

ook de extreme aanrijking van de restoplossingen waaruit de vele dochtermineralen gekristalliseerd zijn.

Het geval van topaas is uitermate complex, maar enkele grote lijnen vindt men terug in veel andere omgevingen (andere geologische milieus, andere mineralen): overvloedige aanwezigheid van haliet, NaCl, en het overwicht van de chloriden boven andere mineralen. Dit laatste gegeven vormt overigens een extra probleem bij de determinatie van de dochtermineralen: in het algemeen zijn chloriden niet Raman-actief, en dus kan die methode helaas niet gebruikt worden.

## Besluit

In bijna alle geologische processen spelen fluïde fasen een belangrijke rol, en daarom worden fluïde insluitels in alle gesteentetypen bestudeerd: diagenese in sedimentaire bekken, oorsprong en migratie van aardolie in reservoirgesteenten, fluïde fasen tijdens de metamorfose van gesteenten, vorming van ertsafzettingen, fluïde fasen tijdens vulkanische uitbarstingen. Er kan geen sprake van zijn om hier de resultaten op te noemen die in de laatste jaren door onderzoek geboekt zijn, maar één feit is overduidelijk: vaste fasen (mineralen) en fluïde fasen (gassen en vloeistoffen) vormen een coherente en niet te scheiden eenheid in de geologie. De recente belangstelling voor fluïde insluitels heeft geleid tot verfijning van een aantal onderzoeksmethoden en tot opstelling van nieuwe interpretatieschema's. In tal van geologische milieus zijn onverwachte fluïde fasen herkend, bv. CO<sub>2</sub> en stikstof in gesteenten van de diepere korst en van de bovenmantel. Maar dit alles is slechts een begin. In de nabije toekomst kan men nog veel meer interessante ontdekkingen verwachten.

## Dankbetuiging

Het fotograferen van insluitels in niet-geprepareerde mineralen is niet eenvoudig.

Foto's 1 tot 8 werden gemaakt door P. Stemvers, ze zijn een ware "tour de force" in microfotografie.

Foto's 9 tot 19 werden gemaakt door J. Touret van dikke plaatjes (0,5 mm), gepolijst aan twee zijden.

Verder danken wij dr. L. Touret en drs. A. Wiechmann van Teylers Museum voor het bekijken van het manuscript.

## LITERATUUR

Poty, B. en Stalder, H.A. (1970): Kryometrische Bestimmung der Salz- und Gas-Gehalte eingeschlossener Lösungen in Quarzkrystallen aus der Zerrklüften der Schweizer Alpen; Schweiz.Min.Petr.Mit.50:79-98.

Roubault, M., Fabriès, J., Touret, J. en Weisbrod, A. (1982): Détermination des minéraux des roches, 3<sup>e</sup> éd.; Lamarre-Poinat ed., 382 pp.

Smith, F.G. (1953): Historical development of fluid inclusion thermometry; Univ.Toronto Press, 149 p.

Sorby, H.C. (1858): On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks; Geol.Soc.London, Quat.Jour., vol. 14; p. 453-500.

Weisbrod, A., Poty, B., en Touret, J. (1976): Les inclusions fluides en géochimie-pétrologie: tendances actuelles; Bul.Soc.fr.Min.Crist.,99, 140-152.

Zirkel, F., (1873): Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine; Leipzig, Wilhelm Engelmann; 502 pp.

# De systematiek van mineralen:

## III DE HALOGENIDEN

door W.R. Moorer

Wat dacht u van een reisje naar Boekelo, Stassfurt, de Vesuvius, Laurion, Botallack (Cornwall), Ivigtut (Groenland) en vervolgens naar Broken Hill (Australië), Terlingua (Texas), Boleo (Mexico) en Atacama in Chili?

We zouden daar vindplaatsen kunnen bezoeken van de mineralen die in dit artikel besproken worden. Mineralen, die behoren tot de derde groep van de systematiek: de halogeniden.

Giffige en agressieve gassen van vulkanen enerzijds en de weldadige, gezonde rust van de zee anderzijds zijn twee van de wel zeer verschillende milieus waarin halogeen-mineralen werden en worden gevormd.

### Wat zijn halogenen?

De elementen fluor, chloor, broom en jodium worden samengevat onder de naam halogenen (van Grieks: zoutvormers). De vier halogenen zijn geheel rechts in een kolom van het periodiek systeem (afb.1) te vinden. In hun elementaire vorm zijn ze uiterst reactief en vormen ze met alles wat ze tegen komen onmiddellijk verbindingen. In de natuur vinden we ze dan ook niet als vrij element maar altijd als verbindingen met een of meer metalen. In die vorm kunnen ze zo onschuldig zijn als keukenzout, zo mooi als Fluoriet of van levensbelang voor de mens in de vorm van spoorverbindingen. Andere verbindingen van de halogenen spelen een onmisbare rol in de industrie (papier, textiel, rubber, staal, chemie, farmacie, glas, keramiek, aardolie) en in het dagelijks leven (bleekwater, zout, plastics, fotografie, verf, koelkasten). Eenvoudige verbindingen van metalen met halogenen worden halogeniden genoemd. Daarnaast vormen fluor en chloor nog een (ondergeschikt) bestanddeel van o.a. vele silikaten en fosfaten; zij komen als zodanig later in de systematiek nog aan de orde.

### Hoeveel?

Iedere ton gesteente van de aardkorst bevat 650 gram fluor; 200 gram chloor; 2 gram broom en 0,2 gram jodium. Op wereldschaal gezien bedraagt de jaarlijkse productie ten behoeve van de industrie enkele miljoenen tonnen fluor(ide) en chloor (chloride), 100.000 ton broom en 4000 ton jodium. Zeewater is rijk aan zouten en vooral aan het halogenide natriumchloride, maar is tegelijkertijd zeer arm aan fluor, vergeleken met gesteenten. Interessant is ook het gehalte aan halogenen in de biosfeer. In tabel I zijn de getallen gegeven in grammen per ton ofwel gewichtsdelen per miljoen.

Tabel I

	fluor	chloor	broom	jodium
aardkorst	650	200	2	0.2
zeewater	1	19000	60	0.05
de mens	2	1800	2	1
tandglazuur	300	3000	4	2

Jodium is een essentiële spoorelement, dat zorgt voor een goede werking van de schildklier. In Nederland zijn de bakkers verplicht om jodiumhoudend zout te gebruiken. Fluor is vooral van belang voor de tanden en botten. Bijna alle tandpasta's bevatten dan ook fluoride. Chloor is in de vorm van zout een belangrijk mineraal bestanddeel van bloed en weefselvocht. Broom is voor mens en dier niet van direct belang. In sommige wieren en planten wordt het geconcentreerd aangetroffen.

Afb. 1. Het vereenvoudigde Periodiek Systeem met de halogenen fluor (F), chloor (Cl), broom (Br) en jodium (I). Deze zijn met plustekens weergegeven. Links van de halogenen staan de metalen die graag met de halogenen de halogeniden (fluoriden,

chloriden enz.) vormen. Deze zijn gearceerd. Metalen die zelden of maar enkele (maar meer dan 3) halogeniden vormen zijn licht gestippeld. (Vergelijk de overeenkomstige afbeelding voor de sulfiden in *Gea* vol. 20 (1987), nr. 4; pag. 105!)

H																			
Li	Be											B	C	N	O	F			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			
K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ge	As	Se	Br			
	Sr	Y	Zr	Nb	Mo					Ag			Sn	Sb	Te	I			
	Ba	(ZA)		Ta	W				Pt	Au	Hg		Pb	Bi					
		Th																	
		U																	

Kijken we naar afb. 1 dan zien we de halogenen zelf en de metalen, waarmee ze de minerale halogeniden vormen. Lood, koper, kwik en zilver zijn de zware metalen die met chloor, broom, jodium maar niet met fluor halogeniden vormen. Aluminium, natrium, kalium, magnesium en calcium zijn de belangrijkste, zeer lichte metalen die met fluor en chloor, maar niet met broom en jodium, mineralen vormen. De eerste groep vormt vaak karakteristiek gekleurde, zware en zachte mineralen; de tweede groep ongekleurde (of niet karakteristiek gekleurde), lichte, brosse en hardere mineralen. Sommige mineralen uit deze groep zijn zeer goed oplosbaar in water en hebben dan vaak een karakteristieke, zoutige, smaak.

De klasse der halogeniden bestaat uit een honderdtal mineralen. Op grond van de chemische samenstellingen van de halogeniden wordt ze onderverdeeld in drie groepen. Zodoende komt als vanzelf ook de ontstaanswijze van de desbetreffende mineralen in beeld.

### KLASSE III: HALOGENIDEN

#### 1. Eenvoudige halogeniden

##### a. Zware metalen (met chloor, broom, jodium)

Van zilver, koper, kwik en lood kennen we een tiental eenvoudige halogeniden, die (zelden) gevormd worden in de verweringszone van ertsaders in doorgaans uiterst droge (aride) gebieden. Beroemd is Broken Hill, Australië, vanwege de drie zilverhalogeniden Chlor-, Brom-, en Iodargyriet. Meestal echter werd daar het zogenaamde Emboliet  $Ag(Br,Cl)$  gevonden. De overige halogeniden van deze rubriek: Calomel, Marshiet, Tocornaliet, Cocciniet, Miersiet, Nantokiet en Matlockiet zal zelfs de gevorderde verzamelaar maar zelden tegenkomen.

##### b. Overige metalen (met fluor en chloor)

Het werkzame bestanddeel in fluoride-tabletjes is natriumfluoride. Dit halogenide komt ook als mineraal voor en draagt de naam

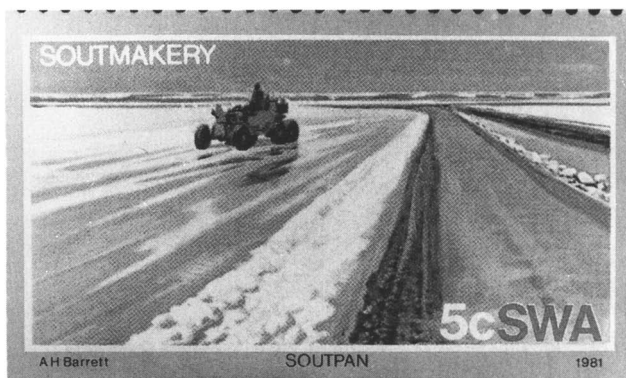


Afb. 2. Fluoriet in oktaëdervorm. Op de originele postzegel zijn de kristallen rose gekleurd, een zeldzaam voorkomende tint, die typisch is voor bepaalde Alpiene voorkomens.



Afb. 3. Haliet-kristallen uit de beroemde (steen)zoutmijn te Wieliczka, Polen: een van de grootste zoutmijnen ter wereld.

Afb. 4. Zoutwinning in een zoutpan aan de kust van Zuidwest-Afrika.



Villiumiet. Het mineraal Villiumiet is echter rood gekleurd omdat het kristalrooster in de omgeving waar het wordt gevormd op natuurlijke wijze is blootgesteld aan de inwerking van radioactieve straling. In de nefeliensyenieten van Kola, Sovjet-Unie; Groenland; Nieuw-Guinea en Mt. St. Hilaire (Canada), broedplaatsen van zeldzame mineralen, wordt dit makkelijk herkenbare fluoride gevonden. De kans dat u het ter plekke kunt verzamelen moet echter klein worden geacht.

Fluoriet ( $\text{CaF}_2$ ) is het paradepaardje van de halogeniden (afb. 2). Iedereen kent het meestal mooi gekristalliseerde en in vrijwel alle kleuren (behalve rood) voorkomende mineraal uit eigen of andermans verzameling. Fluoriet is een typische doorloper; het komt wereldwijd voor als begeleider in allerlei ertsaders en in vele andere milieus.

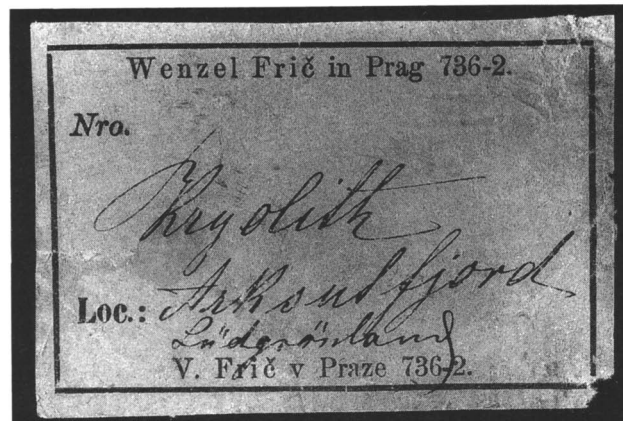
Sellaiet ( $\text{MgF}_2$ ) is veel en veel zeldzamer. Het onaanzienlijke mineraal werd echter jaren geleden in relatief grote hoeveelheden in de bekende groeve Clara, Zwarte Woud, aangetroffen.

Onder de chloriden van 1b vinden we de in enorme hoeveelheden voorkomende zouten Haliet,  $\text{NaCl}$  (afb. 3) en Sylvien,  $\text{KCl}$ . Ieder mineralogisch studieboek bevat wel een uitgebreide toelichting op de vorming van deze mineralen uit verdampend zeewater. Beide mineralen worden ten behoeve van de chloor-, kalium- en natriumwinning in miljoenen tonnen per jaar gewonnen. Afb. 4. Minder bekend is het, dat ook bij vulkanische activiteit Haliet en Sylvien worden gevormd. Dit geldt niet voor het waterhoudende magnesiumchloride Bischofiet:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dat wél een belangrijk bestanddeel is van de grote zoutafzettingen. In de fumarolen van vulkanen zoals de Vesuvius, Vulcano en de Nyiragongo-krater vinden we nog de zeer instabiele en (dus) zeldzame chloriden van calcium, aluminium, ijzer, koper en mangaan. Dergelijke mineralen treffen we eveneens aan in de ertsrijke woestijnen van Chili. Salmiakdrop dankt zijn typische smaak aan ammoniumchloride ofwel salmiak. Het mineraal Salmiak (of: Sal ammoniac) komt in soms prachtige kristalletjes voor in vulkaangebieden, met name daar waar de lava of hete gassen contact hebben gemaakt met de plantengroei op de vulkaanhellingen. Salmiak wordt ook gevormd bij al of niet natuurlijke branden van bruinkoolafzettingen! In extreem koude gebieden, ver van vulkanische activiteit, worden wel eens waterhoudende calcium- en natriumchloriden gevormd: Hydrohaliet:  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en Antarciet:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Een nikkelhoudend ijzerchloride,  $(\text{Fe,Ni})\text{Cl}_3$ , wordt soms in meteorieten aangetroffen en is dan verantwoordelijk voor het snelle roesten bij blootstelling aan de (aardse) lucht.

## 2. Meermetalige halogeniden (fluoriden en chloriden)

a. Net zoals het eenvoudige Salmiak wordt gevormd bij inwerking van agressieve vulkanische gassen en bij branden van min of meer plantaardig materiaal zijn er nog een 17-tal eigenaardige en zeldzame halogeniden bekend, die in deze milieus gevormd worden. Behalve ammonium gaat het hierbij voornamelijk om de metalen kalium en natrium. Sommige hiervan bevatten de borofluoride- ( $\text{BF}_4^-$ ) groep of de silicofluoride- ( $\text{SiF}_6^-$ ) groep: op het eerste gezicht uitzonderlijke natuurlijke verbindingen!

Afb. 5. Oud etiket voor "Kryolith", Arksukfjord, Zuid-Groenland.



b. Keren we weer terug naar de zeezoutafzettingen, dan komen we al gauw terecht bij het wereldwijd in grote zoutafzettingen gevormde Carnalliet:  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Stassfurt was en is erom bekend en leverde tienduizenden tonnen ervan per jaar. Carnalliet bevat vaak kleine maar economisch interessante hoeveelheden rubidium en broom. Door mechanische verontreinigingen kan het in zuivere vorm kleurloze mineraal toch allerlei kleuren vertonen. Fel rood tengevolge van zeer fijne insluitels van Hematiet komt veel voor.

Een zestal andere meermetalige chloriden van kalium, natrium, magnesium en/of ijzer komen in kleine hoeveelheden in sommige zoutafzettingen voor.

c. Uit extreem fluoride-rijke granieten en pegmatieten zijn ruim 20 zeer interessante fluoriden bekend. Van Pikes Peak, Colorado, stammen zelfs twee fluoriden van de zeldzame-aardmetalen: Gagariniet (naar de Russische kosmonaut genoemd) en Fluoceriet. Chuchroviet bevat naast zeldzame-aardmetalen nog een sulfaatgroep. Dit laatste heeft het gemeen met het vaak zeer fraai gekristalliseerde Creediet.

Ivigut, Groenland, was een economisch en mineralogisch fluorideparadijs. Jaarlijks leverde het 30.000 ton Kryoliet:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (letterlijk: ijssteen, omdat het sneeuwwitte mineraal inderdaad veel op ijs lijkt). Kryoliet wordt (tegenwoordig synthetisch) benut als vloeimiddel in hoogovens. Afb. 5. Een 15-tal mineralen: alle net als Kryoliet aluminiumfluoriden met nog een of meer metalen (natrium, kalium, calcium, magnesium, en zelfs lithium, strontium of barium) kwam in kleine hoeveelheden in de Kryoliet voor. De micromounter zal bekend zijn met de fraaie kristalletjes van Pachnoliet, Thomsenoliet en Falstoniet. De systematicus zoeke naar Chioliet, Gearksutiet, Weberiet, Stenoniet, Jarliet, Calcjarliet, Prosopiet, Kryolithioniet, Elpasoliet en Bögöldiet. Overigens worden sommige van deze mineralen ook in enkele andere F-rijke pegmatieten gevonden.

## 3. Oxihalogeniden (oxichloriden)

Onder oxiderende omstandigheden en in een zeer chloride-rijk milieu worden bij de verwerking van lood, koper en kwikertsen soms oxichloriden van deze metalen gevormd.

### a. Kwik

Van Terlingua, Texas, zijn een zestal kwik-oxichloriden bekend. Terlinguaïet:  $\text{Hg}_2\text{OCl}$  - het zal u niet verbazen - is naar deze bijzondere vindplaats genoemd.

### b. Koper

Het groenige oppervlak van antiek brons is te danken aan een laagje koper-hydroxichloride:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Deze verbinding kennen we als het mineraal Atacamiet. Dit is zonder twijfel het best bekende en meest veelvuldig voorkomende oxihalogenide. In vaak mooie malachiet-kleurige kristalletjes komt het wereldwijd voor onder de genoemde omstandigheden en in droge gebieden. Dezelfde samenstelling hebben de mineralen Paratacamiet en Botallackiet. In de Botallack-mijn, Cornwall, dringt het zeewater

binnen in de onderzeese mijngangen en vormde aldus het door verzamelaars begeerde mineraal. Ook Connelliet, Buttgenbachiet en Arzruniet zijn koper-oxichloriden die gevormd zijn uit verwerende koperertsen van ertsaders, slakken, mijnsteenstorthopen e.d. De door de antieke Grieken bij Laurion in zee gedumpte erts-ovenslakken bevatten ook in de loop der tijden gevormde koper-oxichloriden. Tenslotte worden in bazaltgeodes en bij vulkanische activiteit heel zelden enkele van dit type mineralen aangetroffen.

### c. Lood

De genoemde slakken van Laurion zijn beroemd vanwege de loodoxichloriden die er vaak in zeer fraaie kristallen worden aangetroffen. Vooral de micromounter kijkt verzaligd op als de mineralen Laurioniet, Paralaurioniet, Fiedleriet, Heliophylliet, Penfieldiet, Ekdemiet en Boleiet ter sprake komen. Ook in andersoortige slakken vindt men soms enkele van deze mineralen terug. Het kan overigens een verhitte discussie opleveren over de vraag in hoeverre deze toch min of meer door menselijk ingrijpen in de natuur ontstane mineralen wel of niet natuurlijke produkten zijn. Een kleine groeve in de Mendip Hills, Engeland, is beroemd vanwege de mineralen Mendipiet, Blixiet en Chloroxiphiet. Långban en Harstigen in Zweden waren al bekend vanwege de talloze zeldzame mangaan- en loodmineralen. Ook daar blijken loodoxichloriden als Blixiet, Periet, Nadoriet en Hematophaniet voor te komen.

De blauwe lood-koper-oxichloriden van (o.a.) Boleo, Mexico, zijn vanwege hun kleur en vaak prachtige kristalletjes terecht beroemd. Boleiet (bevat ook nog zilver), Pseudoboleiet, Diaboleiet, Cu-mengeiet, Percyiet en ook weer Chloroxiphiet komen er voor. Zowel professionals als amateurs kunnen vereeuwigd worden in mineraalnamen: Bideaux, de conservator van de mineralen in het befaamde Smithsonian Instituut en Museum in Washington, wordt vereerd in de naam van het lood-zilver-oxichloride Bideauxiet. Neil Yedlin, een (inmiddels overleden) amateur-micromounter, kreeg het Yedliniet op zijn naam: een zeer bijzonder lood-chroom-oxichloride. De Italiaanse mijn ingenieur en mineraloog Sella werd vereeuwigd in de mineraalnaam Sellaiet (afb. 6).

## LITERATUUR

- Fleischer, M.: Glossary of mineral species, 5th ed., 1987; The Mineralogical Record, Tucson, USA.  
 Mason, B.: Principles of Geochemistry, 3d ed., 1966; John Wiley, New York, USA.  
 Ramdohr, P. & Strunz, H.: Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 16. Auflage, 1978; F. Enke Verlag, Stuttgart.  
 Burke, E.A.J., e.a.: Fluoriet, Gea vol. 11 (1978), nr. 1.



Afb. 6. Naar de Italiaanse mijn ingenieur en mineraloog Quintino Sella (1827-1884) werd Sellaiet genoemd.

# Mineralen als edelstenen

door E.A.J. Burke  
 Instituut voor Aardwetenschappen  
 Vrije Universiteit, Amsterdam

## Inleiding

De term edelsteen is in een aantal landen (bv. in de USA, niet in Nederland) wettelijk beschermd: edelstenen zijn uit de natuur afkomstige stenen. De term omvat ook stoffen van organische oorsprong zoals parels, barnsteen, koraal en git. Deze vallen buiten de grenzen van dit artikel, waarin alleen mineralen beschreven worden. De wettelijke bescherming van edelstenen is ingevoerd om alle mogelijke imitaties uit te sluiten. Toch worden nabootsingen ondanks alle wetgeving soms als **synthetische edelstenen** omschreven. Die synthetische materialen moeten wel bestudeerd worden, want het is tegenwoordig een van de voornaamste taken van de gemmoloog (edelsteenkundige, naar het Latijnse woord gemma, in het Engels gem, voor edelsteen), om onderscheid te kunnen maken tussen natuurlijke en synthetische stenen. Deze vaak zeer moeilijke bepalingen zijn belangrijk, omdat een zeldzame edelsteen soms tot een paar honderd maal duurder kan zijn dan de zoveel erop lijkende synthetische imitatie. Het is ook belangrijk om te weten of een edelsteen zijn kleur van nature heeft, dan wel kunstmatig bijgekleurd of verbeterd is. Omdat mineralen aan zekere eisen moeten voldoen om als edelsteen in aanmerking te komen, is het aantal soorten edelstenen beperkt. Van de meer dan 3000 mineralen bezitten er slechts ongeveer 70 de juiste kwalificaties (Tabel I) en daarvan kunnen er eigenlijk slechts 15 beschouwd worden als belangrijke edelsteenmineralen. Deze zijn in Tabel I vet gedrukt. Deze tabel is niet allesomvattend; soms ziet men ook geslepen stenen van zeldzame of weinig gangbare mineralen: zij vallen al gauw in de categorie "curiosa". Mineralen worden ook gebruikt om er

Tabel 1. Overzicht van de meest gangbare edel- en sierstenen. De edelstenen zijn vet gedrukt. (Naar Klein en Hurlbut, 1985)

<b>ELEMENTEN</b>	<b>WOLFRAMATEN</b>	vesuvianiet
<b>diamant</b>	scheeliet	axiniet
<b>SULFIDEN</b>	<b>FOSFATEN</b>	<b>beryl</b>
sfaleriet	berylloniet	cordieriet
pyriet	apatiet	<b>toermalijn</b>
<b>OXIDEN</b>	amblygoniet	enstatiet-hyperstheen
zinkiet	brazilianiet	diopsied
<b>korund</b>	<b>turkoois</b>	<b>jadeiet</b> (jade)
hematiet	varisciet	spodumeen
rutil	<b>SILICATEN</b>	rhodoniet
anataas	phenaciet	<b>tremoliet-actinoliet</b>
cassiteriet	willemiet	(nefriet-jade)
<b>spinel</b>	<b>olivijn</b>	serpentin
gahniet	<b>granaat</b>	talk
<b>chrysoberyl</b>	<b>zirkoon</b>	prehniet
<b>HALIDEN</b>	euklaas	chrysocol
fluoriet	andalusiet	dioptaas
<b>CARBONATEN</b>	sillimaniet	<b>kwarts</b>
calciet	kyaniet	<b>opaal</b>
rhodochrosiet	<b>topaas</b>	veldspaat
smithsoniet	stauroliet	danburiet
aragoniet	datoliet	sodaliet
malachiet	titaniet	lazuriet
azuriet	benitoiet	petaliet
<b>SULFATEN</b>	zoisiet	skapoliet
gips	epidoot	thomsoniet