

Structure de la Mapimite, $\text{Zn}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

PAR DARIA GINDEROW ET FABIEN CESBRON

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 4 juin 1980, accepté le 3 décembre 1980)

Abstract

Mapimite, $\text{Zn}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 963$, monoclinic, Cm , $a = 11.415$ (5), $b = 11.259$ (5), $c = 8.661$ (3) Å, $\beta = 107.74$ (4)°, $Z = 2$, $V = 1060$ Å³, $d_x = 3.02$ (4), $d_m = 2.95$ (3) Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 8.99$ mm⁻¹. The final R value is 0.043 for 3140 observed reflexions. The symmetry plane passes through three of the five octahedra $(\text{Zn,Fe})(\text{O,OH,H}_2\text{O})_6$ sharing edges to form clusters connected by the intermediary of the AsO_4 tetrahedra. Some of the water molecules are in cavities of the structure.

Introduction

La mapimite, $\text{Zn}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, est un nouveau minéral monoclinique rencontré récemment dans la zone d'oxydation de la mine Ojuela, Mapimi, Etat de Durango, Mexique (Cesbron, Romero & Williams, 1981), et qui se présente sous la forme de plaquettes aplaties sur {001} et limitées par {110}. L'examen des clichés de précession et la forme des figures de corrosion obtenues par attaque avec HCl 1/100 sur la face (001) avaient alors conduit à l'hémiédrie superposable du système monoclinique et au groupe spatial Cm .

Expérimentale

Les paramètres de la maille ont été affinés à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 équipé d'un tube à anticathode de molybdène.

Les intensités diffractées ont été mesurées pour des angles θ inférieurs à 45°, puis corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés, le coefficient d'absorption linéaire étant de 8,99 mm⁻¹ pour la radiation utilisée. Sur 4690 réflexions indépendantes, 3140 réflexions ont été retenues; nous avons retiré les réflexions ayant F_o inférieur à 13,4 et cinq réflexions mesurées à des angles θ inférieurs à 4,4°.

Détermination de la structure

La structure a été résolue en utilisant la technique de la méthode de l'atome lourd. La fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser avec un atome d'arsenic à l'origine [As(1)], les atomes As(2), Fe(2) en position générale et Zn(1) sur le plan de symétrie de la maille (Fig. 1). L'atome Fe(1) et les atomes d'oxygène ont été situés par des synthèses de Fourier successives. L'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients de température a été réalisé par la méthode des moindres carrés (matrice complète). Les facteurs de diffusion atomique introduits dans le calcul sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les cations Zn^{2+} , Fe^{3+} , As^{5+} en tenant compte de la contribution de la dispersion anormale. Pour l'anion O^{2-} , les valeurs des facteurs de diffusion atomique sont ceux de Tokonami (1965). Avec des

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$), B équivalents, et écarts types

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)†
As(1)	0	0	0	0,6 (0,0)
As(2)	8616 (1)	2433 (1)	4864 (1)	0,5 (0,0)
Zn(1)	2970 (1)	0	6227 (2)	0,7 (0,0)
Zn(2)	7528 (2)	0	6755 (2)	1,0 (0,0)
Fe(1)	171 (2)	0	6334 (2)	0,4 (0,0)
Fe(2)	839 (1)	1417 (1)	3508 (1)	0,4 (0,0)
O(1)	8492 (7)	0	9065 (9)	1,0 (0,3)
O(2)	810 (8)	0	8667 (8)	1,0 (0,3)
O(3)	378 (6)	1246 (5)	1145 (6)	1,0 (0,2)
O(4)	7124 (4)	2405 (5)	3729 (6)	0,7 (0,2)
O(5)	9482 (5)	2449 (6)	3584 (6)	1,3 (0,2)
O(6)	8832 (5)	1204 (5)	6036 (6)	0,9 (0,2)
O(7)	9004 (5)	3612 (5)	6079 (7)	0,9 (0,2)
O(H1)	9791 (6)	0	3771 (8)	0,5 (0,2)
O(H2)	2028 (6)	0	3771 (8)	0,5 (0,2)
O(H3)	1407 (5)	1181 (5)	6042 (5)	0,7 (0,2)
O(W1)	3473 (13)	0	8678 (12)	2,9 (0,7)
O(W2)	6398 (10)	0	4392 (12)	1,7 (0,4)
O(W3)	6491 (6)	1418 (7)	7230 (7)	1,6 (0,2)
O(W4)	3771 (12)	0	2254 (16)	3,9 (0,8)
O(W5)	7430 (12)	0	1634 (18)	3,9 (0,8)
O(W6)	2559 (27)	2413 (30)	151 (21)	14,2 (2,1)
O(W7)	391 (29)	3545 (32)	234 (47)	16,4 (2,4)

$$\dagger B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

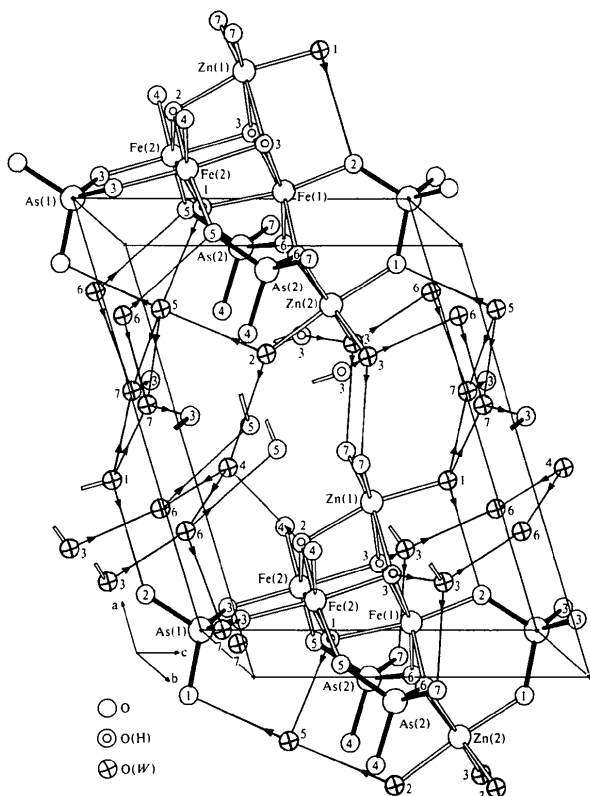


Fig. 1. Numérotation des atomes et représentation des liaisons hydrogène par des traits fins, fléchés vers les accepteurs de liaison hydrogène.

facteurs d'agitation thermique isotrope, le facteur R ($=\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) était égal à 0,093. Il n'a pas été possible de localiser les atomes d'hydrogène. Un dernier affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à un facteur R égal à 0,043 pour les 3140 réflexions retenues. Le Tableau 1 fournit les coordonnées finales des atomes numérotés selon la Fig. 1.*

Description et discussion de la structure

La structure est composée de groupements de cinq octaèdres $(Zn,Fe)(O,OH,H_2O)_6$ associés de la façon suivante: trois d'entre-eux, dans le plan de symétrie et mettant deux arêtes en commun, sont alignés en direction du paramètre a : les deux autres, de part et d'autre du plan de symétrie, partagent avec les précédents des arêtes, quatre sommets (où sont localisés les ions OH) étant communs à trois tétra-

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35927: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

èdres. Ces groupements sont reliés entre-eux par des tétraèdres $[As(2)O_4]$ pour former des couches parallèles au plan (001), d'où l'existence d'un clivage selon ce plan (Fig. 2). La liaison avec les couches supérieures et inférieures est assurée par les tétraèdres $[As(1)O_4]$. Les molécules d'eau sont situées soit sur des sommets des octaèdres entourant Zn(1) et Zn(2), soit dans les cavités de la structure.

Environnement des ions As^{5+}

Les tétraèdres $[AsO_4]$, légèrement distordus, présentent des distances As—O comprises entre 1,664 et 1,696 Å (Tableau 2). Ces valeurs sont en excellent accord avec celles trouvées récemment dans des arsénates de fer ou de zinc comme la scorodite, $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$ (1,670–1,685 Å) (Kitahama, Kiri-yama & Baba, 1975), et surtout la köttigite, $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (1,669–1,697 Å) (Hill, 1979), et l'adamite, $Zn_2(AsO_4)(OH)$ (1,660–1,696 Å) (Hawthorne, 1976). Les distances O—O et les angles O—As—O sont également en bon accord.

Environnement des ions Fe^{3+}

La liaison Fe—O est comprise entre 1,943 et 2,107 Å avec une moyenne de 2,012 Å dans les octaèdres $[Fe(2)O_3(OH)_3]$ et entre 1,928 et 2,128 Å avec une moyenne de 2,013 Å, dans l'octaèdre $[Fe(1)O_3(OH)_3]$. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles trouvées dans des phosphates hydratés de Fe, Mn et Zn, comme la stewartite (Moore & Araki, 1974) ou la schoonerite (Kampf, 1977) par exemple, et sont compatibles avec les distances calculées à partir des tables de rayons ioniques de Shannon & Prewitt (1969). Remarquons par ailleurs que les liaisons Fe—O sont toutes nettement plus courtes (moyenne: 1,964 Å) que les liaisons Fe—O(H) (moyenne: 2,061 Å); ceci est en

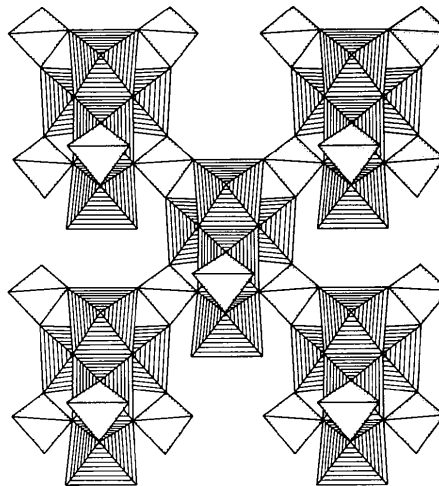


Fig. 2. Enchaînement des polyèdres dans le plan (001). Parmi les trois octaèdres alignés en direction a , les deux extrêmes correspondent aux atomes de zinc.

Tableau 2. Valeurs des distances interatomiques (Å) et des angles (°) avec leurs écarts types

Le code de symétrie utilisé est défini dans le Tableau 3.

Environnement tétraédrique des ions As^{5+}

As(1)—O(1)	1,664 (9)	2 As(1)—O(3)	1,696 (6)	As(2)—O(4)	1,688 (5)	As(2)—O(6)	1,690 (6)
As(1)—O(2)	1,685 (8)			As(2)—O(5)	1,695 (6)	As(2)—O(7)	1,667 (6)

Moyenne	1,685	Moyenne	1,685
---------	-------	---------	-------

	O—As—O	O—As—O
O(1)—O(2)	2,771 (13)	111,7 (3)
2 O(1)—O(3)	2,736 (9)	109,0 (3)
2 O(2)—O(3)	2,732 (8)	107,8 (3)
O(3)—O(3 ^{II})	2,806 (8)	111,6 (3)
Moyenne	2,752	109,5
O(4)—O(5)	2,733 (8)	107,8 (3)
O(4)—O(6)	2,692 (8)	105,7 (3)
O(4)—O(7)	2,817 (8)	114,2 (3)
O(5)—O(6)	2,826 (8)	113,2 (3)
O(5)—O(7)	2,720 (8)	108,0 (3)
O(6)—O(7)	2,717 (8)	108,1 (3)
Moyenne	2,793	109,5

Environnement octaédrique des ions Fe^{3+}

Fe(1)—O(2)	1,928 (7)	Fe(1)—O(H1)	2,128 (7)	Fe(2)—O(3)	1,961 (5)	Fe(2)—O(H1)	2,048 (5)
2 Fe(1)—O(6)	2,000 (6)	2 Fe(1)—O(H3)	2,010 (6)	Fe(2)—O(4 ^{IV})	1,943 (6)	Fe(2)—O(H2)	2,062 (5)

Moyenne	2,013	Moyenne	2,012
---------	-------	---------	-------

	O—Fe—O	O—Fe—O
2 O(2)—O(6)	2,999 (9)	99,5 (3)
2 O(2)—O(H3)	2,889 (8)	94,4 (3)
O(6)—O(6 ^{II})	2,711 (8)	85,4 (2)
2 O(6)—O(H1)	2,862 (8)	87,7 (2)
2 O(6)—O(H3)	2,937 (8)	94,2 (2)
2 O(H1)—O(H3)	2,613 (8)	78,3 (2)
O(H3)—O(H3 ^{II})	2,659 (8)	82,8 (2)
Moyenne	2,831	89,7
O(3)—O(4 ^{IV})	2,927 (8)	97,1 (2)
O(3)—O(5)	2,943 (8)	97,5 (3)
O(3)—O(H1)	2,918 (8)	93,4 (2)
O(3)—O(H2)	2,842 (8)	89,9 (2)
O(4)—O(5 ^{IV})	2,984 (8)	99,9 (2)
O(4)—O(H2 ^{IV})	2,925 (6)	93,8 (2)
O(4)—O(H3 ^{IV})	2,866 (7)	90,0 (2)
O(5)—O(H1)	2,778 (7)	87,9 (2)
O(5)—O(H3)	2,924 (8)	92,0 (2)
O(H1)—O(H2)	2,554 (11)	76,9 (2)
O(H1)—O(H3)	2,613 (8)	77,9 (2)
O(H2)—O(H3)	2,643 (8)	78,7 (2)
Moyenne	2,826	89,6

Environnement octaédrique des ions Zn^{2+}

2 Zn(1)—O(7 ^{III,IV})	1,987 (6)	2 Zn(1)—O(H3)	2,191 (6)	Zn(2)—O(1)	1,968 (8)	Zn(2)—O(W2)	2,060 (10)
Zn(1)—O(H2)	2,070 (7)	Zn(1)—O(W1)	2,023 (10)	2 Zn(2)—O(6)	2,237 (6)	2 Zn(2)—O(W3)	2,101 (8)

Moyenne	2,075	Moyenne	2,117
---------	-------	---------	-------

	O—Zn—O	O—Zn—O
O(7)—O(7 ^{II})	3,126 (8)	103,8 (2)
2 O(7)—O(H2 ^{III,IV})	2,963 (8)	93,8 (2)
2 O(7)—O(H3 ^{III,IV})	2,965 (8)	90,3 (2)
2 O(7)—O(W1 ^{III,IV})	2,951 (12)	94,8 (4)
2 O(H2)—O(H3)	2,643 (8)	76,6 (2)
O(H3)—O(H3 ^{II})	2,659 (8)	74,7 (2)
2 O(H3)—O(W1)	3,044 (8)	92,4 (3)
Moyenne	2,910	89,5
2 O(1)—O(6)	3,081 (9)	94,0 (3)
2 O(1)—O(W3)	2,843 (10)	88,6 (3)
O(6)—O(6 ^{II})	2,711 (8)	74,6 (2)
2 O(6)—O(W2)	3,029 (11)	89,6 (3)
2 O(6)—O(W3)	3,155 (9)	93,3 (2)
2 O(W2)—O(W3)	2,905 (11)	88,5 (3)
O(W3)—O(W3 ^{II})	3,192 (11)	98,8 (3)
Moyenne	2,994	90,1

rapport avec la valeur de la somme des valences électrostatiques (non corrigées) arrivant à un atome d'oxygène donné: cette somme est supérieure à 2 pour les atomes O(H) (sursaturation d'où une liaison plus longue), alors qu'elle est inférieure à 2 pour les autres

atomes d'oxygène (sous-saturation d'où une liaison plus courte). Ceci entraîne évidemment une certaine distorsion des octaèdres comme en témoignent en particulier les angles O(H)—Fe—O(H) qui sont tous systématiquement inférieur à 90° et varient entre 76,9 et 82,8°.

Environnement des ions Zn²⁺

Les octaèdres [Zn(1)(OH)₃O₂(H₂O)] et [Zn(2)-O₃(H₂O)₃] sont légèrement plus volumineux que les précédents avec des liaisons moyennes Zn—O respectivement égales à 2,075 et 2,117 Å, valeurs très voisines de celles de la köttigite mentionnée plus haut (2,100 et 2,115 Å). Ils sont, cependant, plus distordus que dans le cas de la köttigite où les angles O—Zn—O varient entre 93 et 85°; l'assemblage relativement compact des cinq octaèdres de la mapimite est certainement responsable de cette distorsion bien que le zinc, classiquement, admette des polyèdres de coordination variés et parfois très déformés.

Tableau 3. *Liaisons hydrogène (Å) et angles (°) avec leurs écarts types*

O(H1)—O(W5)	2,77 (2)		
O(H2)—O(W4)	2,70 (2)		
O(H3)—O(W3 ^{iv})	2,884 (9)		
O(W1)—O(2)	3,04 (2)	O(2)—O(W1)—O(W7)	130,6 (9)
O(W1)—2 O(W7 ^{iii,iv})	2,74 (2)	O(W7)—O(W1)—O(W7)	73 (1)
O(W2)—O(W5)	2,97 (2)	O(W5)—O(W2)—O(W4)	94,0 (4)
O(W2)—O(W4)	3,01 (2)		
O(W3)—O(7 ^{iv})	2,706 (9)	O(7)—O(W3)—O(W6)	117,4 (7)
O(W3)—O(W6 ^{iv})	2,78 (2)		
O(W4)—2 O(W6 ^{i,ii})	3,33 (3)*	O(W6)—O(W4)—O(W6)	109,4 (8)
O(W5)—O(1)	2,84 (2)	O(1)—O(W5)—O(W7)	99,1 (9)
O(W5)—2 O(W7 ^{iii,iv})	2,80 (4)	O(W7)—O(W5)—O(W7)	72 (1)
O(W6)—O(5 ^{iv})	3,12 (2)	O(5)—O(W6)—O(W7)	109 (1)
O(W6)—O(W7)	2,80 (5)		
O(W7)—O(3)	2,71 (4)		

Transformation des coordonnées

(i)	x, y, z	(iii)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$
(ii)	x, \bar{y} , z	(iv)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$

* Liaison devant plutôt être considérée comme une liaison de van der Waals.

Tableau 4. *Valeurs des liaisons électrostatiques et leurs sommes autour des anions*

H(d) = liaison hydrogène donneur; H(a) = liaison hydrogène accepteur.

Anions	Zn ²⁺	Fe ³⁺	As ⁵⁺	H(d)	H(a)	Σ
O(1)	0,48		1,34		$\frac{1}{6}$	1,99
O(2)		0,63	1,24		$\frac{1}{6}$	2,04
O(3)		0,58	1,19		$\frac{1}{6}$	1,94
O(4)		0,61	1,23		$\frac{1}{6}$	1,84
O(5)		0,59	1,20		$\frac{1}{6}$	1,96
O(6)	0,22	0,51	1,22		$\frac{1}{6}$	1,95
O(7)	0,46		1,32		$\frac{1}{6}$	1,95
O(H1)		3 × 0,42				2,09
O(H2)	0,36	2 × 0,43				2,05
O(H3)	0,25	2 × 0,44				1,96
O(W1)	0,41			2 × $\frac{1}{6}$		2,08
O(W2)	0,37			2 × $\frac{1}{6}$		2,04
O(W3)	0,33			2 × $\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	2,16
O(W4)				2 × $\frac{1}{6}$	2 × $\frac{1}{6}$	2,00
O(W5)				2 × $\frac{1}{6}$	2 × $\frac{1}{6}$	2,00
O(W6)				2 × $\frac{1}{6}$	2 × $\frac{1}{6}$	2,00
O(W7)				2 × $\frac{1}{6}$	2 × $\frac{1}{6}$	2,00

Liaisons hydrogène

N'ayant pu localiser les atomes d'hydrogène, l'interprétation des liaisons hydrogène a été faite sur une base géométrique. Les liaisons hydrogène proposées sont résumés dans le Tableau 3 et représentés sur la Fig. 1. Les angles entre les liaisons hydrogène venant de molécules d'eau ont des valeurs qui varient de 94 à 130,6° (Tableau 3). Dans le Tableau 4 sont groupées les valeurs des liaisons électrostatiques arrivant aux différents atomes d'oxygène, calculées selon la formule de Brown & Wu (1976) pour les atomes lourds, tandis qu'il a été attribué à la valence électrostatique des atomes d'hydrogène donneurs O—H, une valeur égale à $\frac{5}{6}$, et à celle des atomes d'hydrogène accepteurs H...O, une valeur égale à $\frac{1}{6}$. La somme des valences électrostatiques afférentes à chaque atome d'oxygène reste voisine de deux à l'intérieur des limites généralement acceptées, la valeur moyenne étant égale à 2,003.

Deux liaisons hydrogène provenant de O(W1) et aussi de O(W5) sont bifurquées entre deux molécules accepteurs O(W7); elles sont indiquées par des liaisons $\frac{1}{2}$ sur la Fig. 1. Pour la molécule d'eau O(W7), une seule des deux liaisons hydrogène donneur O(W7)—O(3) a pu être localisée, ce qui est en accord avec l'agitation élevée de cette molécule. Quant à la molécule d'eau O(W4), elle forme des liaisons donneurs dont les distances correspondent à des liaisons de van der Waals (3,33 Å), mais la liaison O(W4)—O(W1) de 3,01 Å, ne peut être retenue car elle est dirigée dans l'angle des liaisons donneurs O(2)—O(W1)—2O(W7) (Hamilton & Ibers, 1968).

Nous remercions M. B. Bachet pour sa contribution efficace dans l'obtention des données diffractométriques.

Références

- BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1957–1959.
- CESBRON, F., ROMERO, M. & WILLIAMS, S. (1981). *Bull. Minéral.* 104. A paraître.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 206. New York: Benjamin.
- HAWTHORNE, F. C. (1976). *Can. Mineral.* 14, 143–148.
- HILL, R. J. (1979). *Am. Mineral.* 64, 376–382.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KAMPF, A. R. (1977). *Am. Mineral.* 62, 250–255.
- KITAHAMA, K., KIRIYAMA, R. & BABA, Y. (1975). *Acta Cryst.* B31, 322–324.
- MOORE, P. B. & ARAKI, T. (1974). *Am. Mineral.* 59, 1272–1276.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B25, 925–945.
- TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* 19, 486.