

Zinkreicher Paratacamit, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, aus der Herminia Mine, Sierra Gorda, Chile

VON ALFRED KRACHER UND FRANZ PERTLIK¹⁾

Manuskript eingelangt am 12. Jänner 1983

Zusammenfassung

Mikrosonden-Analysen von Paratacamit aus der Herminia Mine, Chile, ergaben die Zusammensetzung (in Gew%) Cu: 41,6; Zn: 16,2; Cl: 16,3. Diese Analysen entsprechen, zusammen mit röntgenographischen Daten, in guter Näherung der Formel $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (Raumgruppe $R\bar{3}$; hexagonale Aufstellung; $a = 13,654 \text{ \AA}$, $c = 14,041 \text{ \AA}$; $Z = 12$). Kristallchemische Überlegungen und der Vergleich mit synthetischem $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (monoklin) lassen eine Stabilisierung der Atomanordnung im Paratacamit (im Vergleich zu Atacamit und Botallackit) durch partiellen Ersatz von Kupfer durch Zink erwarten.

Summary

Electron probe microanalyses of paratacamite from the Herminia Mine, Chile, gave the following composition (in weight%) Cu: 41.6; Zn: 16.2; Cl: 16.3. These analyses, together with X-ray structural data, correspond to the formula $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ (space group $R\bar{3}$; hexagonal setting; $a = 13.654 \text{ \AA}$, $c = 14.041 \text{ \AA}$; $Z = 12$). Considerations of crystal chemistry and comparison with synthetic $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (monoclinic) lead us to expect that the atomic arrangement in paratacamite is stabilized (relative to atacamite and botallackite) by partial replacement of copper by zinc.

Einleitung

SMITH (1906) beschrieb von den Lokalitäten Herminia und Generosa Mine (beide Sierra Gorda, Chile) ein basisches Kupferchlorid, für das er den Namen Paratacamit vorschlug. Kristallographische und optische Konstanten zeigten, daß dieses Mineral trigonal kristallisiert. Eine von PRIOR (in SMITH 1906) durchgeführte chemische Analyse ergab für dieses Mineral die Zusammensetzung $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Paratacamit wäre demnach neben Atacamit und Botallackit eine dritte Modifikation von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

FRONDEL (1950) beschrieb ein weiteres Vorkommen dieses Minerals aus Remolinos, Vallinar, Chile. Dieser Autor bestimmte anhand von Röntgen-einkristallaufnahmen erstmals die Gitterkonstanten.

¹⁾ Anschrift der Verfasser: Dr. Alfred KRACHER, Institute of Meteoritics, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico 87131, USA. —

Univ.-Doz. Dr. Franz PERTLIK, Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr.-Karl-Lueger-Ring 1, A-1010 Wien, Österreich.

Eine Strukturbestimmung (FLEET 1975) an Material von der Generosa Mine, Chile (British Museum Inv. Nr. B. M. 86958), bestätigte die Angaben von FRONDEL (1950) und SMITH (1906): Raumgruppe $C_{3i}^2-R\bar{3}$; $a = 13,654(5)$, $c = 14,041(6)$ (hexagonale Aufstellung). Die Strukturbestimmung zeigte weiters, daß die Koordinationspolyeder um ein Viertel der Cu-Atome (Punktlagen 3(b) und 9(d) in $R\bar{3}$) sehr regelmäßige Oktaeder sind. Dies widerspricht der kristalchemischen Erfahrung, nach der die Koordinationspolyeder um Cu(II)-Atome aufgrund des Jahn-Teller-Effektes im allgemeinen verzerrt sind (vgl. z. B. ZEMANN 1972). FLEET (1975) diskutiert das abweichende Verhalten von Paratacamit und nimmt an, daß in diesem Fall die zu erwartende Verzerrung durch sterische Effekte verhindert wird. An über dreißig Paratacamitkristallen der von FLEET (1975) untersuchten Mineralstufe wurden später von EMBREY & JONES (1981) EMS-Analysen durchgeführt, die Zinkgehalte um 2,5 Gew% ergaben.

In einer Bearbeitung von Mineralien aus der Herminia Mine gaben PAAR et al. (1980) für Paratacamit anhand einer chemischen Analyse ebenfalls die Zusammensetzung $Cu_2(OH)_3Cl$, jedoch keine Analysenwerte an.

Über die Synthese eines basischen Kupferchlorides, $\gamma-Cu_2(OH)_3Cl$, berichteten OSWALD & FEITKNECHT (1964) sowie SHARKEY & LEWIN (1971). OSWALD & GUENTER (1971) zeigten mittels Einkristallaufnahmen, daß die synthetisch erhaltenen Kristalle monoklin pseudohexagonal sind, und daß das Pulverdiffraktogramm mit jenem von natürlichem Paratacamit weitestgehend ident ist.

Zuletzt sei noch erwähnt, daß ADIB & OTTEMANN (1972) ein Mineral mit monokliner Symmetrie aus der Kali-Kafi-Mine (Anarak, Iran) mit der Formel $(Cu, Zn)_2(OH)_3Cl$ unter dem Namen „Anarakit“ beschrieben haben. In einem Kommentar zu dieser Beschreibung hielt es FLEISCHER (1973) jedoch für wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Mineral um „zinkreichen Paratacamit“ handelt.

Experimentelles

Die den Autoren zur Verfügung stehenden vier Kristalle von Paratacamit aus der Herminia Mine (Inv. Nr. J 2425, Naturhistorisches Museum Wien) wurden zuerst röntgenographisch untersucht. Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen um die Zone [001] bestätigten innerhalb der doppelten Standardabweichung die von FLEET (1975) angegebenen Gitterkonstanten. An diesen Kristallen wurden auch die quantitativen EMS-Analysen durchgeführt (Standards: Chalkopyrit, Sphalerit und Atacamit).

Die Analysen wurden mit einem Rechenprogramm von WEINKE et al. (1974) für Absorption, Fluoreszenz und Ordnungszahleffekt korrigiert. Wellenlängendispersive Spektren der Proben zeigten keine weiteren als die in Tab. 1 angeführten Elemente. Auffällig ist, daß bei dem vorliegenden Material das Verhältnis Cu : Zn zu etwa 3 : 1 bestimmt wurde. Damit konnten die Analysen sehr gut zur Formel $Cu_3Zn(OH)_6Cl_2$ verrechnet werden.

Tabelle I. Analysen von Paratacamit und „Anarakit“ in Gew%. Die Analysenwerte in I und II, als Oxide angegeben, sind auf Elemente umgerechnet

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu	59,08	59,32	58,16	59,51	41,6	44,44	48,53
Zn	—	—	2,45	—	16,2	15,24	10,64
O	—	—	—	22,48	—	22,38	—
Cl	15,97	16,29	15,38	16,60	16,3	16,53	17,52
H	1,58	1,46	—	1,42	—	1,41	—

I. G. T. PRIOR in SMITH (1906). Herminia und Generosa Mine, Chile.

II. L. C. PECK in FRONDEL (1950). Remolinos, Chile.

III. EMBREY & JONES (1981). Generosa Mine, Chile (Fehler ~ 2 Gew% rel.).

IV. Berechnete Werte für $\text{Cu}_3(\text{OH})_3\text{Cl}$.

V. Diese Arbeit. Herminia Mine, Chile (Fehler ~ 2 Gew% rel.).

VI. Berechnete Werte für $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$.

VII. ADIB & OTTEMANN (1972) für „Anarakit“. Kali-Kafi-Mine, Iran.

Zu I und II: Gew% H, errechnet aus dem angegebenen Wassergehalt.

Zu III: Nebenelemente: S: 0,55%; Mg: 0,23%; Si: 0,11%.

Zu V: Nebenelemente: Fe $\leq 0,04$; Pb, S $\leq 0,03$; Ni $\leq 0,02$; Co, As $\leq 0,01$.

Diskussion

Sämtliche röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von natürlichem Paratacamit (FRONDEL 1950; FLEET 1975; diese Arbeit) zeigten keine Abweichung von trigonaler Symmetrie. Für wirtelige Symmetrie sprechen auch die optischen Untersuchungen von FRONDEL (1950) sowie eigene Ergebnisse. Das vereinzelte Auftreten von optisch anomal zweiachsigen Kristallindividuen führte FRONDEL (1950) auf Spannungen im Kristall zurück.

Sowohl die EMS-Analysen von EMBREY & JONES (1981) an Paratacamitkristallen aus der Generosa Mine, als auch noch in verstärktem Maße jene an Kristallen aus der Herminia Mine durchgeführten Analysen zeigten, daß im Gitter dieses Minerals ein beträchtlicher Teil der Cu-Atome durch Zn-Atome ersetzt werden kann. Nach der Strukturbestimmung durch FLEET (1975) kann aus kristallchemischen Überlegungen angenommen werden, daß die beiden Punktlagen 3(b) und 9(d) — in der Raumgruppe $R\bar{3}$ — mit Zn-Atomen vorzugsweise besetzt werden. Die Ersetzbarkeit von Cu durch Zn in ziemlich weitem Umfang ist kristallchemisch nachgewiesen. Als Beispiel sei hier das Mineral Descloizit, $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Cu})(\text{VO}_4)(\text{OH})$, (QURASHI & BARNES 1964) angeführt.

Die aufgrund der hier vorliegenden Analysen von Paratacamit aus der Herminia Mine gefundene Formel $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ steht in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur und mit kristallchemischen Überlegungen. Da auch in Paratacamitkristallen aus der Generosa Mine stets ein Teil der Cu-Atome durch Zn-Atome ersetzt ist, stellt sich die Frage nach einer Stabilisierung der trigonalen Struktur durch diesen Einbau. Die monokline Phase $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ist nicht nur in der Gittermetrik (siehe unten) dem Mineral Paratacamit sehr

ähnlich, sondern zeigt auch ein diesem Mineral in Linienlage und Intensität praktisch identes Pulverdiagramm. Diese beiden Befunde, der Einbau von Zn-Atomen einerseits und die lediglich in monoklinen Kristallen synthetisierbare Phase $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ andererseits, lassen den Schluß zu, daß zur Kristallisation von Paratacamit in Raumgruppe $R\bar{3}$ der Einbau von Zn-Atomen notwendig ist.

Bemerkungen zu $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ und „Anarakit“

Röntgenographische Einkristalluntersuchungen an synthetischem $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (OSWALD & GUENTER 1971) zeigten, daß diese Verbindung monoklin, pseudohexagonal kristallisiert. Die Transformation der hexagonalen Elementarzelle des Paratacamits in die monokline Elementarzelle des $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (direktes Gitter) wurde von diesen Autoren wie folgt angegeben:

$$\begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/6 & 1/6 & 1/3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_{\text{hex}} \\ y_{\text{hex}} \\ z_{\text{hex}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{\text{m}} \\ y_{\text{m}} \\ z_{\text{m}} \end{pmatrix}$$

Die von OSWALD & GUENTER (1971) für $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ angegebenen Gitterparameter stimmen mit den so transformierten Werten des Paratacamits unter Berücksichtigung einer dreifachen Standardabweichung der Meßwerte überein.

In Zusammenhang mit dem Einbau größerer Zn-Gehalte in Paratacamit sei noch auf das Mineral „Anarakit“ hingewiesen. Die Vermutung (FLEISCHER 1973), daß es sich bei dem Mineral „Anarakit“ (ADIB & OTTEMANN 1972) um einen zinkreichen Paratacamit handelt, kann auch kristallographisch unterstützt werden. Die Transformation der von OSWALD & GUENTER (1971) für $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ angegebenen monoklinen Elementarzelle

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_{\text{m}} \\ y_{\text{m}} \\ z_{\text{m}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{\text{Anarakit}} \\ y_{\text{Anarakit}} \\ z_{\text{Anarakit}} \end{pmatrix}$$

ergibt die von ADIB & OTTEMANN (1972) gefundenen Gitterparameter für Anarakit. Da das Originalmaterial aus der Kali-Kafi-Mine, Iran, den Autoren nicht zugänglich war, konnte eine Überprüfung der Symmetrie und der chemischen Zusammensetzung dieses Minerals nicht durchgeführt werden.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. J. ZEMANN für die Anregung zu dieser Arbeit. Die Arbeit entstand während der Tätigkeit eines der Autoren (A. K.) an der Mineralogisch-Petrographischen Abteilung des Naturhistorischen Museums Wien, dessen Elektronenstrahl-Mikrosonde benutzt wurde. Weiters wurde diese Arbeit von der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ unterstützt.

Literatur

- ADIB, D. & J. OTTEMANN (1972): Ein neues Mineral, $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, aus der Kali-Kafi-Mine, Provinz Anarak, Zentral-Iran. — N. Jb. Miner., Mh. 1972: 335–338.
 EMBREY, P. G. & G. JONES (1981): Persönliche Mitteilung.

- FLEET, M. E. (1975): The crystal structure of paratacamite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. — *Acta Cryst.*, B 31: 183—187.
- FLEISCHER, M. (1973): Anarakite (probably=zincian Paratacamite). — *Amer. Min.*, 58: 560—561.
- FRONDEL, C. (1950): On paratacamit and some related copper chlorides. — *Min. Mag.* 29: 34—45.
- OSWALD, H. R. & W. FEITKNECHT (1964): Über die Hydroxidhalogenide $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, -Br, -J zweiwertiger Metalle (Me=Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn). — *Helv. Chim. Acta*, 47: 272—289.
- & J. R. GUENTER (1971): Crystal data on paratacamite $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. — *J. Appl. Cryst.*, 4: 530—531.
- PAAR, W. H., J. BURGSTALLER & T. T. CHEN (1980): Osarizawaite-beaverite intergrowths from Sierra Gorda, Chile. — *Min. Rec.*, 11: 101—104.
- QURASHI, M. M. & W. H. BARNES (1964): The structures of the minerals of the descloizite and adelite groups: V-descloizite and conichalcite (Part 3). The structure of descloizite. — *Can. Min.*, 8: 23—39.
- SHARKEY, J. B. & S. Z. LEWIN (1971): Conditions governing the formation of atacamite and paratacamite. — *Amer. Min.*, 56: 179—192.
- SMITH, G. F. H. (1906): Paratacamite, a new oxychloride of copper. — *Min. Mag.*, 14: 170—177.
- WEINKE, H. H., H. MALISSA Jr., F. KLUGER & W. KIESL (1974): Korrekturprogramm für quantitative Elektronenstrahlmikroanalyse. — *Mikrochim. Acta Suppl.*, 5: 233—256.
- ZEMANN, J. (1972): Copper, 29-A, Crystal Chemistry. Handbook of Geochemistry. Vol. II/3. (WEDEPOHL, K.-H., ed.). — Berlin, Heidelberg, New York (Springer).