

# Zur Unterscheidung von Wallisit und Hatchit : eine Kombination röntgenographischer und rasterelektronenmikroskopischer Methoden

Autor(en): **Graeser, S. / Guggenheim, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **58 (1978)**

Heft 3

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-45199>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Zur Unterscheidung von Wallisit und Hatchit

### Eine Kombination röntgenographischer und rasterelektronenmikroskopischer Methoden.

S. Graeser<sup>1</sup> und R. Guggenheim<sup>2</sup>

#### Abstract

The two minerals, hatchite and wallisite, described as new minerals in 1912 and 1965, respectively, occur in the sugary white dolomite at Lengenbach, Binntal (Switzerland) and have not been found elsewhere up to now. They belong to the extremely rare group of thallium-minerals from this locality. In their publication of the new mineral wallisite, TAKEUCHI et al. (1968) stated that the mineral is isostructural with hatchite, the difference between the minerals lying in the contents of Ag and Cu. In contrast to hatchite, the powder diagram of wallisite was not known yet, as a consequence of the minimal quantities of material hitherto found at all.

By the annual routine X-ray determinations of Lengenbach minerals it was detected that there occur minute differences in the powder diagrams of hatchite minerals. Three of the samples which were clearly distinguishable by their powder diagrams were analysed with an energy dispersive spectrometer in conjunction with the scanning electron microscope (SEM). This study led to the identification of the biggest crystal of wallisite found hitherto and to the recognition of a more or less complete solid solution series between wallisite and hatchite. From both minerals the indexed d-values are published for the first time.

#### 1. EINLEITUNG

Die beiden Mineralien Hatchit ( $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$ ) und Wallisit ( $\text{PbTlCuAs}_2\text{S}_5$ ) stammen aus der bekannten Fundstelle Lengenbach im Binntal, Kt. Wallis (Schweiz). Sie gehören zu der Gruppe der dunkel- bis schwarzroten Thallium-Sulfosalze, die als grosse Seltenheiten im Trias-Dolomit des Lengenbaches vorkommen. Beide Mineralien sind bisher nur von dieser einzigen Fundstelle bekannt. Sie treten hier zusammen mit einer grossen Anzahl verschiedener Pb-Cu-Ag-As-Sulfosalze auf (vgl. GRAESER, 1965, 1975).

---

<sup>1</sup>) Naturhistorisches Museum, 4051 Basel, und Mineralogisch-petrographisches Institut, 4056 Basel

<sup>2</sup>) REM-Labor, Geologisch-paläontologisches Institut, 4056 Basel

*Hatchit* wurde schon 1902 von dem englischen Mineralogen R.H. SOLLY gefunden. Da ihm nur 5 winzige Kristalle zur Verfügung standen, konnte er lediglich die kristallographischen Eigenschaften ermitteln, nicht aber die chemische Zusammensetzung. 10 Jahre später publizierte er seine Untersuchungen (SOLLY und SMITH, 1912) und benannte das neue Mineral als Hatchit. Erst 50 Jahre später konnte auch die chemische Zusammensetzung des Mineralen bestimmt werden, nachdem neues Untersuchungs-Material gefunden wurde (Mikrosonden-Analysen von C. BAHEZRE in: NOWACKI+BAHEZRE, 1963 und NOWACKI, 1965.)

1963 wurde bei den Arbeiten im Lengenbach ein unbekanntes Mineral entdeckt, das von NOWACKI et al. (1965) untersucht und als neue Mineralspezies unter dem Namen *Wallisit* publiziert wurde. Bei der nachfolgenden Strukturbestimmung durch TAKEUCHI et al. (1968) stellte sich heraus, dass Hatchit und Wallisit isotype Strukturen besitzen, dass nämlich Wallisit das Cu-Analogon zu Hatchit darstellt. Diese enge kristallchemische Verwandtschaft hat natürlich zur Folge, dass die beiden Mineralien ausserordentlich ähnlich aussehen und nach äusseren Kennzeichen kaum zu unterscheiden sind. Da es sich bei beiden Mineralien, vor allem aber bei Wallisit, um extrem seltene und interessante Spezies handelt, wäre eine rasche, eindeutige Bestimmungsmethode, die überdies ein Minimum an Substanz erfordert, sehr erwünscht.

Da von dem Typmineral von Wallisit infolge Material-Mangels keine Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht worden war, existierte keine Vergleichsmöglichkeit mit Hatchit-Röntgen-Aufnahmen, und es war denkbar, dass die Pulverdiagramme auch nur geringe Unterschiede aufweisen würden. Bei den routinemässigen Identifikationsarbeiten der alljährlich im Lengenbach neu gefundenen unbekannt Mineralien fiel dem einen von uns (SG) jedoch auf, dass – bei genauer Auswertung der Röntgendiagramme und verfeinerter Aufnahmetechnik – doch recht merkbare Unterschiede zwischen verschiedenen «Hatchit»-Diagrammen feststellbar sind. Das war vor allem der Fall in den Jahren 1974/75, als relativ viele Hatchit-Wallisit-Proben gefunden wurden. Die Erkenntnis, dass die Röntgendiagramme variabel sind, bildete den Ausgangspunkt zu der vorliegenden Untersuchung. Da von den extrem seltenen Mineralien kein Material oder nur winzigste Mengen verfügbar waren und in der Überzeugung, dass ein qualitativer bis höchstens semi-quantitativer Cu-Ag-Nachweis das Problem ohne Zerstörung des vorliegenden Materials und mit geringem Zeitaufwand klären könnte, erschien es uns ideal, die energiedispersiven Analysen kombiniert mit einem Raster-Elektronenmikroskop (REM) auszuführen.

## 2. RASTER-ELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

Von den zur Verfügung stehenden Hatchit-Wallisit-Proben wurden drei Exemplare zur energiedispersiven Analyse ausgesucht: zwei davon wiesen die

deutlichsten Unterschiede im Röntgendiagramm auf, eine dritte Probe sollte nach der Pulver-Aufnahme zwischen den beiden Extremwerten liegen. Es sind dies die drei Proben mit Sammlungsnummern L 11742, L 11743 und L 10911 (alle drei stammen aus der Ausbeute 1975 der «Arbeitsgemeinschaft Lengensbach», AGL).

Die energiedispersiven Analysen wurden mit einem REM (Cambridge Stereoscan Mark 2A), ausgerüstet mit einem EDAX-System, Modell 707, bei einer Anregungsspannung von 20 KeV und einem Strahldurchmesser von ca. 200 Å ausgeführt. Die Proben wurden auf Spektralkohleplättchen montiert, mit Kohle/Gold (ca. 150 Å) bedampft und unter möglichst gleicher Winkeleinstellung zum energiedispersiven Röntgen-Spektrometer untersucht unter Beibehaltung der gleichen Einstellwerte (Linsenströme usw.) am REM (WENK, 1976).

Das Resultat dieser Untersuchungen erwies sich als überraschend eindeutig und bestätigte den Befund der Röntgenuntersuchung auf das genaueste. (Fig. 1a, 1b, 1c): die beiden Extremproben entsprechen offensichtlich mehr oder we-

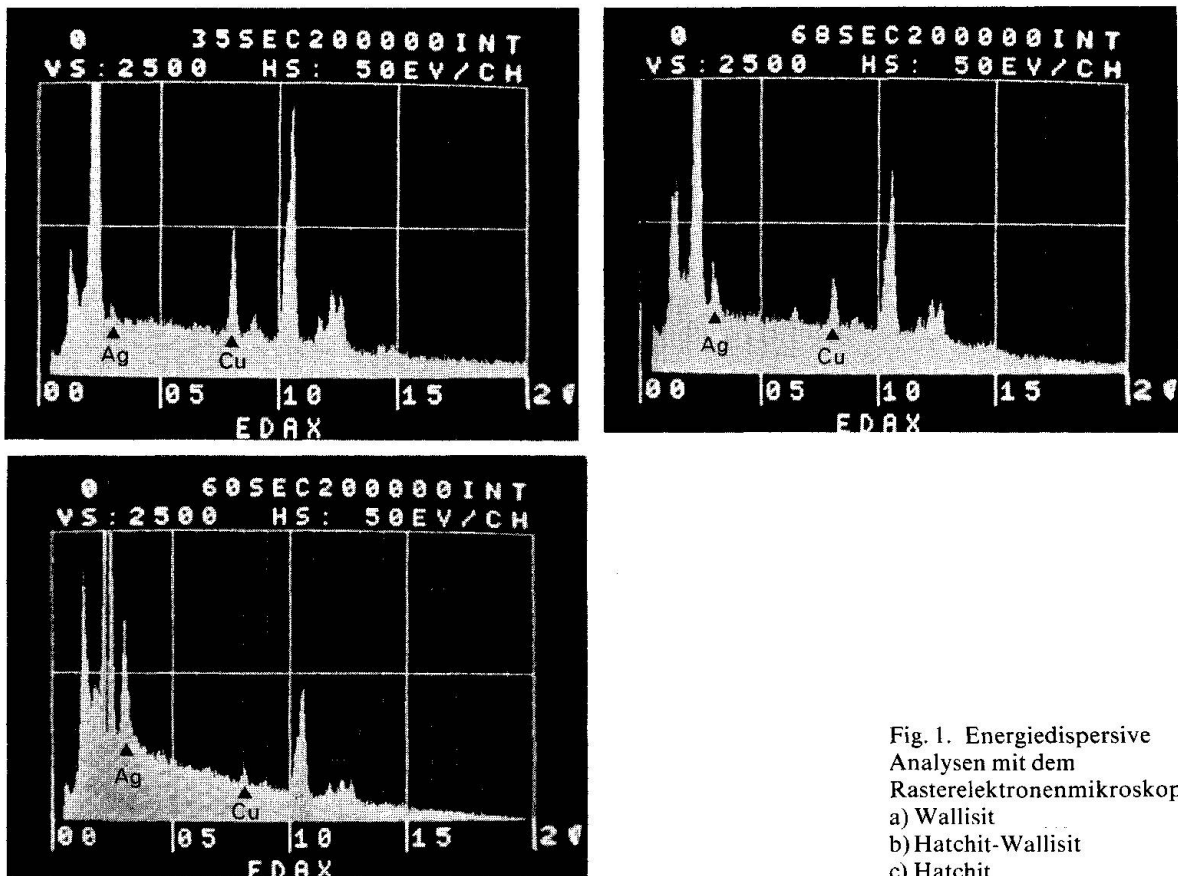


Fig. 1. Energiedispersive Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop  
a) Wallisit  
b) Hatchit-Wallisit  
c) Hatchit

niger reinem Hatchit (Ag vorherrschend L 11742), resp. Wallisit (Cu vorherrschend L 11743), die dritte schliesslich einem Mischkristall zwischen den beiden Endgliedern (L 10911).

## 3. RÖNTGENDIFFRAKTION

Es war im Speziellen das Röntgen-Pulverdiagramm des Minerals L 11743, das deutlich erkennen liess, dass Hatchit und Wallisit mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen unterscheidbar sein müssten (vgl. auch Fig. 2).

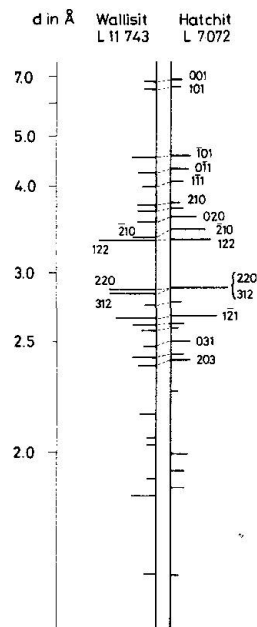


Fig. 2. Strichdiagramme der Debye-Scherrer-Aufnahmen von Wallisit und Hatchit. Die Länge der Striche stellt ein Mass dar für die relativen Intensitäten der Röntgenreflexe.

Die Pulveraufnahmen wurden teils mit Bradley-Kameras (Durchmesser 90 mm, an Pulverkügelchen von etwa 0.2 mm  $\varnothing$ , vgl. GRAESER, 1965), teils an Einkristall-Splitterchen mit der Gandolfi-Kamera (Durchmesser 114.6 mm) mittels  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung hergestellt. Als Grundlage für die Berechnung und Indizierung der Aufnahmen dienten die Untersuchungen von TAKEUCHI et al. (1968) an Wallisit sowie von MARUMO und NOWACKI (1967) an Hatchit.

Aufgrund der Gitterkonstanten für die reduzierten Zellen wurden die Pulverdiagramme indiziert, umgekehrt wurden dann für die beiden Mineralien, die zur Strukturbestimmung verwendet worden waren, aus der bekannten Indizierung die Pulverdiagramme zurückgerechnet (da für keines der beiden Mineralien die d-Werte publiziert wurden).

Die enge kristallstrukturelle Verwandtschaft der beiden Mineralien manifestiert sich, wie TAKEUCHI et al. (1968) in ihrer Arbeit betonen, sehr deutlich in den Zellparametern der reduzierten Zelle: dabei sind die Gitterkonstanten von Hatchit wesentlich grösser als diejenigen von Wallisit, entsprechend der Teilchengrösse des Silber- resp. Kupfer-Atoms. Aus der Zusammenstellung von 8 verschiedenen Hatchit-Wallisit-Röntgendiagrammen ist nun ersichtlich, dass

Tabelle I: Kristallographische und chemische Daten von Wallisit und Hatchit

Wallisit $\text{PbTlCuAs}_2\text{S}_5$		Hatchit $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$		
<sup>1)</sup> a=8.98 b=7.76 c=7.98	$\alpha=65^\circ 33'$ $\beta=65^\circ 30'$ $\gamma=73^\circ 55'$	<sup>1)</sup> a=9.22 b=7.84 c=8.06	$\alpha=66^\circ 25'$ $\beta=65^\circ 17'$ $\gamma=74^\circ 55'$	
triklin, Raumgruppe $C_1^1-P\bar{1}$				
	<sup>2)</sup>		<sup>3)</sup>	
25.2%	26.3%	Pb	25.5%	25.0%
25.8%	26.1%	Tl	26.5%	24.6%
6.9%	8.1%	Cu	0.7%	-
2.7%	-	Ag	10.5%	13.0%
20.5%	19.1%	As	18.1%	18.1%
19. %	20.4%	S	19.1%	19.3%

<sup>1)</sup>reduzierte Zelle<sup>2)</sup>theoretische Werte für  $\text{PbTlCuAs}_2\text{S}_5$ <sup>3)</sup>theoretische Werte für  $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$ 

offenbar nicht nur die beiden Endglieder vorkommen, sondern dass zwischen Hatchit und Wallisit eine mehr oder weniger vollständige isomorphe Mischkristall-Reihe existieren muss (vgl. Tab. II).

In Fig. 2 sind die beiden Pulverdiagramme von Wallisit und Hatchit gegenübergestellt: die Zunahme der d-Werte von Wallisit nach Hatchit ist klar ersichtlich. Die Röntgendiagramme zeigen übrigens einige recht charakteristische Unterschiede, die eine mühelose Identifizierung möglich machen. Es sind vor allem die Reflexe von  $\bar{2}10$  und  $122$  sowie von  $220$  und  $321$ , die eine augenfällige Veränderung durchmachen: die bei Hatchit deutlich getrennten Linien  $\bar{2}10$  und  $122$  liegen bei Wallisit sehr eng beieinander, umgekehrt fallen die bei Wallisit deutlich getrennten Linien von  $220$  und  $312$  bei Hatchit zusammen und bilden so die stärkste Linie bei Hatchit.

#### 4. MISCHKRISTALLREIHE WALLISIT-HATCHIT

Um wenigstens einen Anhaltspunkt über die Änderung der kristallographischen Daten in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung zu erhalten, wurde in Fig. 3 die Zunahme des d-Wertes für  $\bar{2}10$  – der die grösste Veränderung aufweist – in ein Diagramm eingetragen. Als Fixpunkte dienten die für die Strukturbestimmung analysierten Kristalle von Wallisit und Hatchit, die entsprechenden d-Werte wurden zu diesem Zweck aus den Gitterkonstanten zurückgerechnet. Diese beiden Fixpunkte wurden in erster Näherung mit einer Geraden verbunden und auf diese Gerade die  $(\bar{2}10)$ -Werte der 8 geröntgten Mineralien abgetragen. Die drei mit dem REM analysierten Proben sind durch einen Kreis hervorgehoben. Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass die Be-



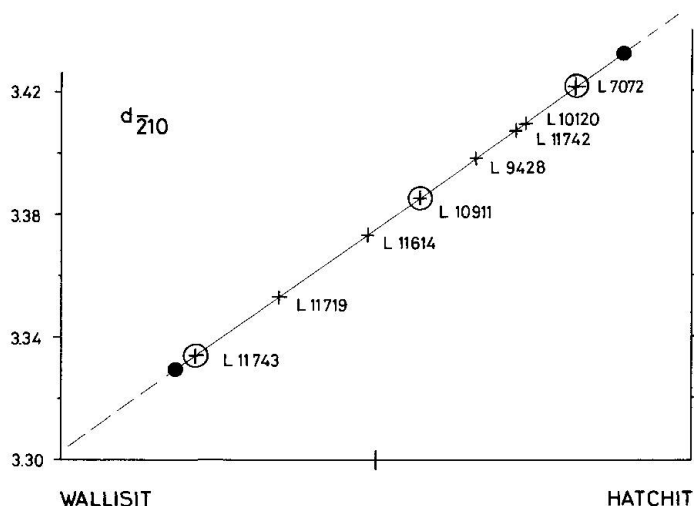


Fig. 3. Abhängigkeit des Netzebenenabstandes  $d_{210}$  von der Mineral-Zusammensetzung. Die ausgefüllten Punkte markieren die Lage der analysierten Mineralien (nach MARUMO u. NOWACKI, 1967, und TAKEUCHI et al. 1968). Mit Kreisen sind die auf der REM-Sonde untersuchten Proben bezeichnet.

funde von Röntgendiffraktion und energiedispersiver Analyse ausgezeichnet übereinstimmen: die Zusammensetzung der Probe L 10911 dürfte tatsächlich etwa in der Mitte zwischen den beiden Extrem-Werten von L 11743 (Wallisit) und L 7072 (Hatchit) liegen. Fig. 3 zeigt im übrigen deutlich, dass zwischen den beiden Mineralien eine Mischkristallreihe existiert, und dass vermutlich sämtliche Übergänge existieren. Ganz offensichtlich liegt der Schwerpunkt der Mischkristalle jedoch auf der rechten Seite; die Wallisit-Zusammensetzung dürfte bedeutend seltener realisiert sein.

##### 5. AUFTRETEN IM DOLOMIT VOM LENGENBACH

Wie eingangs erwähnt, sind sowohl Hatchit wie Wallisit bisher nur von der einen Fundstelle Lengenbach bekannt. Beide Mineralien werden als Seltenheiten in Drusen-Hohlräumen des Dolomites gefunden. In bezug auf ihren Arsen-Gehalt gehören sie zu den intermediären bis As-armen Sulfosalz-Mineralien des Lengenbaches und sind deshalb vorzugsweise mit Mineralien ähnlichen Arsen-Gehaltes assoziiert (z.B. Liveingit, Dufrénoysit, Lengenbachit). In vielen Fällen sind Hatchit und Wallisit direkt auf solchen Mineralien aufgewachsen. Die Ausbildung der Kristalle zeigt meistens ausgesprochen deutlich die triklinische Symmetrie der Mineralien; manchmal sind sie eher dickstengelig, manchmal dünnblättrig ausgebildet. Bei der dünnblättrigen Form ist unter dem Binokular deutlich die dunkelrot durchscheinende Färbung der Mineralien erkennbar. Nach den bisher bekannten Funden lässt die unterschiedliche Ausbildung in dickstengelige resp. dünnblättrige Kristalle keinen Schluss zu auf die Natur der Mineralien. In ihrer Grösse bleiben die Kristalle meistens unter 1 mm, der in Zusammenhang mit dieser Untersuchung entdeckte Wallisit-Kristall (auf Dufrénoysit aufgewachsen) dürfte mit seinen Ausmassen  $3.5 \times 2.5 \times 1$  mm das bisher grösste Exemplar dieser ungewöhnlichen Mineralgruppe darstellen. Dieser «Riesen»-Wallisit ist im Naturhistorischen Museum in Basel ausgestellt.



Der eine von uns (SG) ist dem Schweiz. Nationalfonds zu Dank verpflichtet, durch dessen Unterstützung diese röntgenographische Untersuchung ermöglicht wurde.

Herrn H. P. Giuliani (REM-Labor, Basel) möchten wir danken für vielfältige technische Hilfe bei der Durchführung der energiedispersiven Analysen.

#### Literatur

SMPM=Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.

- GRAESER, S. (1965): Die Mineralfundstellen im Dolomit des Binnatales. SMPM 45, 597.  
— (1975): Die Mineralfundstelle Lengenbach, Binnatal. SMPM 55, 143.
- MARUMO, F. u. W. NOWACKI (1967): The crystal structure of hatchite,  $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$ . Z. Kristallogr. 125, 249.
- NOWACKI, W. und C. BAHEZRE (1963): Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einiger Sulfosalze aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis). SMPM 43, 407.
- NOWACKI, W. (1965): Über einige Mineralfunde aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis). Eclogae geol. Helv. 58, 403.
- SOLLY, R.H. and G.F.H. SMITH (1912): Hatchite, a new (anorthic) mineral from the Binnenthal. Mineralog. Mag. 16, 287.
- TAKEUCHI, Y., M. OHMASA, W. NOWACKI (1968): The crystal structure of wallisite,  $\text{PbTlCuAs}_2\text{S}_5$ , the Cu analogue of hatchite,  $\text{PbTlAgAs}_2\text{S}_5$ . Z. Kristallogr. 127, 349.
- WENK, H.R. (ed.): Electron Microscopy in Mineralogy, Springer Heidelberg, 1976.

Manuskript eingegangen am 4. September 1978