

Molybdeen en molybdeenmineralen

door Wilfred R. Moorer

Het oude straalkacheltje dat misschien nog bij u op zolder staat, of anders wel de metalen kookplaat in de keuken, bevat gloeidraden die molybdeen bevatten.

In harde staalsoorten en metalen die hoge temperaturen moeten verdragen wordt vaak molybdeen verwerkt, bijvoorbeeld in metalen voor de ruimtevaart, voor vliegtuigturbines, automotoren, speciaal gereedschap, gloeidraden, elektroden, röntgenbuizen en geweerlopen. Ook dient molybdeen als katalysator ofwel procesversneller bij de olieraffinage.

Molybdeen heeft dus nuttige technische toepassingen, maar dat ons leven ervan afhangt is veel minder bekend. Maar het leven hangt er wel degelijk vanaf:

Planten hebben voor hun stofwisseling molybdeen nodig en vooral stikstofbindende planten. Sommige natuurlijke bodems en veel cultuurbodems bevatten te weinig molybdeen voor een gezonde plantengroei. Daarom worden bodems vaak bijgemest met o.a. molybdeen als toeslag. Door het eten van planten, vooral van granen en erwten, krijgt de mens ruim voldoende molybdeen binnen voor zijn eigen gezondheid. Molybdeen is voor mens (en dier) nodig bij een aantal belangrijke processen, zoals in de lever voor de afbraak van giftige stoffen.

Ons leven kan ook nog op een tweede manier afhangen van molybdeen. In het ziekenhuis wordt namelijk molybdeen gebruikt bij het onderzoek van tumoren en het stellen van de diagnose. Daartoe wordt, in het reactorcentrum te Petten, radioactief molybdeen gemaakt. Dit zogenaamde "moeder" molybdeen-99 wordt spontaan omgezet in "dochter" technetium-99, dat vervolgens bij de patiënt wordt ingespoten en dan vanwege haar kenmerkende straling op de monitor precies kan worden gevolgd. Het proces is zo uitgekend dat de straling kort na de behandeling is verdwenen en niemand er verder last van heeft. In Europa worden dagelijks 30.000 technetium-99 diagnoses gesteld. Daartoe moet de kernreactor in Petten steeds weer vers gemaakt radioactief molybdeen-99 aanleveren. Vele duizenden patiënten hebben hun leven te danken aan radioactief molybdeen door tijdige opsporing van een gezwel.

Molybdeenverbindingen (molybdaten en molybdeenoxiden) vinden toepassing als kleurstof in keramiek en glazuur, als rook-onderdrukker, bij de gehalte-bepaling van fosfaat en in de metaal- en chemische industrie. Verder is het zeer zeldzame metaal rhenium een bijproduct van de molybdeenwinning. Rhenium wordt als pijnbestrijder gebruikt in de nucleaire geneeskunde en, omdat er maar zo weinig van is, verder alleen nog voor zeer speciale technische en wetenschappelijke toepassingen.

Samen met de metalen chroom en wolfram vormt molybdeen een kleine familie. De drie metalen hebben min of meer overeenkomstige eigenschappen en toepassingen, ze vormen chemische verbindingen zoals sulfiden, oxiden, sulfaten, chromaten, molybdaten en wolframaten die ook goed met elkaar vergeleken kunnen worden. Sommige van hun mineralen horen een beetje bij elkaar. In de aardkorst komt molybdeen vaak samen voor met wolfram. Chroom en chroommineralen zijn beschreven in Gea 1998, vol. 31, nr. 2, wolfram en wolframmineralen worden beschreven in een volgend artikel.

Potlood in de aardkorst?

Molybdeen is afgeleid van het Griekse woord *molybdos*, dat "lood-achtig" betekent. De naam *molybdos* werd gebruikt voor diverse metaalachtige, zwart- tot zilvergrijze, vettig aanvoelende

en zeer zachte substanties, die "afgeven" aan de handen en waarmee je op allerlei materialen sporen achterlaat; je kan er zo'n beetje mee tekenen of schrijven. Het in de oudheid al goed bekende lood en het mineraal Galeniet waar lood uit werd (en wordt) gewonnen, werden vaak verward met de mineralen die we nu Grafiet en Molybdeniet noemen. Die uit de oudheid stammende verwarring bleef nog heel lang bestaan. Dit blijkt ook uit het volgende: In 1550 werd in Cumberland, Engeland, een hoeveelheid mooi zuivere Grafiet gevonden. Het mijntje

werd ontgonnen om van die *molybdos* een schrijvende stift te maken, ingeklemd in een dunne cilinder van hout. Het potlood was geboren. Hoewel vanaf 1550 tot op heden potloden met grafiet en niet met lood worden gemaakt, heet ons schrijfgerei nog steeds pot-LOOD (BLEI-stift, LEAD-pencil).

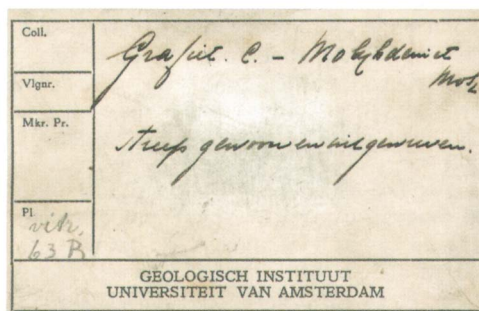
Pas in 1778 ontdekte de Zweedse chemicus K.W. Scheele dat sommige *molybdos* geheel verbranden, terwijl andere *molybdos* dat niet doen. Enkele van die niet-verbrandende mineralen leverden in het vuur een vreemd metaaloxide op waarin Scheele een tot dan toe onbekend metaal verwachtte. Afb. 1. Vier jaar later wist Hjelm dat metaal te bevrijden uit dat speciale *molybdos*-mineraal.



Afb. 1. Postzegel van Carl Wilhelm Scheele, Zweeds chemicus, apotheker en mineraloog (1742 – 1786), ontdekker van chloor, mangaan, barium, molybdeen, wolfram.

Om aan de al eeuwen durende verwarring een definitief eind te maken noemde de beroemde mineraloog A.G. Werner de *molybdos* waar je potloden mee maakt en dat verbranden kan Grafiet, naar het Griekse woord *grafo* = "ik schrijf" (*grafein* = schrijven, denk aan Ned. graveren). Het nieuwe niet-verbrandende erts werd *Molybdenglanz* genoemd. Tenslotte werd er, in 1807, de huidige naam Molybdeniet aan gegeven en aan het zuivere metaal molybdeen. Afb. 2.

Ten tijde van Scheeles ontdekking was er een Oostenrijks geestelijke, geleerde, en korstmosdeskundige die niet alleen planten en schimmels bestudeerde, maar ook verstand had van mineralen. Bij de loodwinning in Bleiberg, Karinthië, was hem een geel tot oranjebruin mineraal opgevallen, dat vaak in mooie kristallen te vinden was. Dat mineraal bevatte ook lood en werd



Afb. 2. Etiket van het (inmiddels opgeheven) Geologisch Instituut Universiteit Amsterdam voor Grafiet en Molybdeniet. Het betrof een onderdeel van de studentencollectie, om studenten het onderscheid te tonen tussen grafiet (zwarte streepkleur) en molybdeniet (grijs-zilverige streepkleur).



Afb. 3. Het bezoekersgedeelte van de immens grote Climax Molybdeen Mine, Colorado, USA, in 1991.

daarom *Gelbbleierz*, geellooderts dus, gedoopt. Hij schreef een boek over de loodwinning in - en de mineralen van Bleiberg: "Vom Kärnthnerischen Bleispath". De naam van genoemde geleerde was Franz Wulfen, ook wel Franz Xavier Freiherr von Wulfen genaamd. Gelbbleierz kennen we sindsdien onder de naam Wulfeniet. Het bevat niet alleen lood, maar ook molybdeen. Sterker nog, Wulfeniet is voor de verzamelaar het bekendste, mooiste en aantrekkelijkste molybdeenmineraal.



Afb. 4. Postzegel van Chili, waar molybdeen een belangrijk exportproduct is.

Winning

Molybdeen is met 1,2 ppm, ofwel 1,2 gram molybdeen per ton gesteente, in de aardkorst vertegenwoordigd. Vergeleken met chroom (100 ppm), koper (60 ppm) en lood (14 ppm) is molybdeen dus een weinig voorkomend element. Tot zo'n honderd jaar na de ontdekking bleef het metaal molybdeen niet meer dan een curiositeit, totdat men ontdekte dat je er, net als met wolfram, pantserstaal mee kon maken. De Eerste Wereldoorlog veroorzaakte een tekort aan wolfram, waardoor de vraag naar molybdeen sterk steeg. In 1918 werd de Climax molybdeen mine in Colorado, USA, geopend. Tot op de dag van vandaag is deze mijn een van de belangrijkste producenten van molybdeen. Het is een enorm uitgestrekte open pit mijn, mede vanwege het lage gehalte van het erts (0,2 % molybdeen). Afb. 3. Volgens de International Molybdenum Association is het aantal toepassingen van molybdeen enorm toegenomen en heeft ook het gebruik van decoratief molybdeenstaal voor gebouwen een grote vlucht genomen. Hoewel deze staalsoorten maar enkele procenten molybdeen bevatten, gaat het om zeer grote hoeveelheden staal. In dit licht bezien is de wereldjaarproductie van molybdeen, meer dan 20 miljoen kilo, dan ook niet verwonderlijk. De USA, Chili (afb. 4), China en Canada leveren het leeuwendeel. Het molybdeenerts is of bijproduct van de koperertswinning, ofwel het hoofdproduct van een mijn, zoals bij de Climax mine. In bijna alle gevallen gaat het om erts met maar een laag gehalte aan Molybdeniet. Daardoor komt het dat verzamelaars die een stuk min of meer compact Molybdeniet willen hebben eigenlijk nauwelijks of niet aan hun trekken komen bij een commercieel opererende molybdeenmijn. Er zijn of waren echter talloze kleine voorkomens, waar weliswaar kleine hoeveelheden zitten maar waar rijke, vrijwel zuivere Molybdeniet is te vinden.

De mineralen

Behalve Molybdeniet en Wulfeniet zijn er nog 35 andere molybdeenmineralen. Die zijn vrijwel allemaal in slechts uiterst kleine hoeveelheden bekend, zeldzaam tot uiterst zeldzaam, en op een paar na moeilijk te pakken te krijgen door de verzamelaar. Maar dat maakt het ook weer spannend! Bij de systematische opsomming van de molybdeenmineralen blijkt dat in de klassen I, V, VIII en IX geen molybdeen vertegenwoordigd is. Daarbij valt het meest op dat molybdeen géén silicaten vormt.



Afb. 5. Molybdeniet. Herkomst: W-Kemiö, ZW-Finland. Afm.: 24 x 28 mm. Coll. Inst. voor Aardwetenschappen VU, A'dam.

Klasse II: Sulfiden

Er zijn vijf molybdeensulfiden. Ten eerste het **Molybdeniet** dat al zo vaak genoemd is. Afb. 5. De formule is eenvoudig: MoS_2 . Zuivere Molybdeniet, als fel zilverglanzende blaadjes, massa's, splijtstukken, "knoedels" in kwarts en soms als mooie zeshoekige platte kristallen, wordt graag verzameld. Het is zo ongeveer het meest "zilverwit-fel" glanzende mineraal dat we kennen! Het mineraal "geeft af", is zo zacht als Grafiet en Talk en splijt ook bijna net zo gemakkelijk in blaadjes en flintertjes. Afb. 6. Dat is ook het principe achter het gebruik van deze mineralen als smeermiddel. Talk is goed voor biljetjes, Grafiet is beter geschikt voor andere huishoudelijke doeleinden en in autosloten als olie vervanger. Molybdeniet bij uitstek als vast smeermiddel bij zeer hoge temperaturen. Vrijwel zuivere Molybdeniet komt voor in kwarts van o.a. ertsaders en pegmatieten, vaak samen met wolfram- en tinmineralen. Er zijn of waren alleen al in Europa tientallen van dit soort (kleine) vindplaatsen bekend. Zuiver Molybdeniet bevat 60% molybdeen (en 40% zwavel). Maar zoals boven aangeduid werkt een grote molybdenietmijn met erts dat maar 1% (of minder) Molybdeniet bevat. Er is nog een molybdeensulfide met dezelfde samenstelling MoS_2 , namelijk **Jordisiet**. Dit mineraal werd het eerst gevonden in Freiberg, de sinds eeuwen beroemde Duitse erts- en zilverstad, waar o.a. ook bovengenoemde prof. Werner aan het mijnbouw instituut verbonden was. Er is daar ook een straat naar hem genoemd, voluit: de Abraham Gottlob Wernerstrasse. Maar in tegenstelling tot Grafiet en Molybdeniet zie je Jordisiet niet in verzamelingen. Dat komt omdat Jordisiet slechts bekend is als fijn verdeeld, amorf mineraal. Als zodanig wordt het makkelijk getransporteerd. Na verwerking van molybdeenafzettingen wordt Jordisiet via transport door het water naar elders vervoerd waar het voor nieuwe afzettingen en andere molybdeenmineralen zorgt. De chemicus E.F.A. Jordis leeft voort in Jordisiet. **Drysdalliet** is een soort Molybdeniet met veel selenium in plaats van zwavel: $\text{Mo}(\text{Se},\text{S})_2$. Drysdall was directeur van de Geological Survey in Zambia. **Castaingiet** en **Hemusiet** zijn koper-molybdeensulfiden, Hemusiet bevat ook nog tin. Alle drie mineralen zijn erg zeldzaam.



Afb. 6. Grafiet, dat heel veel lijkt op Molybdeniet! Afm. 25 mm.

Klasse III: Halogeniden

Twee rariteiten, namelijk **Mosesiet** en **Parkinsoniet** zijn bekend. Mosesiet (genoemd naar A.J. Moses, prof te New York), is wel heel exotisch, met molybdeen, kwik, stikstof en chloor, afkomstig van de befaamde kwikvindplaats Terlingua, Texas. Parkinsoniet is niet genoemd naar de ziekte, maar naar R.F.D. Parkinson, die geen prof maar wel mineralenverzamelaar(!) was. Het is een molybdeen-lood-oxychloride uit de voor dit type halogeniden beroemde vindplaats Merehead quarry, Mendip Hills, Engeland. Beide mineralen zijn extreem zeldzaam.

Klasse IV: Oxiden

Er zijn 8 molybdeenoxiden. Allereerst het amorphe, zwarte, poederachtige **Ilsemanniet**, Mo_3O_8 , het eerst gevonden in Bleiberg, de Wulfeniet-vindplaats van Wulfen dus, maar genoemd naar de oude J.C. Ilseman (1727-1822), van het beroemde mijnbouwinstituut te Clausthal, Harz. Dan **Molybdiet**, MoO_3 , niet te verwarren met Molybdeniet, het eerst gevonden in Krupka, samen met Cinovec/Zinnwald bekende Boheemse vindplaatsen van tin, wolfram, molybdeen, bismut. **Sidwilliet**, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, genoemd naar de mineraloog Sid Williams, is nog wel eens te verkrijgen, maar veel zeldzamer is **Tugarinoviet**, MoO_2 . Eveneens zeer zeldzaam zijn **Vergasovait**, dat koper bevat, **Chiluiet** met bismut, en de twee ijzer bevattende mineralen **Bramfordiet** en **Kamiokiet**. Chiluiet en Kamiokiet zijn genoemd naar respectievelijk de vindplaatsen in China en Japan.

Klasse VI: Sulfaten, Chromaten, Molybdaten en Wolframaten

Behalve **Wulfeniet**, de kroonprins der molybdeenmineralen, zijn er nog 15 molybdeenmineralen die tot klasse VI behoren. Wulfeniet is een bekend, mooi, goed kristalliserend mineraal. Het is een lood-molybdaat: PbMoO_4 , dat dus 1 deel lood, 1 deel molybdeen en 4 delen zuurstof bevat. In gewichtsprocenten is dat 57% lood, 26% molybdeen en 17% zuurstof. In de oude namen zie je het lood opduiken: *Gelbbleierz*, *Bleimolybdat*, *Molybdenated lead ore*, *Molybdänblei*. Afb. 7. De meesten van ons hebben wel een of meerdere Wulfenieten in huis. Micromounters hebben vaak mooie Wulfenieten van tientallen verschillende vindplaatsen. De "Atlas der Krystalformen" van Goldschmidt bevat 100 afbeeldingen van Wulfenietkristallen. Zelfs kristalletjes van Bleiberg zijn nog wel te krijgen. Wulfeniet ontstaat in milieus van verwerende loodmineralen waar dan tevens een toevoer van opgelost molybdeen (bijvoorbeeld via Jordisiet) is geweest. Getuige het grote aantal vindplaatsen van Wulfeniet is dat nog verrassend vaak gebeurd. Wulfeniet komt vaak samen voor met Pyromorfiet, Mimiet, Cerussiet, Limoniet, Calciet en verwerende Galeniet.

Powelliet is calciummolybdaat: CaMoO_4 , met kristallen die soms lijken op die van Wulfeniet, maar vaker als twee druppels water lijken op de kristallen van Scheeliëet. Kleuren zijn meestal geelbruin, soms groenig-grijs. Powelliet (naar J.W. Powell, directeur van de US Geological Survey) kan worden onderscheiden van

Scheeliëet (wit-blauwe fluorescentie in korte-golf UV licht) door zijn gele fluorescentie. Powelliet, veel zeldzamer dan Wulfeniet, met mooie maar kleine kristallen, is een gezocht mineraal bij micromounters en gevorderde verzamelaars.

Koechliniet, genoemd naar de curator van het geologisch museum in Wenen, is een bismut-molybdaat, **Lindgreniet** en

Szenicsiet zijn kopermolybdaten. **Molybdoornaciet** bevat niet alleen koper en molybdeen, maar ook chroom, lood en arseen. **Ferrimolybdiëet** is, in tegenstelling tot de hiervoor genoemde vier mineralen, nog makkelijk aan de verzameling toe te voegen. Dit ijzermolybdaat vormt zich op of in de nabijheid van verwerende Molybdeniet. Het komt niet in kristallen voor, maar is mooi fel geel van kleur.

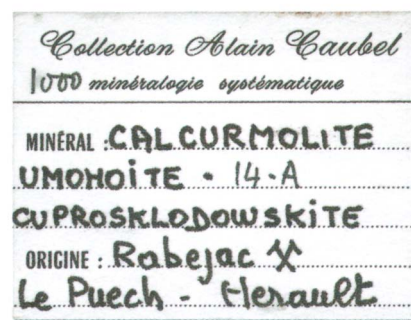
Een bijzondere groep binnen deze klasse vormen de 9 uraan-molybdaten. Ze zijn al eerder aangeduid bij de bespreking van uraniummineralen (zie Gea 1999, vol. 32 nr. 2) en worden hier nog even

opgesomd: in **Calcurmoliet**, **Moluraniet**, **Mouriet** en **Umohoiet** herkennen we de symbolen Mo en U voor molybdeen en uraan. Afb. 8. De andere 5 zijn genoemd naar vindplaatsen of personen en zijn zo mogelijk nog zeldzamer: **Cousiniet**, **Deloryiet**, **Irginiet**, **Sedoviet** en **Tengchongiet**.

Klasse VII: Fosfaten, Arsenaten en Vanadaten

Er zijn er zes. Behalve de MoO_4 -groep hebben **Betpekdaliet**, **Sodiumbetpekdaliet** en **Obradoviciet** een arsenaatgroep: AsO_4 , en **Melkoviet**, **Mendozavilliet** en **Paramendozavilliet** een fosfaatgroep: PO_4 . Betpekdaliet is afgeleid van de vindplaats Bet Pek Dal in Kazachstan. Melkoviet komt daar ook vandaan maar is genoemd naar de Russische mineraloog V.G. Melkov. Obradoviciet komt uit Chili, maar is genoemd naar M.T. Obradovic. Mendozavilliet tenslotte dankt zijn naam aan een Mexicaans geoloog: H. Mendoza Avilla. Alle zes zijn zeldzaam.

Afb. 8. Etiket van de verzamelaar Alain Caubel, bekend vanwege zijn uraniummineralen, zoals ook hier: **Calcurmolite** (calcium-uraan-molybdaat) en **Umohoite** (uraan - molybdeen - H (waterstof) - O (zuurstof)), van de befaamde uraanvindplaats Rabejac in Hérault, Fr.



Literatuur

1. Pierre Perroud, Athena Mineral: Mineral Search. <http://un2sg4.unige.ch/athena/>
2. International Molybdenum Association. <http://www.imoa.org.uk/>
3. W.H. Blackburn en W.H. Dennen. Encyclopedia of mineral names. Min. Assoc. Canada (publ.), Ottawa, Canada, 1997.
4. C. Hintze. Handbuch der Mineralogie, 1er Band, 3er Abt. Walter de Gruyter & CO (publ.), Berlin und Leipzig, 1930.
5. W.R. Moorer. Chroom-mineralen. Gea 1998, vol. 31 nr. 2.
6. W.R. Moorer. Uranium en uraanmineralen. Gea 1999, vol. 32 nr. 2.