

kennelijk als gevolg van industriële verontreiniging en ander menselijk toedoen. Wel is deze FeS_2 zeer klein van formaat en vereist een elektronenmicroscop voor het nader bekijken.

De door ons gevonden pyriet/ resp. markasiet/limoniet-concreties vallen dan ook op door hun flinke afmetingen: vooral de grote pyrietkristallen van St.-Clément trekken de aandacht. Ze zijn echter niet uniek: soortgelijke kristallen zijn in 1951 beschreven door A.B. Edwards en G. Baker in Journal of Sedimental Petrology (vol. 21, nr. 1), uit Australië, ten ZW van Melbourne. De afbeeldingen van de Australische pyrietkristallen lijken precies, zij het dat hun schaal eenderde van onze werkelijkheid is. De overige uit Australië beschreven pyrietconcreties zijn tot 10 cm groot, wat overeenkomt met de afmeting van onze grootste exemplaren.

Recent of hedendaags?

Over de groeisnelheid wordt verschillend geoordeeld. Pyrietvorming in de bodem zou, door het langzame transport van de benodigde zwavel, misschien wel eeuwen duren. De vorming op het wad zou best een kwestie van één zomer, wellicht van enkele dagen kunnen zijn. Omzetting van de aragoniet of calciet van schelpen naar ijzersulfide is echter vrijwel zeker een proces van lange adem. Ook wordt aangenomen, dat grote kristallen niet snel gegroeid zijn. De grote kristallen van St.-Clément zijn trouwens helemaal moeilijk te plaatsen.

Als het FeS_2 al aan het sedimentoppervlak is ontstaan dan is het nog niet gemakkelijk om uit te maken, hoe oud de concreties (laat staan de grote kristallen) zijn. Nu begint "Recent" volgens de geologische tijdschaal na afloop van de IJstijden, ongeveer 10.000 jaar geleden, en reikt tot het heden; dat is geologisch gezien erg kort, maar in onze context al tamelijk lang. Wij hebben

sterke vermoedens dat de gevonden ijzersulfiden van de "Atlantique" in vrij jonge recente tijden, tot het heden, zijn ontstaan, en wel op de volgende gronden:

- * de afwezigheid van concreties en kristallen van ijzersulfide in de kliffen boven de vindplaatsen;
- * de ligging van de concreties enz. op zwarte modder, wat op vorming in situ kan wijzen;
- * hun ligging hoog in de ebzone. De aanwezigheid van kliffen duidt op een stijgende zeewaterstand. Terug in de tijd was de zee verder weg.
- * de goedgevormde kristalvlakken en -ribben zouden door langdurig transport en schuren in de branding zijn verdwenen;
- * de groei van "generaties", met verschillende kristallijne structuur, na elkaar op één handstuk;
- * het (incidenteel) voorkomen van zeer kleine kristallen op jong organisch materiaal: wier, wormkoker. In dit verband zou het interessant zijn de ouderdom van de gevonden oestertjes en het hout te weten. Het stuk kabel blijft van belang.

Aan de andere kant hebben de meeste concreties en kristallen een zwart of bruin gelimonitiseerd oppervlak. Het oxidatieproces, dat naar binnen toe steeds langzamer verloopt, omdat de benodigde zuurstof steeds moeizamer doordringt, vergt tijd. Vooral veel klein materiaal is grotendeels of geheel gelimonitiseerd. In het gezeefde materiaal uit vindplaats D wordt het gehalte aan donker materiaal lager naarmate de fractie fijner wordt; deze fijnste fractie is waarschijnlijk al geheel verdwenen en mogelijk weer opgenomen in een nieuw pyritisatieproces.

Uit verder onderzoek zal moeten blijken, of de conclusies zullen moeten worden herzien of kunnen worden aangevuld met tot nog toe onopgemerkte feiten.

Met dank aan de heren E.A.J. Burke, D. Postma en G. Klaver voor commentaar en goede raad bij het "pyrietprobleem".

De systematiek van mineralen:

VI SULFATEN, CHROMATEN, MOLYBDATEN, WOLFRAMATEN

door W.R. Moorer

Over een fraaie Bariet-groep, een echte Nederlandse Celestien, het blauwer dan blauwste Linariet en het meer dan sprankelend grasgroene Brochantiet raak je niet gauw uitgepraat. Net zoals bij gipsbenen, olieboortorens, vuurwerk, de suiker in de thee en het plafond boven je hoofd hebben we het in feite over de mineraalgroep der sulfaten.

Waar zuurstof kan inwerken op zwavelgesteenten, of beter gezegd, sulfidehoudende gesteenten en mineralen, ontstaan vaak sulfaten. Dit oxidatieproces speelt zich af aan de oppervlakte van de aardkorst in wel zeer verschillende milieus.

In de loop der tijd hebben zich zoutachtige sulfaatmineralen gevormd in meren en zeeën en daar soms dikke pakketten afgezet tussen andere zouten (van de klasse der halogeniden). Op het land in woestijnachtige gebieden, alsmede door vulkanische activiteit, vormen zich sulfaten. Door verwerking van ijzer-, koper-, lood- en zinkertsafzettingen ontstaan, in de "ijzeren hoed" van die afzettingen, de overeenkomstige sulfaten. In sedimenten: kalken en zanden, vormen zich, al of niet geholpen door zwaveloxide-

rende bacteriën, de concreties en zandrozen van Gips en Bariet. Ook in de zogenaamde slakkenmineralen, die recent gevormd werden in oude mijngangen en op erts- (afval-) hopen, zijn de sulfaten ruim vertegenwoordigd. Verscheidene daarvan zijn in Gea, maart 1990, in kleur afgebeeld.

Eigenaardigheden

Het sulfaat is een groot anion en vormt stabiele kristalroosters met grote metaalionen zoals barium, strontium en lood. Ook met kleinere metaalionen worden wel stabiele kristallen verkregen, maar pas bij gelijktijdige inbouw van (kristal)water of hydroxyl, fosfaat, arsenaat, carbonaat of chloride. Over het algemeen is de hardheid van de sulfaten laag (kleiner dan 3) en de dubbelbreking van de kristallen zeer laag. Veel van de waterhoudende sulfaten zijn min of meer oplosbaar in (zoet) water en kunnen dientengevolge slechts in aride (droge) milieus bestaan. Anderzijds verliezen ze in de natuur en in verzamelingen spontaan een gedeelte van het

oorspronkelijk gebonden kristalwater. De ijzer-, koper-, en zink-sulfaten hebben een eigen kleur: meestal geel, groen of blauw. De "zoutachtige" sulfaten zijn kleurloos, wit of flets. Maar soms, door verontreiniging en insluitsels van bijvoorbeeld ijzeroxiden, tonen ze een aantrekkelijk rood.

Licht en zwaar

Er zijn zo'n 200 sulfaatmineralen. Men zou ze kunnen indelen in enerzijds de licht wegende en kleurloze of zwak gekleurde "zoutachtige" sulfaten van lichte metalen als natrium, kalium, ammonium, calcium, magnesium en aluminium en anderzijds de al genoemde zwaardere en meestal fel gekleurde sulfaten van de metalen ijzer, zink, koper en lood. Een derde groep zou kunnen bestaan uit zware maar lichtgekleurde sulfaten van bijvoorbeeld barium en strontium.

De meeste leerboeken echter, hanteren de al van de carbonaten bekende indeling in watervrije, kristalwater houdende en al of niet extra anionen bevattende structuren. Dit gaat dan als volgt:

A. Watervrije (eenvoudige) sulfaten

Tot deze kleine groep behoren 20 mineralen. Bekend en geliefd bij de verzamelaar zijn Bariet (bariumsulfaat: BaSO_4) en Celestien (strontiumsulfaat: SrSO_4).

Bariet komt voor in sedimenten als knollen en barietrozen, en in hydrothermaal gevormde afzettingen als vaak mooie kristallen en kristalgroepen en -rozetten. Afb. 1. Het mineraal komt in grote vormrijkdom voor. Goldschmidt heeft in zijn befaamde Atlas der Krystallformen 736 afbeeldingen van Barietkristallen bijeengebracht. Er zijn dan ook verzamelaars die zich specialiseren op dit mineraal, ook al omdat het vaak aantrekkelijke combinaties met andere mineralen vormt. Karakteristiek zijn de geringe hardheid (tussen 3 en 4) bij het hoge soortelijk gewicht (bijna 4,5) en de goede splijtbaarheid. Niet voor niets gold de oude naam voor Bariet: zwaarspaat. Als onoplosbaar en zwaar poeder kent Bariet toepassingen als contrastmiddel bij röntgenopnamen van bijvoorbeeld het maagdkanaal, als vulmiddel in papier en rubber, als boormeel bij (olie)boringen en als de vlam groen-kleurend middel in vuurwerk.

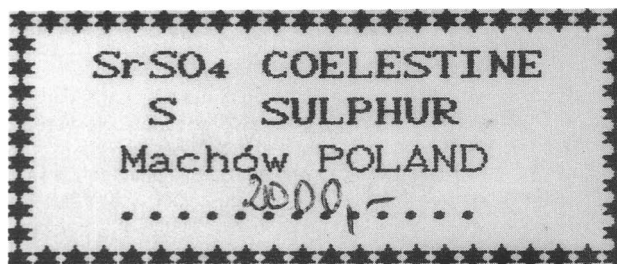


Afb. 1. Bariet op een postzegel van Angola.

De prismatische kristallen van **Celestien** lijken op die van Bariet, maar Celestien komt veel minder voor. Het strontium kleurt de vlam rood en wordt om die reden gebruikt als toeslag in vuurwerk. De naam Celestien komt van celeste = hemels, vanwege de (soms, maar meestal niet!) lichtblauwe kleur. Celestien van Winterswijk (zie de voorplaat) en de prachtige Celestien-Zwavelcombinaties uit Sicilië en Polen zijn aantrekkelijke verzamelobjecten. Afb. 2.

Sommige mensen menen dat strontiumbevattende mineralen gevaarlijk, want radioactief, zijn. Dit is onjuist. Alleen strontium dat kunstmatig is bestraald in een kernreactor of atoombom wordt radioactief en is dan gevaarlijk, omdat het zich kan ophopen in botweefsel van mens en dier.

Strontium (uit Celestien of Strontianiet, de laatste is een carbonaatmineraal) wordt veel gebruikt in keramische producten en als hulpstof bij het raffineren van suiker.



Afb. 2. Etiket van een Celestien-Zwavelcombinatie uit de beroemde Machów-mijn, Polen. Handstukken hiervan zijn de laatste tijd volop in de handel.

Anhydriet, calciumsulfaat: CaSO_4 , vormt dikke pakketten in sommige zoutafzettingen. Het wordt gewonnen voor gebruik in de bouw en als grondstof voor de zwavelzuurbereiding. Het mineraal komt maar mondjesmaat, en dan uit bijzondere voorkomens, voor in kristallen.

Anglesiet, loodsulfaat: PbSO_4 , is met een soortgelijk gewicht van 6,3 het zwaarste sulfaat. Het ontstaat in meestal kleine hoeveelheden uit de verwerking van Galeniet (loodsulfide: PbS). Grote kristallen zijn o.a. bekend van Tsumeb, Marokko en Sardinië. Anglesiet is wijdverbreid als microkristalletjes in talloze Galenietvoorkomens en de loodertsslakken ervan.

Van de zoutachtige, lichte, watervrije sulfaten noem ik nog Thenardiet (natriumsulfaat: Na_2SO_4) en Glauberiet ($\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$) uit zoutmeren en zoutwoestijnen. Het "glauberzout" van de chemicus Glauber komt verwarrenderwijze in de natuur voor als Mirabiliet ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en behoort dus tot de waterhoudende sulfaten.

De beide interessante maar onoglijke ammoniumsulfaten Letoviciet en Mascagnin worden gevormd bij al of niet natuurlijke branden in bruinkoolafzettingen; soms in geysers en vulkanen en vormen één van de bestanddelen van guano ofwel vogelmestophoping. Afb. 3.

B. Watervrije complexe sulfaten

Een veertigtal mineralen voor de fijnproever. Spectaculair groen zijn de koper-hydroxy-sulfaten Antleriet en Brochantiet. Brochantiet lijkt soms erg veel op Malachiet (een carbonaat) maar bruist niet in zoutzuur. Koper én lood bevatten het superblauwe Linariet, het teerblauwe Caledoniet en het voornamelijk uit slakken bekende paarse Elyiet. Ook gekleurde kristalletjes van de Beudantiet- en Jarosietgroepen zijn geliefd bij de micromounter.



Afb. 3. Postzegel uit Peru met de leveranciers van guano.

Het van zoutwoestijnen bekende Hanksiet en Burkeiet bevatten de carbonaatgroep en bruisen dus in zoutzuur. Burkeiet lijkt vernoemd naar de Amsterdamse mineraloog en Gea-auteur Ernst Burke, maar blijkt zijn naam te danken aan een Amerikaans chemicus die - in het laboratorium - het "mineraal" synthetiseerde. (In dit verband is het interessant op te merken dat Ernstiet, een fosfaatmineraal, evenmin naar onze Gea-man is vernoemd. De mogelijkheden lijken dus helaas uitgeput, hoewel een toekomstig Eburkeiet nog wel zou kunnen).

C. Waterhoudende eenvoudige sulfaten

Een grote groep van wel 70 mineralen, waarvan Gips (calcium-sulfaat-hydraat: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de belangrijkste vertegenwoordiger is. Gips wordt aan het aardoppervlak in vele milieus gevormd, vaak in massieve pakketten afgezet, soms als woestijnrozen en andere concreties, soms in tot decimetergrote kristallen en vaak in glasheldere kristalletjes in kalkstenen, kleien en verwerende ertsafzettingen en erts-lakken. Afb. 4 en 5. De vormenrijkdom is voor de verzamelaar interessant.

Als belangrijk bouw materiaal, in stucwerk, mortels en cementen raakt het eerst industrieel "gebrande" gips een gedeelte van zijn kristalwater kwijt en neemt het bij toepassing weer op om dan te verharden. Albast is een compacte, natuurlijke gipsvariëteit, niet te verwarren met het marmer-(Calciet-)albast dat ook als ornamentele steen wordt gebruikt. Speciale medische kwaliteiten gips worden gebruikt als gipsverband en afdrum materiaal in o.a. de tandheelkunde.



Afb. 4. Postzegel uit Mauritanië met gipsroos.

In deze groep vinden we verder veel min of meer verzamelwaardige zoutachtige mineralen als het reeds eerder genoemde Mirabiliet, het vaak door ijzeroxiden rood gekleurde Polyhaliet en Kieseriet. Stassfurt (voormalige DDR) werd er bekend door. Het witte magnesiumsulfaat Epsomiet stond vroeger bekend als "bitterzout" niet vanwege het borreluurtje maar vanwege de uitgesproken bittere smaak. De aluinen Halotrichiet, Pickeringiet, Tschermigiet, Voltaiet en Metavoltien bevatten zeer veel kristalwater (22 H_2O) per formule-eenheid en lossen bij verwarming zowat in het eigen, dan vrij gekomen water op. Fel gekleurd zijn weer de koper- en ijzersulfaten met als belangrijkste vertegenwoordigers de in verzamelingen slecht houdbare mineralen Chalcantiet en Melanteriet.

De soms op beurzen wel aangeboden fel gekleurde synthetische kristallen, "mineralen", zijn wateroplosbaar en zouden als mineraal althans behoren tot deze groep sulfaten.



Afb. 5. Postzegel uit de voormalige DDR, met gipskristallen van de beroemde vindplaats Hohenthalschacht, Eisleben.

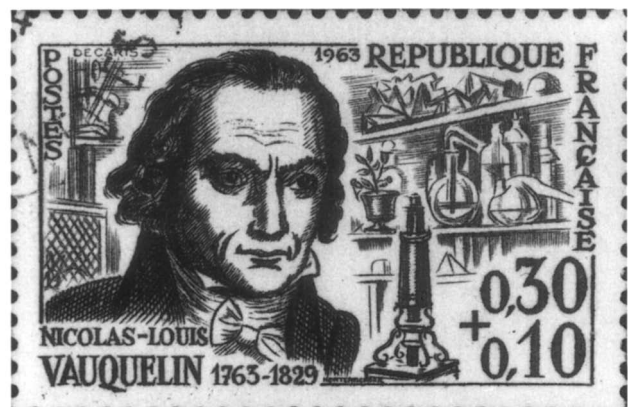
D. Waterhoudende complexe sulfaten

Met als extra anionen voornamelijk chloride en hydroxyl vinden we hier zo'n 50 sulfaten. De meeste ervan bevatten koper, ijzer, zink, aluminium, magnesium en/of kalium en zijn vooral bij de eerste drie, vier van deze metalen aantrekkelijk gekleurd, zoals het wel zeer prachtige Cyanotrichiet en verder Langiet, Posnjakiet, Botryogeen, Glaukokeriniet, Ettringiet, Copiapiet en Serpieriet. Slavikiet en Aluminiëet zijn minder aantrekkelijk. Een voor de industrie belangrijk winbaar sulfaat is het kalium-magnesium-chloride-sulfaat-hydraat Kainiet ($\text{KMg}(\text{Cl}/\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Tot slot behoren nog een drietal uranylsulfaten tot deze groep.

Tot klasse VI behorende, bijzondere groepen:

E. Chromaten

Op grond van kristalchemische overeenkomsten worden mineralen met de chromaatgroep CrO_4 tot onze klasse VI gerekend. Ze bevatten geen sulfaat en worden gevormd in uitzonderlijke omstandigheden. Er zijn 12 chromaten, waarvan 10 uiterst zeldzaam. Vauqueliniet (een lood-koper-chromaat-fosfaat) is nog wel eens op de kop te tikken. Afb. 6. En iedereen kent natuurlijk het mooiste chromaat van de verzameling: Crocoiet (ook wel als Krokoiet geschreven), in fel oranje-rode kristallen.



Afb. 6. Postzegel met de chemicus/mineraloog Vauquelin (Frankrijk).

F. Molybdaten en wolframaten

Deze mineralen bevatten ook al geen sulfaat, maar overeenkomstige molybdaat (MoO_3)-respectievelijk wolframaat (WO_3)-anionen. Na wolframiet (een oxide) is Scheeliet (afb. 7, calciumwolframaat CaWO_4) het belangrijkste wolframerts. Het is goed herkenbaar vanwege de felblauwe fluorescentie in korte-golf ultraviolet licht, dat ook wel gebruikt wordt om het materiaal op de vindplaats op te sporen. Stolziet, loodwolframaat, fluoresceert niet en is veel zeldzamer. Beide mineralen zijn, als kristallen, begeerde verzamelobjecten. Powelliet is een zeldzaam calciummolybdaat, Ferri-molybdiëet is een ijzermolybdaat. De koningin der molybdaten is ongetwijfeld Wulfeniet (PbMoO_4). Van dit prachtige, bijna altijd goed gekristalliseerde, geel, oranje of rood gekleurde mineraal kan op zich een showvitrine worden ingericht.

Een zevental zeldzame uraniummolybdaten, waaronder de toepasselijk naamgegeven mineralen Moluraniet, Calcurnoliet en Umhoiet sluit deze groep af.

G. Selenaten enz.

Een kleurrijke, rare, zeldzame groep mineralen kan ontstaan bij de verwerking en oxidatie van seleniden en telluriden (Klasse II-mineralen, verwant met de eigenlijke sulfiden). De aldus ge-

vormde mineralen worden selenaten, selenieten, telluraten en tellurieten genoemd. Zij staan in dezelfde relatie tot de sulfaten als de seleniden enz. tot de sulfiden. Vooral van enkele vindplaatsen in Mexico, Katanga, Bolivia en Colorado zijn deze buitenbeentjes bekend.

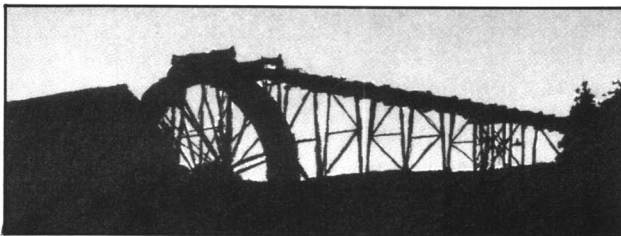
Zeven van de 25 mineralen uit deze groep bevatten uranium.



Afb. 7. Postzegel met de Zweedse chemicus Scheele, ontdekker van wolfram.

Geologische ervaringen van een Gea-lezer: Notities over Lake District en Northern Pennines (GB)

door R. Reiding



Het aandrijfwiel van de ertsbreker van de loodmijn "Killhope Wheel".

Met het Engeland-nummer van Gea (1985, nr.1) in de hand hebben wij de afgelopen zomervakantie het Lake District en Weardale verkend.

In de Caldbeck Fells (Lake District) hebben wij de Roughton Gill Mine bezocht: een machtige wandeling, met vooral bij het beekje veel vondsten van malachiet in de kwartsblokken. Een kleine ontsluiting ten oosten van deze oude mijn geeft goede vondsten van goudgele pyromorfiet. Ook een eindje de heuvel op is dit mineraal te vinden.

Het kleine Caldbeck Mining Museum in de Priests Mill in Caldbeck is absoluut een bezoek waard.

Aangezien een "gallery" in Keswick veel speculariet (variëteit van hematiet) uit de Florence Mine in Egremont (West Cumberland) verkocht, besloten wij daar ons geluk eens te gaan beproeven.

Tijdens een hartelijke ontvangst bij de Florence Mine kregen we te horen, dat wij de volgende dag voor £ 3 per persoon meemochten naar 200 ft depth. Dit werd een onvergetelijke ervaring! Als u hier in de buurt komt moet u dit zeker doen: een bezoek aan deze laatste werkende hematietmijn van Europa is een must.

Met zes mensen brengt men de "kidney ore" naar boven. Bijna

100 % wordt als kleurstof geëxporteerd. Als u daar rondloopt zal de kleur u wel duidelijk zijn. De bovengrondse installatie, inclusief de lift, ziet er zeer oud uit, maar wordt volgens zeggen goed onderhouden, speciaal de kabels van de schachtlift. Ondergronds wordt met een moderne pneumatische laadschop gewerkt. Men toont u er o.a. een stuk kidney ore van $\pm 1 \text{ m}^2$. Aangezien de afzet van de hematiet niet zo erg wil vlotten bestaan er plannen om de mijn als museum in bedrijf te houden.

Bij de Florence Mine is een aardig boekje te koop: "The Beckermiet Mine", een mijn die destijds in de buurt productief was en via diepe mijngangen met de Florence Mine in verbinding stond. Dit boekje (22 pag., A4-formaat, veel foto's) geeft geologische achtergrondinformatie voor de omgeving, met geologisch kaartje waarop diverse mijnen zijn aangegeven, en inlichtingen over de technische stand van zaken.

Op de storthoop vonden wij o.a. kwarts, fluoriet, bariet, ijzerkiesel en hematiet, natuurlijk ook in speculariet-vorm.

In Weardale (Northern Pennines) hebben wij hoofdzakelijk oude fluorietmijnen bezocht, zonder veel resultaat. Maar de magnifieke omgeving maakte veel goed.

Ook een bezoek aan de loodmijn in Killhope, nu een museum, is de moeite waard. Deze loodmijn, "Killhope Wheel", ligt langs de A689 tussen Stanhope en Alston, $\pm 13 \text{ km}$ ten ZO van Alston; na de restauratie van de mijningang en het grote rad dat de ertsbreker aandreef is goed duidelijk, hoe hier in de jaren '70 van de vorige eeuw lood gemijnd en verwerkt werd. Zie de afbeelding.

Volgend jaar gaan wij zonder meer deze omgeving en ook Schotland verder op hun mineralenrijkdom verkennen. Artikelen in o.a. UK Journal of Mines and Minerals hebben ons de hoop gegeven, dat het zelf zoeken en vinden van mineralen er de moeite waard is. Ook het Calciet-nummer van de Mineralientage 1990 in München geeft een goed overzicht van vondsten in Cumbria.