

# Over de houdbaarheid en de verwerking van pyriet in de bodem

## Electrische metingen aan pyriethoudende gesteenten

door J. H. Römer

### SUMMARY.

Potential measurements between minerals (especially Pyrite) and their surrounding rocks gave values of about 0.5 Volt. It is concluded that the mineral and its bedrock under certain conditions may form a galvanic pair. In the case of Pyrite a protecting mantle of Hydrogen ions may form, shielding the mineral from oxydation. These observations may explain why, while in most cases Pyrite readily decomposes. Under wet conditions, in some cases the mineral remains completely fresh.

Een opvallend verschijnsel is dat pyriet in de bodem vrijwel volkomen weerstand biedt aan oxydatie, terwijl de oxydatie onmiddellijk begint zodra het mineraal uit zijn oorspronkelijk milieu gehaald wordt.

Bij het beschouwen van boormonsters die enkele jaren, verpakt in plastic zakken, waren opgeslagen, werden enkele merkwaardige waarnemingen gedaan.

Kleimonsters uit het *O n d e r - A l b* bevatten vrij veel fijn verdeelde pyriet. In droge, of liever snel gedroogde, toestand is dit pyriet in zijn milieu zonder meer houdbaar.

Wordt echter de klei in vochtige toestand in plastic zakken verpakt, waarbij natuurlijk wél zuurstof kan toetreden, dan komt een langzame oxydatie op gang met als eindfase vorming van een hydraat van  $Fe_2O_3$  en zwavelzuur wat op zijn beurt weer gebonden wordt aan de kalk die in de monsters aanwezig is, waarbij gips ontstaat.

Dit is de meest natuurlijke omzetting van pyriet in een kalkhoudend milieu.

In het Twentse grensgebied werden hiervan meerdere gevallen aangetoond, gipsvorming in *R h ä t -* en *L i a s -*klei bij Lünten (Buurse), eveneens in verschillende *W e a l d e n* etages. Dit verschijnsel treedt zo sterk op dat men vroeger deze afzettingen abusievelijk voor salinarische afzettingen van de Mündermergel hield. Ook op kleinere schaal kunnen we dit in de Oligocene septariënklei waarnemen (Gipstweelingen).

Een andere omzetting die in de monsterkast werd aangetroffen, was een plotse-ling gestopte afbraak van het pyriet waarbij wel zwavelzuur en wat gips gevormd werd maar ook pure zwavel wordt afgescheiden, heel duidelijk waar te nemen aan een gele waas over de zwarte klei, die niet oplosbaar is in water maar wel in zwavelkoolstof.

Een derde proces kon tenslotte aangetoond worden waarbij de omzetting gevorderd was tot en met Ferrosulfaat, daarna was het monster uitgedroogd en blijkbaar het proces gestopt.

Richten we nu onze waarnemingen eens op de verschijnselen zoals die in een *O n d e r - K r i j t* kleigroeve zijn op te tekenen. Wanneer we op een windstille dag in een diepe kleigroeve komen, dan speuren we meteen een zwakke geur van zwaveldioxyde. Nagegaan kon worden dat dit gas afkomstig was van de papierdunne laagjes pyriet die zich (*O n d e r - B a r r ê m e!*) tussen de kleilagen bevinden. Iemand met een goede tong kan dit trouwens heel duidelijk proeven. In tegenstelling met deze dunne laagjes, die in afbraak gaan zodra de lucht kan

toetreden. komen ook pyrietklompjes en kristallen voor in de kleiijzersteenbanken, deze blijven echter aan de lucht maanden lang gaaf.

Er is dus een oorzaak dat sommige pyrietafzettingen wél en andere niet oxyderen, dit althans in hun natuurlijk milieu. Een direkt antwoord op deze vraag was niet te geven.

Experimenteerend op een totaal ander terrein (electronica), met het doel een zeer gevoelige voltmeter te bouwen die gebruikt zou kunnen worden voor het verichten van geophysische metingen, werd een voltmeter ontwikkeld die tijdens zijn groeistuipe overal voor gebruikt werd en letterlijk overal „opgedrukt” werd. Deze meter heeft een ingangsweerstand van 10.000.000 tot 20.000.000 Ohm en heeft dus een zéér klein eigen verbruik, daarom is dit instrument geschikt voor het meten van kleine spanningen en stromen zonder door zijn eigenverbruik de meetresultaten te bederven.

Wanneer we nu aan deze meter twee testdraden verbinden van verschillend metaal, zeg ijzer- en koperdraad en we houden deze draden in gewoon leidingwater, dan kunnen we een spanningsverschil meten van enkele tiende volts. Dit is een zeer bekend verschijnsel, hierop berusten alle galvanische elementen. (Spanningsreeks etc.). Tot nu toe was alles dus „spielerei”, maar bij toeval lag op de tafel ook een stuk kleiijzersteen met enkele pyrietkristallen, die liggen bij schrijver trouwens overal, onze meter werd ook hier opgezet.

Het bleek meteen dat de wijzer opliep tot ca 0.5 volt, waarbij het pyriet positief en de kleiijzersteen negatief bleek te zijn. Om nu tot een betere waarneming te komen, werd het geheel bevochtigd en inderdaad nu ging het nog beter, elk pyrietdeeltje bleek ten opzichte van het gesteente een duidelijke positieve spanning te hebben, zelfs zeer kleine met de loupe alleen waarneembare deeltjes konden aangetoond worden. We hebben hier a.h.w. een miniatuur galvanisch element. Denken we nu even verder door dan moeten we dus aannemen dat de positief geladen waterstofionen uit het water hun lading afgeven aan het pyriet, om dit pyriet bevindt zich dus een mantel van waterstof in staat van wording. Deze waterstof werkt sterk reducerend en vormt dus een volkomen beschermende mantel om het pyriet. Elke vorm van vertering is onmogelijk.

*Zolang het gesteente vochtig blijft zal de waterstofmantel intact blijven en oxydatie verhinderen.*

Hier hebben we dus de verklaring gevonden waarom het pyriet volkomen intact blijft in zijn natuurlijk milieu!

Als proef op de som werd het proces omgekeerd en een spanning opgezet groter dan de gemeten 0.5 volt (ca 1½ volt) in omgekeerde richting, nu is er geen waterstofmantel meer aanwezig maar ontladen zich aan het pyriet de OH-ionen en wordt er naast water zuurstof gevormd, een zeer snelle ontleding treedt nu op.

Het spreekt vanzelf dat als de OH-ionen zich ontladen aan de kleiijzersteen, dat daar een oxydatie zal optreden en dat het ferrocarbonaat omgezet zal worden in ferriverbindingen. Inderdaad is dit waar te nemen wanneer we het proces kunstmatig gaan versnellen; de grijze kleur slaat om in een oranje rode kleur (ferri-). Na het vaststellen van bovenstaande feiten werden nog enkele andere mineraalcombinaties getest.

Kopersulfide	op kiezelgesteenten
Arsenopyriet	op kleiijzersteen
Loodglans	op kleiijzersteen

Zinkblende op kleijzersteen

Pyriet op kalksteen

Deze mineralen geven vrijwel het zelfde beeld, er worden spanningen van ruim 0.5 volt gemeten.

Tenslotte lag in de collectie nog een groot stuk gips met enkele kristallen gedegen zwavel (Zechstein); ook deze combinatie gaf 0.6 volt spanningsverschil (in natte toestand natuurlijk). Deze laatste uitkomst is wel bijzonder merkwaardig!

Een punt waar bijzonder op gelet moet worden is wel dat de testpennen absoluut van het zelfde materiaal moeten zijn, willen we vermijden dat reeds door de verschillende metalen potentiaalverschillen gaan optreden die de metingen volkomen onbetrouwbaar gaan maken. Schrijver gebruikt daarom bij voorkeur een doorgebroken potloodstift (grafiet); voor elke testpen wordt dan de helft van de stift genomen. Ook moeten we zorgen voor een prima isolatie van de testpennen en onze vingers droog houden.

Om nu een idee te krijgen over de hoeveelheid energie werd ook nog een stroommeting gedaan.

Gesteente: Kleijzersteen, pyrietkristal van ca 10 mm<sup>3</sup>, meter 500 microampere, inwendige weerstand 2000 Ohm, gemeten stroomsterkte 30 microampere. Deze stroom hield meer dan een uur aan; rekenen we dit om, dan komen we globaal tot een energie van 1 microwatt, geen grote hoeveelheden, maar toch met eenvoudige, goedkope meters goed te meten.

Als meters werden gebruikt een Fieldeffecttransistorvoltmeter met een ingangswaarde van 20.000.000 Ohm, zelf gebouwd voor ca 30 gulden, en als stroommeter een dump-metertje van 500 microampere.

Als bevochtigingsvloeistof werd leidingwater, gedestilleerd water, zoutwater, maar ook sterk zuur en alkalisch water gebruikt met gelijke resultaten.

Behalve de kleijzersteen-sulfide combinaties werd gewerkt met zuivere klei contra sulfiden en kwarts contra sulfide. Dit alles met analoge uitkomsten.

Bijzonder voorzichtig moeten we zijn met klei die in de boor sterk geroerd is, vooral wanneer het oorspronkelijk gelaagde klei betreft; hier kan een volkomen verwarring van de natuurlijke situatie zijn ontstaan, zodanig dat men overal in het stuk klei spanningsverschillen gaat vinden, dan eens positief dan weer negatief. Nemen we echter een monster, ongestoord, gestoken uit een groeve-wand, dan vinden we weer spanningsverschil tussen het pyriethoudende laagje en het pyrietvrije laagje.

Dit verschijnsel komt ook sterk tot uiting bij Wealdenkleischalie, waar we dunne kalkhoudende laagjes en even dunne pyriethoudende schalie aantreffen.

Met de nodige voorzichtigheid willen we hier een gedachte naar voren brengen ter overpeinzing: In sommige kleigesteenten die overigens volkomen lood of zinkvrij zijn, vinden we op 1 m<sup>3</sup> klei soms enkele kristallen Loodglans of Zinkblende; dit is een onwaarschijnlijk laag gehalte in de orde van 1 op 10<sup>6</sup>. Hoe kan dit kristalletje ontstaan? Mogelijk speelt hier kataphorese een rol (d.i. het transport van geladen deeltjes in een vloeistof onder invloed van een elektrische stroom). Als kern zouden we dan een reeds aanwezig pyrietdeeltje moeten zien of een houtskooldeeltje (dit alles tijdens de vorming op de zeebodem!).

Het is gebleken dat ook verkoold hout een positieve spanning aanneemt ten opzichte van bijvoorbeeld klei, hoewel we hier zeer voorzichtig moeten zijn met conclusies daar houtskool vele mineralen tot zich neemt.

## GERAADPLEEGD WERDEN

Henning Illies

Die Lithogenese des Untereozäns in N.W. Deutschland Mit. Geol. Staatsinst. 18 - Hamburg 1949.

In Electuur (Maandblad voor Electronica) verscheen in het Augustusnummer met een bouwbeschrijving van een eenvoudige Fet Voltmeter.

Verder werden geraadpleegd Klockmann Mineralogie en diverse chemische handboeken.