineralogischen Assoziation wurde Tučanit als neues Mineral nicht anerkannt.

Dringend nötig wäre es, die bisher bestehenden Angaben für den »Tučanit« (insbesondere die chemische Analyse) zu revidieren.

Angenommen am 6. Januar 1971.

Mineralogisch-petrographisches Museum
Zagreb, Demetrova 1