

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.753.1

© Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,* Д. чл. И. В. ПЕКОВ,** Ш. МЁККЕЛЬ,***
А. Е. ЗАДОВ,**** В. Т. ДУБИНЧУК*****

ЦИНКЛИПСКОМБИТ $ZnFe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

N. V. CHUKANOV, I. V. PEKOV, S. MÖCKEL, A. E. ZADOV, V. T. DUBINCHUK.
ZINCLIPSCOMBITE $ZnFe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$ — A NEW MINERAL

* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка
** Московский государственный университет, 119899, Воробьевы горы
*** MIKON Mineralienkontor GmbH, Neudorfer Str. 18. D-09629 Burkensdorf, Germany
**** НПО «Регенератор», 127018, Москва, 3-й проезд Марьиной Рощи, д. 40
***** Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС),
109017, Москва, Старомонетный пер., 31

A new mineral zinclipscombite has been found together with apophyllite, quartz, baryte, jarosite, plumbojarosite, turquoise and calcite in the Silver Coin mine, Valmy, Edna Mountains, Humboldt Co., Nevada, USA. The new mineral forms spheroidal, fibrous aggregates; thickness of the fibers stretched along *c* is up to 20 μm ; diameter of spherules — up to 2.5 mm. Color dark-green to brown, streak light-green to beige, luster vitreous, translucent. Mohs' hardness is 5, brittle, cleavage none observed, fracture uneven. $D_{\text{meas}} = 3.65(4) \text{ g/cm}^3$ (by hydrostatic weighing), $D_{\text{calc}} = 3.727 \text{ g/cm}^3$ (with the powder data). Wavenumbers of absorption bands in the IR spectrum of zinclipscombite are (cm^{-1} ; sh — shoulder, w — weak band; wavenumbers of the strongest bands are underlined): 3535, 3330 sh, 3260, 1625 w, 1530 w, 1068, 1047, 1022, 970 sh, 768 w, 684 w, 609, 502, 460. The Mössbauer spectrum of zinclipscombite contains only a doublet, corresponding to Fe^{3+} with 6-fold coordination, with quadrupole splitting of 0.562 mm/s; Fe^{2+} is absent. The mineral is optically uniaxial, positive, $\omega = 1755(5)$, $\varepsilon = 1.795(5)$. Pleochroism: *X* = bright-green to blue-green, *Z* = light greenish brown (*X* > *Z*). Chemical composition (electron microprobe, mean of 5 point analyses, wt. %): CaO 0.30, ZnO 15.90, Al_2O_3 4.77, Fe_2O_3 35.14, P_2O_5 33.86, As_2O_5 4.05, H_2O (determined by Penfield method) 4.94, total 98.96 %. The empirical formula, based on $(PO_4, AsO_4)_2$, is: $(Zn_{0.76}Ca_{0.02})_{\Sigma 0.78}(Fe_{1.72}Al_{0.36})_{\Sigma 2.08}[(PO_4)_{1.86}(AsO_4)_{0.14}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{1.80} \cdot 0.17H_2O$. The idealized formula is $ZnFe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$. Zinclipscombite is tetragonal, space group $P4_32_12$ or $P4_12_12$; $a = 7.242(2) \text{ \AA}$, $c = 13.125(5) \text{ \AA}$, $V = 688.4(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. The strongest reflections of the powder diffraction pattern [d , Å (I , %) (hkl)] are: 4.79(80)(111), 3.32(100)(113), 3.21(60)(210), 2.602(45)(213), 2.299(40)(214), 2.049(40)(106), 1.663(45)(226), 1.605(50)(421, 108). Zinclipscombite is an analogue of lipscombite, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$ (tetragonal), with Zn instead of Fe^{2+} . The mineral is named for its chemical composition, the Zn-dominant analogue of lipscombite. The holotype specimen is deposited in the Mineralogical Collection of the Technische Universität Bergakademie Freiberg, Germany.

Впервые название «липскомбит» было применено к ряду синтетических фосфатов Fe^{2+} и Fe^{3+} переменного состава (Gheith, 1953). Природный аналог одного из этих соединений немного позже был найден в пегматите Отов близ Домажлице (Domažlice) в Богемии, Чехия, охарактеризован методами рентгенографии и химического анализа и описан под тем же названием липскомбит (Sech e. a., 1961). Эмпирическая формула этого образца может быть записана в виде $[Fe_{0.77}^{2+}Mn_{0.16}^{2+}Zn_{0.02}(Ca, Mg)_{0.01}] \cdot Fe_{2.01}^{3+}(PO_4)_2(OH)_{1.95}(H_2O)_{0.1}$. Таким образом, пегматит Отов является местом первой находки минерала липскомбита (см., например, Mandarino, Back, 2004).

¹ Новый минерал цинклипскомбит и его название рассмотрены Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 16 января 2006 г. и утверждены Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 1 мая 2006 г.

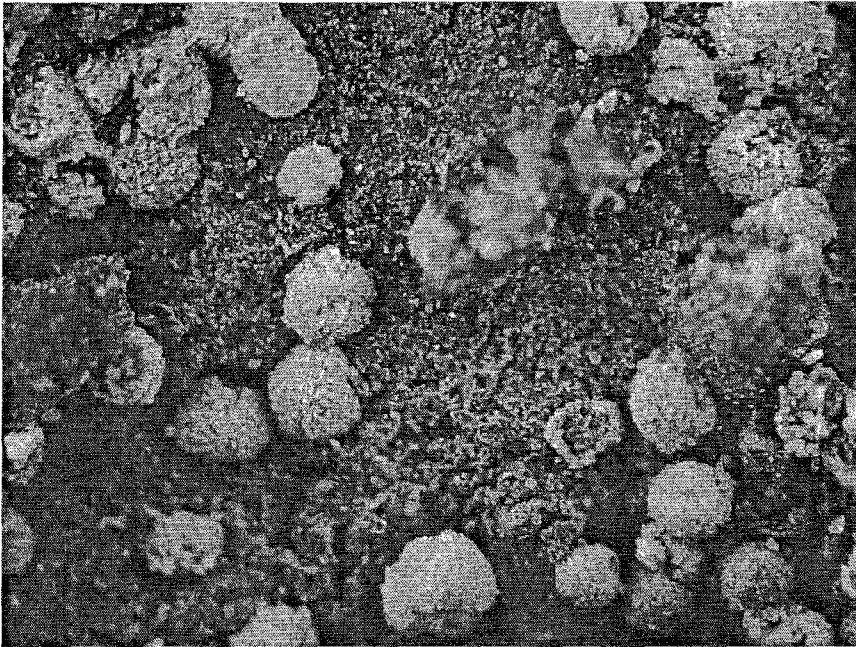


Рис. 1. Сферолиты цинклипскомбита (диаметр — до 2 мм) на кварце.

Fig. 1. Spherules of zinclipscornbite (diameter up to 2 mm) on quartz.

Наряду с существенно железистым липскомбитом известен его марганцовистый аналог с формулой $Mn_{0.47}^{2+}Fe_{0.22}^{2+}Fe_{2.68}^{3+}(PO_4)_{2.00}(OH)_{2.10}$ из рудника Сапукайя (Sapucaia mine) в штате Минас Жерайс, Бразилия (Lindberg, 1962). Этот минерал нуждается в дополнительном исследовании. В частности, приведенная для него формула не сбалансирована по зарядам и содержит избыток катионов по сравнению с кристаллохимической формулой (см. ниже). «Липскомбит» с преобладанием Mn^{2+} над Fe^{2+} был найден также в Цириловском пегматите (Cyrilovský pegmatite) в Восточной Моравии, Чехия (Staněk, 1971).

Безмарганцевый липскомбит с различными соотношениями $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ и формулами, варьирующими от $Fe_{0.97}^{2+}Fe_{2.03}^{3+}(PO_4)_{1.98}(OH)_{1.99}$ до $Fe_{0.63}^{2+}Fe_{2.31}^{3+}(PO_4)_{1.96}(OH)_{2.13}$, а также аналогичные Mn-содержащие фазы $(Fe_x^{2+}Mn_y^{2+})Fe_{3-x-y}^{3+}(PO_4)_2(OH)_{3-x-y}$ (с y от 0 до 0.26) были синтезированы и изучены методами рентгенографии, мёссбауэровской спектроскопии и электрокинетики (Vochten, de Grave, 1981; Vochten a. e., 1983).

Кристаллическая структура была изучена только для синтетического аналога липскомбита с кристаллохимической формулой $Fe(1)_{0.95}Fe(2)_{2.00}(PO_4)_2(OH)_2$, где Fe(1) — в основном ионы Fe^{2+} , распределенные по двум частным позициям, а Fe(2) — ионы Fe^{3+} , занимающие одну общую позицию; пространственная группа этого соединения $P4_32_12$ (Vencato e. a., 1989).

В настоящей работе выполнено исследование нового минерала **цинклипскомбита** — аналога липскомбита с цинком вместо двухвалентного железа. Он происходит из месторождения бирюзы Силвер Койн, расположенного в горах Эдна, район Валми, округ Гумбольдт (Silver Coin mine, Valmy, Edna Mountains, Humboldt County), Невада, США (координаты $40^{\circ}50'44''$ с. ш., $117^{\circ}19'26''$ з. д.). Ассоциирующие минералы: апофиллит, кварц, барит, ярозит, плюмбоярозит, бирюза и кальцит. Ранее на этом месторождении был описан липскомбит (Castor, Ferdock, 2004). Цинклипскомбит образует сферолиты диаметром до 2.5 мм, нарастающие на стенки трещин в жильном кварце (рис. 1); по отношению к апофиллиту новый минерал является более ранним, что говорит о его гидротермальном происхождении. Сферолиты цинклипскомбита имеют радиально-волокнутое строение; толщина отдельных волокон (вытянутых в направлении c) достигает 20 мкм (рис. 2). Цвет нового минерала темно-зеленый или корич-

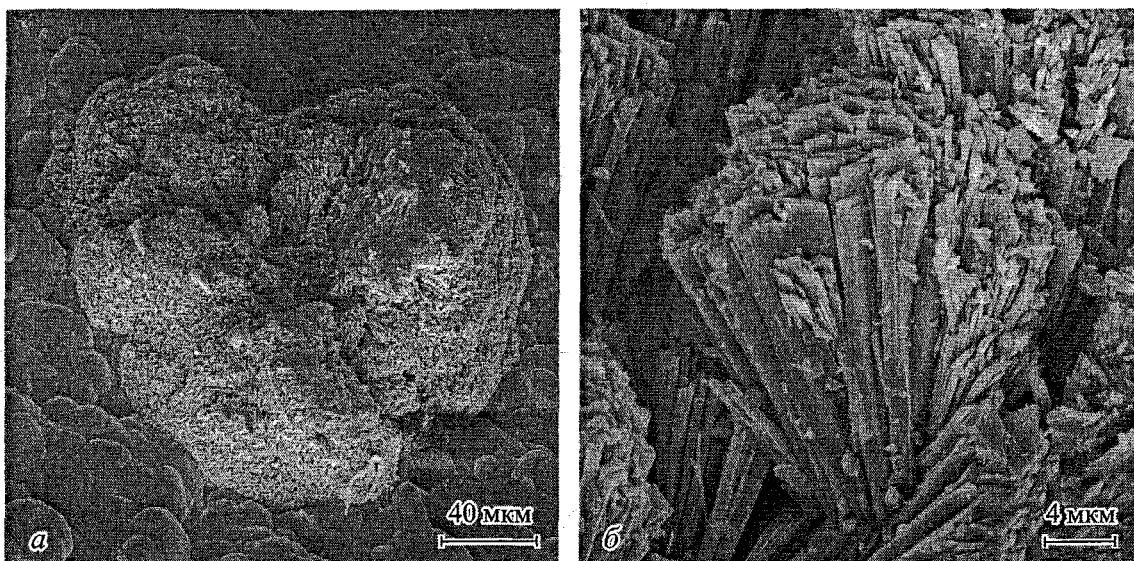


Рис. 2. Агрегаты кристаллов цинклипскомбита. РЭМ-фото.

Fig. 2. Aggregates of zinclipscombite crystals. REM-photos.

нево-зеленый до бурого, черта светло-зеленая до светло-коричневой. Блеск стеклянный. Цинклипскомбит хрупкий, твердость агрегатов по шкале Мооса 5. Спайность не наблюдается, излом неровный. Плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляет $3.65(4)$ г/см³; вычисленная плотность — 3.727 г/см³.

Новый минерал оптически одноосный, положительный; $n_0 = 1.755(5)$, $n_e = 1.795(5)$. Плеохроизм сильный: минерал ярко-зеленый до сине-зеленого вдоль X ; светлый зеленовато-бурый вдоль Z ($X > Z$). Измерения с использованием высокопреломляющих иммерсионных жидкостей выполнены в лаборатории Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН.

По ИК-спектру (рис. 3) цинклипскомбит близок к липскомбиту; волновые числа полос (см⁻¹; сильные полосы подчеркнуты; сл — слабая полоса; пл — плечо); 3535, 3330 пл, 3260, 1625 сл, 1530 сл, 1068, 1047, 1022, 970 пл, 768 сл, 684 сл, 609, 502, 460. Присутствие в ИК-спектре относительно сильных полос в диапазоне 3200—3600 см⁻¹ и слабых полос в диапазоне 1500—1700 см⁻¹ свидетельствует о высоком содержании в минерале гидроксильных групп и низком — молекул воды. Полосы групп $(\text{CO}_3)^{2-}$ в ИК-спектре отсутствуют.

В мёссбауэровском спектре цинклипскомбита достоверно наблюдается единственный дублет с квадрупольным расщеплением 0.562 мм/с (рис. 4), относящийся к ионам Fe³⁺ в октаэдрической координации. Слабая асимметризация этого дублета (на уровне

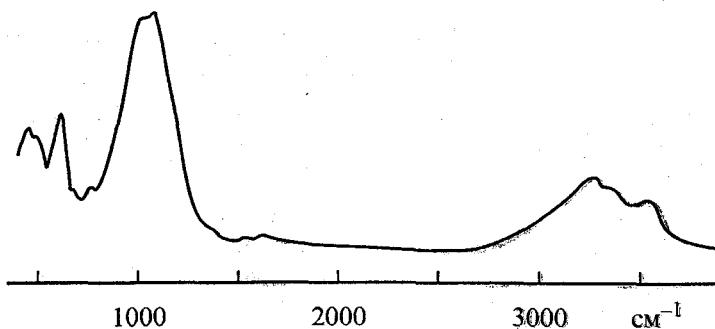


Рис. 3. ИК-спектр цинклипскомбита.

Fig. 3. IR spectrum of zinclipscombite.

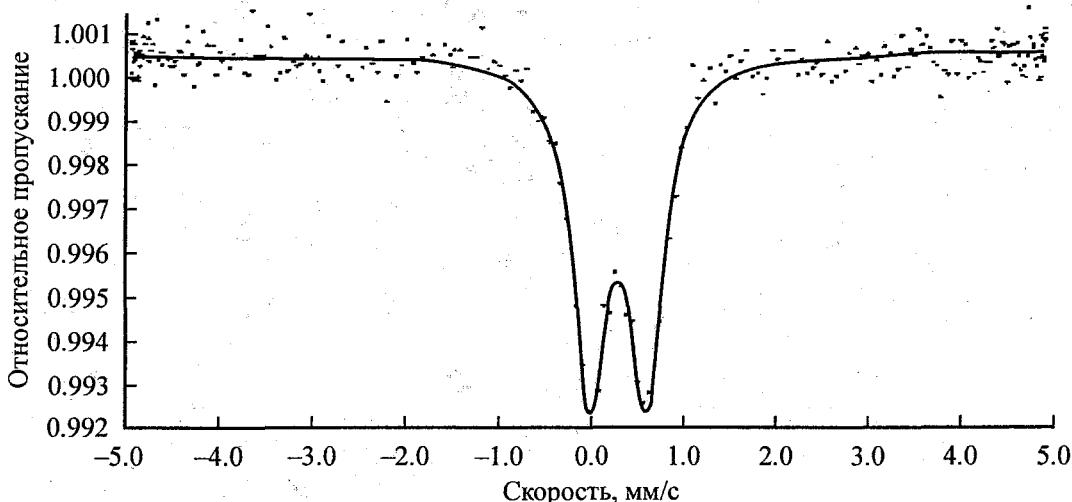


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр цинклипскомбита.

Fig. 4. Mössbauer spectrum of zinclipscombite.

экспериментальной погрешности) позволяет допустить, что небольшая часть октаэдров Fe^{3+}O_6 имеет конформацию, отличающуюся от конформации преобладающей формы Fe^{3+} в цинклипскомбите. Линии ионов Fe^{2+} в мёссбауэровском спектре отсутствуют.

Химический состав цинклипскомбита (электронно-зондовые данные, среднее из 5 анализов; содержание H_2O определено методом Пенфильда) приведен в табл. 1. Содержания K, Sr, Ba, Pb, Mn, Ni, Cr, Si, S, V, F ниже пределов обнаружения для этих элементов (т. е. <0.05 — 0.2 мас. %). Для Mg в присутствии 1.5 — 6.0 мас. % As_2O_5 предел обнаружения выше (от 0.3 до 1.1 %) из-за существенного перекрытия линий этих элементов в энергодисперсионном рентгеновском спектре.

Эмпирическая формула минерала в расчете на $(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_2$ (т. е. при $Z = 4$) имеет вид: $(\text{Zn}_{0.76}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 0.78}(\text{Fe}_{1.72}\text{Al}_{0.36})_{\Sigma 2.08}[(\text{PO}_4)_{1.86}(\text{AsO}_4)_{0.14}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{1.80} \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$. Идеализированной формуле $\text{ZnFe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ отвечает состав: ZnO 20.29, Fe_2O_3 39.82, P_2O_5 35.39, H_2O 4.49, сумма 100.00 мас. %.

Методом микродифракции электронов на микроскопических монокристаллах для цинклипскомбита установлена тетрагональная ячейка с параметрами $a = 7.24 \text{ \AA}$, $c = 13.16 \text{ \AA}$. Уточненные по дебаеграмме нового минерала (FeK_α -излучение, диаметр

Таблица 1

Химический состав цинклипскомбита

Chemical composition of zinclipscombite

Компонент	Содержание, мас.%	Пределы содержания	Эталон
CaO	0.30	0.1—0.6	Диопсид
ZnO	15.90	13.8—17.9	Zn
Al_2O_3	4.77	3.1—6.3	Al_2O_3
Fe_2O_3	35.14	31.4—38.8	Fe
P_2O_5	33.86	32.5—35.3	LaPO_4
As_2O_5	4.05	1.5—6.0	As
H_2O	4.94		
Сумма	98.96		

Примечание. Все железо в соответствии с данными мёссбауэровской спектроскопии дано в форме Fe_2O_3 .

Порошковые рентгеновские данные для цинклипскомбита

X-ray powder diffraction data for zinclipscorbite

<i>I</i>	$d_{изм.}, \text{Å}$	$d_{выч.}, \text{Å}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{изм.}, \text{Å}$	$d_{выч.}, \text{Å}$	<i>hkl</i>
10	6.33	6.341	101	30	2.108	2.114	303
80	4.79	4.771	111	40	2.049	2.094	106
10	3.62	3.621	200	10	2.034	2.039, 2.029	215, 313
100	3.32	3.326	113	5	1.967	1.986, 1.945	321, 304
60	3.21	3.239	210	15 ш	1.929	1.921	322
15	3.17	3.170	202	20 ш	1.835	1.833, 1.825	225, 323
35	3.095	3.144	211	20	1.769	1.761	117
35	2.996	2.989	104	5	1.696	1.697, 1.693	412, 331
30	2.830	2.790	203	45	1.663	1.663	226
5	2.713	2.763	114	50 ш	1.605	1.607, 1.600	421, 108
45	2.602	2.603	213	5	1.556	1.562, 1.549	118, 414
5	2.422	2.432	204	20	1.519	1.519	423
30	2.400	2.385	222	25	1.449	1.452, 1.450, 1.448	424, 317, 430
40	2.299	2.305	214	15	1.373	1.375, 1.375, 1.371, 1.370	433, 503, 327, 416
5	2.205	2.210	223	20	1.307	1.303, 1.302, 1.302	514, 407, 426
15	2.161	2.162	312				

Примечание. ш — широкая линия.

Таблица 3

Сравнительные данные для цинклипскомбита и липскомбита

Comparative data for zinclipscorbite and lipscombite

Минерал	Цинклипскомбит	Липскомбит
Формула	$\text{ZnFe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$
Симметрия	Тетрагональный, $P4_32_12$ или $P4_12_12$	Тетрагональный, $P4_32_12^*$
$a, \text{Å}$	7.242	7.310*
$c, \text{Å}$	13.125	13.212*
$V, \text{Å}^3$	688.4	706.0*
Z	4	4*
Сильные линии рентгенограммы: $d, \text{Å} (I, \%)^{**}$	4.79 (80) 3.32 (100) 3.21 (60) 2.602 (45) 2.299 (40) 2.049 (40) 1.663 (45) 1.605 (50)	4.864 (10) 3.669 (25) 3.329 (100) 3.200 (70) 2.616 (20) 2.299 (25) 2.056 (55) 1.845 (20)
Оптические данные:		
n_o	1.755	Нет данных
n_e	1.795	
Плотность, г/см^3	3.727 (вычисленная) 3.65 (измеренная)	3.68 (вычисленная)*
Ссылка	Настоящая работа	Čech e. a., 1961 Vochten e. a., 1983

Примечание. * Данные для структурно изученного образца синтетического липскомбита (Vencato e. a., 1989); ** значения $d, \text{Å} (I, \%)$ для наиболее сильных отражений на рентгенограмме синтетического липскомбита (Vochten e. a., 1983): 4.885 (26), 3.337 (100), 3.223 (30), 2.604 (30), 2.062 (20), 1.678 (25), 1.661 (20), 1.611 (30).

камеры 86 мм, эталон — кремний; табл. 2) параметры элементарной ячейки: $a = 7.242(2) \text{ \AA}$, $c = 13.125(5) \text{ \AA}$, $V = 688.4(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Систематические погасания указывают на возможные пространственные группы $P4_32_12$ и $P4_12_12$, первая из которых соответствует симметрии искусственного липскомбита (Vencato e. a., 1989).

Сравнительные характеристики цинклипскомбита и липскомбита приведены в табл. 3. В отличие от липскомбита новый минерал не содержит Fe^{2+} . В то же время по параметрам элементарных ячеек, порошкограммам и физическим свойствам эти минералы сходны. Дебаеграмма цинклипскомбита не содержит линий, противоречащих пространственной группе $P4_32_12$, найденной для синтетического аналога липскомбита методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Исходя из этого можно с очень большей долей вероятности предположить, что липскомбит и цинклипскомбит изоструктурны, причем в последнем Zn (вместе с частью Fe^{3+} и/или Al) входит в позицию Fe(1). Возможно, что именно с нахождением Fe^{3+} не только в позиции Fe(2), но и частично в позиции Fe(1) связана слабая асимметризация мёссбауэровского спектра нового минерала.

Для цинклипскомбита коэффициент сходимости состава, оптических параметров и плотности по Гладстоуну-Дейлу (Mandarino, 1981), $1 - K_p/K_C$, сильно зависит от способа расчета. Если при расчете K_C использовать общий коэффициент для компонента Fe_2O_3 , то $1 - K_p/K_C = 0.052$ для $D_{\text{выч}}$; $1 - K_p/K_C = 0.032$ для $D_{\text{изм}}$. Однако при использовании специального коэффициента для компонента Fe_2O_3 , рекомендуемого для фосфатов, сходимость становится неудовлетворительной: $1 - K_p/K_C = 0.119$ для $D_{\text{выч}}$; $1 - K_p/K_C = 0.101$ для $D_{\text{изм}}$. По-видимому, причина этого расхождения связана со специфической особенностью кристаллической структуры минерала, касающейся именно ионов Fe^{3+} , которые образуют кластероподобные пары с двухвалентным катионом с коротким (как в металле) расстоянием между катионами (см.: Vencato e. a., 1989). Аномально высокие значения коэффициента Гладстоуна-Дейла известны и для ряда других минералов с необычными элементами структуры (например, для лампрофиллита с 5-координированным титаном).

Эталонный образец цинклипскомбита находится на хранении в Минералогическом музее Горной академии г. Фрайберг (Германия), инвентарный номер 81019.

Авторы благодарны Д. И. Белаковскому и Л. А. Паутову (Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН) за помощь при проведении измерений оптических констант и исследования нового минерала с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Список литературы

- Castor S. B., Ferdock G. C. Minerals of Nevada. Nevada Bureau of Mines and Geology. Special Publication 31. 2004. 512 p.
- Čech F., Paděra K., Povondra P. Lipscombite from pegmatites at Otov near Domažlice (Bohemia, Czechoslovakia) // Acta Univ. Carolinae Geol. 1961. N 3. P. 171—191.
- Gheith M. A. Lipscombite, a new synthetic «iron lazulite» // Amer. Miner. 1953. Vol. 38. P. 612—638.
- Lindberg M. L. Manganian lipscombite from the Sapucaia pegmatite mine, Minas Gerais, Brazil. First occurrence of lipscombite in nature // Amer. Miner. 1962. Vol. 47. P. 353—359.
- Mandarino J. A. The Gladstone-Dale relationship: Part IV. The compatibility concept and its application // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441—450.
- Mandarino J. A., Back M. Fleischer's glossary of mineral species. Tucson: Mineral Rec. Inc., 2004. 309 p.
- Staněk J. Studium sekundárních fosfátů železa a mangany z pegmatite od Cyrilova // Folia (Geologia). 1971. Vol. 12. N 9. P. 25—48.
- Vencato I., Mattievich E., Mascarenhas Y. P. Crystal structure of synthetic lipscombite: a redetermination // Amer. Miner. 1989. Vol. 74. P. 456—460.
- Vochten R., de Grave E. Crystallographic, Mössbauer and electrokinetic study of synthetic lipscombite // Phys. Chem. Minerals. 1981. Vol. 7. P. 197—203.
- Vochten R., van Aker P., de Grave E. Mössbauer, electrokinetic and refined lattice parameters study of synthetic manganian lipscombite // Phys. Chem. Miner. 1983. Vol. 9. P. 263—268.

Поступила в редакцию
10 июня 2006 г.