

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО МИНЕРАЛА ЛАНШТАЙНИТА $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 3H_2O$

© 2012 г. Р. К. Расцветова, С. М. Аксёнов, Н. В. Чуканов*, И. А. Верин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: rast@ns.crys.ras.ru

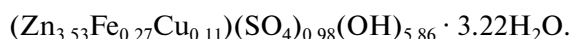
**Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

Поступила в редакцию 16.01.2012 г.

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучен образец нового минерала ланштайнита из зоны окисления гидротермального Pb,Zn,Ag-месторождения Фридрихсзеген (Рейнланд-Пфальц, Германия). Параметры триклинной (псевдоромбической) ячейки: $a = 8.312(1)$, $b = 14.545(1)$, $c = 18.504(2)$ Å, $\alpha = 89.71(1)^\circ$, $\beta = 90.05(1)^\circ$, $\gamma = 90.13(1)^\circ$, $V = 2237.3(3)$ Å³. Структура решена прямыми методами в пр. гр. $P1$ и уточнена до R -фактора 10.7% по 3788 отражениям с $|F| > 3\sigma(F)$ в изотропно-анизотропном приближении. Кристаллохимическая формула ($Z = 8$): $[(Zn_{2.6}Fe_{0.3}Cu_{0.1})^{VI}(OH)_3][Zn^{IV}(OH)_3(H_2O)][SO_4] \cdot 2H_2O$, где квадратными скобками выделены составы слоя из Zn-октаэдров и изолированных Zn- и S-тетраэдров. Изученный минерал химически и структурно близок натуиту и является природным аналогом синтетического тригидрата гидроксисульфата цинка.

Образец с новым минералом ланштайнитом – природным трехводным гидроксисульфатом цинка – был найден в зоне окисления гидротермального Pb,Zn,Ag-месторождения Фридрихсзеген (Рейнланд-Пфальц, Германия) в ассоциации с гидроцинкитом. Новый минерал утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации с названием ланштайнит (ИМА No. 2012-002). Ланштайнит образует бесцветные пластинчатые кристаллы, характеризуется очень низкой твердостью, высокой пластичностью и совершенной слюдоподобной спайностью в одном направлении. Для структурных исследований был отобран фрагмент кристалла размерами $0.4 \times 0.25 \times 0.1$ мм.

Эмпирическая формула, рассчитанная на 13 атомов кислорода ($Z = 8$) по данным рентгено-спектрального и хроматографического анализа:



Параметры триклинной (псевдоромбической) ячейки ($a = 8.312(1)$, $b = 14.545(1)$, $c = 18.504(2)$ Å, $\alpha = 89.71(1)^\circ$, $\beta = 90.05(1)^\circ$, $\gamma = 90.13(1)^\circ$, $V = 2237.3(3)$ Å³) определены на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction с CCD-детектором.

Дифракционный эксперимент получен в полной сфере обратного пространства на том же дифрактометре и содержал 16314 отражений с $|I| > 2\sigma(I)$. Систематические погасания рефлексов соответствовали моноклинной пр. гр. $P2_1$. Однако R -фактор усреднения эквивалентных отражений в рамках этой группы составил 16.3%, что свиде-

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные и характеристика эксперимента для ланштайнита $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 3H_2O$

Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P1$, 8
a, b, c , Å	8.312(1), 14.545(1), 18.504(2)
α, β, γ , град	89.71(1), 90.05(1), 90.13(1)
V , Å ³	2237.3(3)
D_x , г/см ³	2.93
Излучение, λ , Å	MoK $_{\alpha}$, 0.71073
μ , мм ⁻¹	8.94
T , К	293
Размеры кристалла, мм	0.4 × 0.25 × 0.1
Дифрактометр	Xcalibur, CCD-детектор
Тип сканирования	ω
θ_{max} , град	55.56
Пределы h, k, l	$-19 < h < 19$, $-30 < k < 15$, $-30 < l < 31$
Число отражений: измененных/независимых, R_{int} по $I > 5\sigma(I)$	16314/3788, 6.0
Метод уточнения	МНК по F
Число уточняемых параметров	816
R -фактор недостоверности	10.7
Программы	AREN

Таблица 2. Координаты Zn-катионов ($\times 10^4$), S, анионов и молекул воды ($\times 10^3$) и параметры атомных смещений – эквивалентные (для катионов) и изотропные (для анионов)

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ЭКВ/ИЗО}}, \text{\AA}^2$	АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ЭКВ/ИЗО}}, \text{\AA}^2$
Zn1	0985(1)	3183(1)	5000(1)	1.8(1)	ОН1	117(5)	993(3)	436(2)	2.6(5)
Zn2	6049(6)	8218(4)	4849(4)	1.4(1)	ОН2	614(6)	488(4)	439(4)	2.3(6)
Zn3	4069(6)	1707(5)	5099(5)	2.6(1)	ОН3	490(4)	070(2)	438(2)	0.1(7)
Zn4	9109(7)	6736(5)	4917(4)	1.9(1)	ОН4	981(3)	562(2)	435(2)	0.2(5)
Zn5	4777(7)	3919(5)	5048(4)	2.8(1)	ОН5	167(5)	188(3)	451(1)	0.9(5)
Zn6	9756(6)	8965(5)	4825(4)	2.0(2)	ОН6	621(4)	169(3)	546(3)	1.1(4)
Zn7	6763(6)	0273(5)	5037(6)	2.7(2)	ОН7	679(4)	700(2)	456(2)	1.2(4)
Zn8	1765(6)	5274(4)	5161(4)	1.3(2)	ОН8	371(5)	843(3)	444(3)	0.5(4)
Zn9	0480(7)	1005(6)	4997(6)	2.0(2)	ОН9	898(6)	346(2)	441(4)	1.3(7)
Zn10	5429(9)	6007(6)	5086(5)	1.8(2)	ОН10	252(4)	418(2)	443(2)	0.3(4)
Zn11	7471(6)	2483(5)	4964(6)	1.7(1)	ОН11	115(5)	655(4)	554(3)	0.7(5)
Zn12	2435(7)	7467(4)	5053(5)	1.7(1)	ОН12	745(3)	910(3)	453(2)	0.3(4)
Zn13	5700(8)	3163(5)	0018(4)	2.5(1)	ОН13	039(6)	773(3)	446(3)	0.9(6)
Zn14	0716(9)	8182(6)	0012(6)	1.9(1)	ОН14	536(6)	269(2)	457(3)	2(1)
Zn15	944(1)	4007(6)	0030(5)	2.1(1)	ОН15	952(7)	230(2)	575(1)	3.3(9)
Zn16	2300(9)	2586(6)	0271(6)	2.3(1)	ОН16	477(8)	719(3)	553(3)	2(1)
Zn17	4549(8)	9017(5)	-0003(5)	1.5(1)	ОН17	685(4)	356(3)	581(4)	1.4(9)
Zn18	7315(6)	7624(4)	0105(4)	0.7(1)	ОН18	166(3)	864(2)	574(2)	0.2(4)
Zn19	5299(8)	1070(5)	-0094(5)	1.5(1)	ОН19	899(2)	013(2)	553(2)	0.2(4)
Zn20	0318(7)	6069(5)	-0002(4)	1.0(1)	ОН20	565(3)	986(3)	928(3)	1.5(7)
Zn21	1561(8)	0298(6)	0002(5)	1.9(1)	ОН21	396(6)	520(3)	555(3)	1.2(9)
Zn22	6567(8)	5308(5)	0057(4)	1.1(1)	ОН22	080(4)	491(4)	939(4)	2(1)
Zn23	8798(9)	1674(6)	-0089(4)	1.4(1)	ОН23	975(5)	045(3)	934(2)	1.1(6)
Zn24	3766(9)	6652(6)	-0021(6)	2.2(1)	ОН24	091(3)	136(2)	055(3)	0.7(7)
Zn25	3317(7)	9638(5)	4023(4)	2.3(1)	ОН25	261(5)	078(3)	555(3)	1.4(7)
Zn26	8328(8)	4638(5)	4205(4)	2.1(1)	ОН26	466(5)	549(3)	936(4)	1.1(8)
Zn27	8311(8)	4653(5)	5975(4)	3.1(1)	ОН27	758(5)	587(3)	570(3)	1.3(7)
Zn28	3260(1)	9653(8)	5950(7)	2.6(2)	ОН28	599(5)	643(3)	061(2)	1.2(7)
Zn29	8009(9)	9610(6)	0979(6)	2.1(1)	ОН29	033(5)	434(3)	564(2)	0.6(5)
Zn30	3007(9)	4629(5)	0968(5)	1.5(1)	ОН30	542(5)	935(3)	577(2)	1.5(6)
Zn31	8108(8)	9632(7)	8983(7)	2.5(1)	ОН31	678(2)	212(2)	947(3)	0.4(4)
Zn32	3080(8)	4618(5)	9095(4)	1.0(1)	ОН32	159(5)	704(3)	956(3)	0.6(5)
S1	827(2)	137(2)	347(1)	2.5(3)	ОН33	721(5)	399(3)	967(3)	2(1)
S2	328(2)	633(1)	361(1)	2.8(1)	ОН34	223(5)	913(4)	957(4)	2(1)
S3	319(2)	295(1)	669(1)	2.7(1)	ОН35	231(4)	585(2)	062(2)	0.7(6)
S4	823(2)	795(1)	653(1)	2.6(3)	ОН36	754(7)	092(4)	063(4)	1.7(9)
S5	804(2)	289(1)	153(6)	1.7(3)	ОН37	433(4)	230(3)	065(3)	1(1)
S6	308(2)	792(1)	152(7)	2.0(2)	ОН38	377(6)	-001(4)	048(4)	2(1)
S7	319(2)	134(1)	859(1)	3.7(3)	ОН39	939(3)	730(3)	051(2)	1.0(7)
S8	822(1)	636(1)	846(6)	1.7(3)	ОН40	871(6)	822(4)	923(3)	2.6(7)
O1	918(7)	060(5)	316(2)	2.0(7)	ОН41	378(5)	329(6)	942(4)	3(1)
O2	810(7)	137(5)	430(2)	1(1)	ОН42	874(6)	502(4)	054(4)	2(1)
O3	435(5)	568(5)	322(2)	1.4(5)	ОН43	519(4)	417(2)	061(2)	2(1)
O4	319(4)	290(5)	585(2)	1.2(3)	ОН44	515(4)	775(3)	-065(3)	0.8(7)

Таблица 2. Окончание

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв/изо}}, \text{\AA}^2$	Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв/изо}}, \text{\AA}^2$
O5	327(2)	633(2)	439(2)	1(1)	ОН45	656(5)	884(2)	041(3)	1.1(8)
O6	820(2)	797(2)	570(2)	1.3(4)	ОН46	027(4)	279(2)	956(2)	0.4(7)
O7	496(5)	298(3)	679(2)	1.0(6)	ОН47	168(4)	373(3)	054(2)	1.2(8)
O8	-007(4)	810(2)	674(2)	1.2(4)	ОН48	039(3)	936(3)	071(2)	1.0(6)
O9	381(6)	725(4)	340(3)	3(1)	W1	306(3)	460(3)	208(2)	2.5(5)
O10	229(9)	376(5)	686(4)	2.3(7)	W2	767(6)	985(3)	207(2)	4(1)
O11	716(4)	863(3)	682(2)	1.4(4)	W3	187(4)	853(3)	796(2)	1.5(5)
O12	902(1)	231(5)	324(3)	3(1)	W4	48(10)	293(7)	305(5)	3(3)
O13	647(9)	120(6)	334(4)	3(1)	W5	44(10)	567(3)	696(3)	5.7(4)
O14	163(8)	625(5)	329(3)	2.4(8)	W6	-004(7)	784(4)	279(4)	2.9(7)
O15	699(4)	363(3)	186(2)	0.3(4)	W7	939(7)	097(2)	696(4)	2(2)
O16	201(6)	864(5)	177(3)	1.8(9)	W8	693(8)	347(7)	798(4)	3(1)
O17	964(4)	312(4)	185(3)	0.3(4)	W9	107(4)	142(3)	217(4)	1.6(6)
O18	250(5)	213(3)	674(3)	2.3(6)	W10	643(3)	646(3)	210(2)	0.9(7)
O19	300(5)	790(3)	070(3)	4.0(6)	W11	150(3)	420(3)	310(2)	2.5(6)
O20	465(5)	798(3)	175(3)	1.5(8)	W12	700(3)	820(3)	310(2)	2.7(7)
O21	762(9)	703(5)	677(5)	3(1)	W13	011(6)	-751(4)	-196(4)	2.6(7)
O22	818(9)	283(5)	070(5)	2.6(3)	W14	-514(6)	-282(4)	-229(3)	2.5(7)
O23	734(4)	201(2)	178(1)	0.3(4)	W15	376(6)	964(4)	288(3)	2.0(6)
O24	217(8)	699(4)	163(6)	2(1)	W16	848(6)	458(4)	308(3)	2(1)
O25	804(8)	635(4)	925(6)	1.3(5)	W17	339(6)	966(4)	705(3)	2.6(6)
O26	300(8)	140(4)	940(6)	0.3(5)	W18	798(6)	482(4)	719(3)	3.0(6)
O27	340(6)	237(4)	850(3)	2.5(8)	W19	322(5)	469(3)	-216(3)	2.4(6)
O28	431(7)	072(4)	854(2)	3(1)	W20	795(5)	960(3)	-218(3)	1.6(4)
O29	144(8)	133(5)	849(4)	2.8(8)	W21	124(5)	577(3)	692(3)	2.9(7)
O30	863(4)	711(2)	807(1)	3.5(6)	W22	590(5)	101(3)	699(3)	3.9(6)
O31	657(6)	618(4)	806(4)	2.9(5)	W23	398(5)	103(3)	204(3)	3.9(7)
O32	917(5)	568(3)	807(2)	3.0(5)	W24	941(5)	658(3)	205(3)	4.4(6)

тельствовало как о несовершенстве монокристалла, так и, вероятно, о завышенной симметрии. В подтверждение последнего предположения получить прямыми методами [1] фрагмент структуры из 10 атомов удалось лишь в группе $P\bar{1}$ с использованием 4135 усредненных отражений (R -фактор усреднения 6%). Но и в этом приближении поиск полной модели из серии синтезов оставался проблематичным, что вынудило понизить симметрию до наиболее низкосимметричной пр. гр. $P1$, в рамках которой процедура “коррекции фаз” [2] выявила все 144 позиции. Уточнение МНК этой модели с учетом поглощения по программе DIFABS [3] снизило R до 10.7% в изотропном приближении для анионов и молекул воды и анизотропном для катионов. Характеристика кристалла и эксперимента приведены в табл. 1,

окончательные координаты и тепловые параметры — в табл. 2, характеристики полиэдров — в табл. 3.

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 8$): $[(Zn_{2.6}Fe_{0.3}Cu_{0.1})^{VI}(OH)_3][Zn^{IV}(OH)_3(H_2O)][SO_4] \cdot 2H_2O$, где квадратными скобками выделены слой из связанных через общие ребра Zn-октаэдров и изолированные Zn- и S-центрированные тетраэдры. OH-группы и молекулы воды в свободных вершинах Zn-тетраэдров установлены расчетом локального баланса валентностей по Брезе [4].

Основой структуры ланштайнита являются бруситоподобные слои из реберно-связанных октаэдров ZnO_6 . Слои характеризуются шестичленными кольцами с вакантными центральными октаэдра-

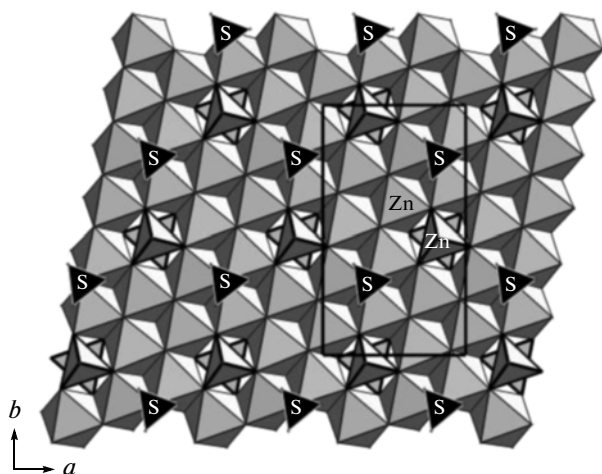


Рис. 1. Слой из реберно-связанных октаэдров Zn и соединенных с ним вершинами Zn- и S-тетраэдров.

ми, которые сверху и снизу слоя прикрываются Zn-тетраэдрами (рис. 1). Такие слои имеются в Zn-содержащих минералах шуленбергите, ктенаците, христалите, гордаите, намуците и ряде других [5].

К слоям из Zn(1)–Zn(24)-октаэдров и Zn(25)–Zn(32)-тетраэдров “подвешиваются” сверху и снизу S-тетраэдры. Средние расстояния Zn–O в октаэдрах находятся в пределах 2.04–2.23 Å, а в тетраэдрах ZnO₄ – 1.92–2.09 Å. Расстояния S–O в сульфатных тетраэдрах не выходят за пределы 1.45–1.53 Å.

В структуре ланштайнита присутствуют два химически и топологически идентичных электронейтральных слоя, сдвинутых друг относительно друга на $1/2 a$ (рис. 2). Период $c/2 = 9.52$ Å отвечает расстоянию между слоями, объединенными только водородными связями молекул воды (рис. 3). Эта особенность кристаллической структуры объясняет очень низкую твердость нового минерала. Распределение молекул воды в пространстве между слоями разупорядоченно и не подчиняется центру симметрии, что является основной причиной понижения пространственной группы до $P1$.

Синтетические сульфаты цинка характеризуются общей формулой $n(\text{Zn}(\text{OH})_2)$, $\text{ZnSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где: $1 < n < 7$, $0 < m < 5$. [6]. Новый минерал с идеализированной формулой $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является природным аналогом тригидрата сульфата цинка $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [7], структура которого решена с R -фактором 13%. Она характеризуется триклинной ячейкой с параметрами $a = 8.367(3)$, $b = 8.393(3)$, $c = 18.569(5)$ Å, $\alpha = 90.29(3)^\circ$, $\beta = 89.71(3)^\circ$, $\gamma = 120.53(3)^\circ$, $V = 1123.2(6)$ Å³ и пр. гр. $\bar{1}$. Матрица перехода от псевдоромбической ячейки нового минерала к

Таблица 3. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
		Минимальное	Максимальное	Среднее
Zn1	6	2.03	2.450	2.20
Zn2	6	1.82	2.437	2.15
Zn3	6	1.90	2.349	2.11
Zn4	6	1.98	2.434	2.14
Zn5	6	2.04	2.467	2.22
Zn6	6	1.99	2.521	2.18
Zn7	6	2.02	2.364	2.16
Zn8	6	1.96	2.43	2.15
Zn9	6	1.84	2.48	2.15
Zn10	6	1.89	2.25	2.08
Zn11	6	1.80	2.27	2.08
Zn12	6	1.91	2.23	2.10
Zn13	6	1.85	2.465	2.04
Zn14	6	1.91	2.321	2.10
Zn15	6	1.84	2.356	2.08
Zn16	6	1.80	2.43	2.11
Zn17	6	1.80	2.441	2.07
Zn18	6	1.93	2.516	2.18
Zn19	6	2.11	2.40	2.23
Zn20	6	1.94	2.381	2.14
Zn21	6	1.93	2.284	2.05
Zn22	6	1.98	2.447	2.15
Zn23	6	1.97	2.289	2.13
Zn24	6	2.04	2.34	2.18
Zn25	4	1.93	2.146	2.04
Zn26	4	1.83	2.07	1.92
Zn27	4	1.845	2.28	2.02
Zn28	4	1.86	2.03	1.95
Zn29	4	1.95	2.07	2.04
Zn30	4	1.89	2.05	1.96
Zn31	4	1.93	2.15	2.09
Zn32	4	1.88	2.33	2.08
S1	4	1.48	1.55	1.53
S2	4	1.44	1.49	1.47
S3	4	1.32	1.55	1.45
S4	4	1.44	1.54	1.49
S5	4	1.47	1.55	1.50
S6	4	1.37	1.56	1.48
S7	4	1.30	1.52	1.45
S8	4	1.34	1.57	1.46

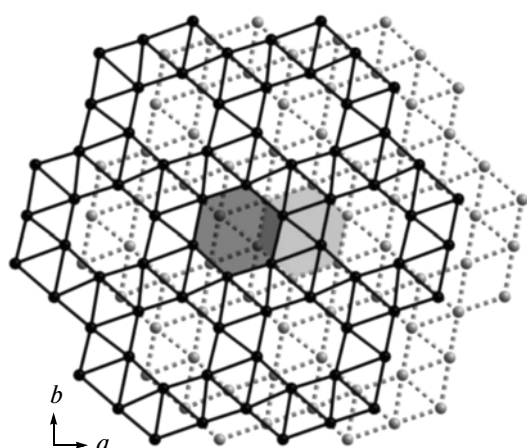


Рис. 2. Схема сдвига слоев из Zn-октаэдров (октаэдры в центре шестичленных колец вакантны) друг относительно друга на $1/2a$. Атомы Zn обозначены черными и серыми кружками, а их соединения сплошными и пунктирными линиями. Пустые октаэдры закрашены соответственно черным и серым цветом.

псевдотригональной ячейке тригидрата сульфата цинка: $[-1\ 0\ 0/0.5\ 0.5\ 0/0\ 0\ -1]$. Соответствующая обратная матрица перехода: $[1\ 0\ 0/1\ 2\ 0/0\ 0\ 1]$.

В структуре нового минерала реализуется сдвиг слоев на $1/2a$ (рис. 2), идентичный с учетом различий системы координат сдвигу, фиксированному в синтетическом тригидрате на $1/2[a + b]$. По составу и топологии слоев изученный минерал родственен тригональному четырехводному минералу намууиту $(Zn,Cu)_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 4H_2O$ [6, 8] и его синтетическому аналогу $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 4H_2O$ [9]. Однако в намууите слои не сдвинуты друг относительно друга, а трансляционно идентичны, что приводит к уменьшению ячейки вдвое, а параметр $c = 10.54(1)$ Å намууита больше $1/2c$ изученного минерала (9.25 Å) за счет большего количества молекул воды между слоями намууита.

Новый минерал, природный тригидрат Zn-сульфата, и его синтетический аналог могут служить примером сочетания двух типов координации одного и того же элемента в структуре. Атомы Zn в силу строения его электронной оболочки тяготеют к тетраэдрической координации. Тетраэдры цинка характеризуются сильными ковалентными связями в отличие от октаэдров с ионно-ковалентными связями. Однако условия кристаллизации, по-видимому, могут вынуждать этот элемент занимать наряду с тетраэдрическими октаэдрические позиции с реализацией последних по остаточному принципу.

Таким образом, наличие в структуре гетерополиэдрических слоев и их объединение слабыми водородными связями приводит к дефектам упаковки последовательности слоев, что явля-

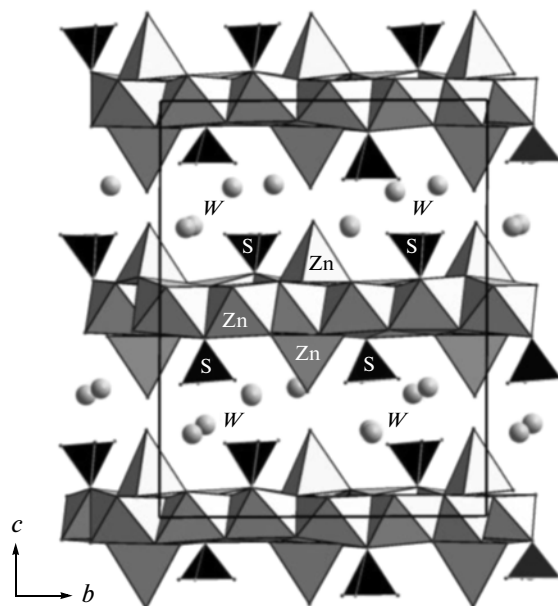


Рис. 3. Структура ланшанита $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 3H_2O$ в проекции на плоскость (110).

ется причиной несовершенства как монокристалла, так и полученного от него дифракционного эксперимента и, как следствие, недостаточно низкого значения достигнутого R -фактора. Тем не менее, модель структуры нового минерала согласована по катионному составу, тепловым параметрам, межатомным расстояниям и балансу зарядов на анионах. Она полностью соответствует модели синтетического тригидрата сульфата цинка, и в ее достоверности нет никаких сомнений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-05-00092а, 11-05-00397-а) и НШ-2150.2912.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
2. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 3. С. 592.
3. Walker N., Stuart D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. № 2. P. 158.
4. Brese N.E., O'Keefe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
5. Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C. // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 40. P. 1.
6. Groat Lee A. // Am. Mineral. 1996. V. 81. P. 238.
7. Bear I.J., Grey I.E., Madsen I.C. et al. // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. P. 32.
8. Bevins R.E., Turgoose S., Williams P.A. // Mineral Mag. 1981. V. 46. P. 51.
9. Glibert J. // Bull. Soc. Chim. Belges. 1977. V. 86. P. 1.