

Opmerkingen over ontstaan en structuur van vivianiet en metavivianiet

Hans L. Bongaerts

Mineralen uit de fosfaatklasse, zoals beschreven door Strunz (1977) zijn nog steeds het onderwerp van veel publicaties. Door het veelvuldig optreden van isotypie* bij fosfaten, arsenaten en vanadaten, kan een grote verscheidenheid aan mineraalsoorten ontstaan. Het vaak fraai blauwe vivianiet is een van deze mineralen die ook in ons land in allerlei sedimenten kan worden gevormd.

* zie verklarende woordenlijst aan het eind van het artikel.

Vivianiet behoort tot de eenvoudige ijzerfosfaten. Het is opgebouwd uit ijzer, fosfaat en water. Het mineraal heeft al heel lang in de belangstelling gestaan; onderzoek met behulp van DTA*, Mössbauer spectroscopie*, Röntgendiïfractie* en SEM* hebben een beeld opgeleverd van de atomaire opbouw en de kristallografische aspecten van oxydatie.

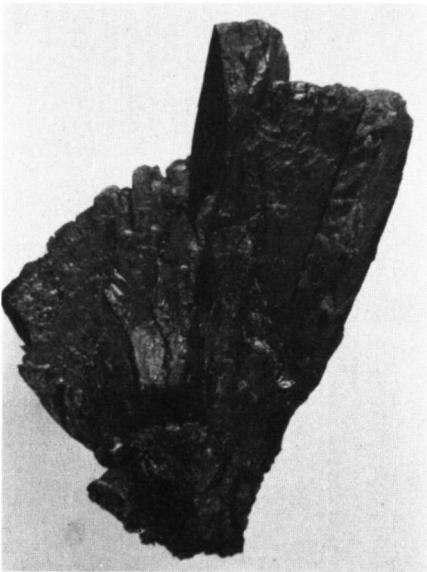


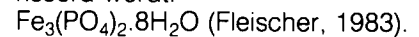
Fig. 1. Straalvormig kristalaggregaat van Anloua (Kameroen). De splijting volgens 010, is goed waarneembaar. Hoogte van het aggregaat 17 cm. Collectie Bongaerts.

Nomenclatuur

In 1758 werd door Axel von Cronstedt (1722-1765) voor het eerst melding gemaakt van het voorkomen van een blauw gekleurd mineraal, onder de naam bloa järnjord (Zweeds = blauw ijzeraarde). Het duurde tot 1817 voor de naam vivianiet aan dat mineraal gegeven werd. In dat jaar kwam een door Abraham Gottlob Werner (1749-1817) geschreven werk uit, onder redactie van C.A.S. Hoffmann, onder de titel 'A.G. Werner's letztes Mineral System'.

Hierin wordt de naam vivianiet voorgesteld ter ere van J. Vivian uit het Engelse Cornwall, die het onder de aandacht van Werner had gebracht. Twee citaten uit de oorspronkelijke beschrijving: 'Von dem Vivianit habe ich folgende Charakteristik entnommen: Von Farbe lauchgrün, nach den Enden und schärfern Seitenkanten des Krystals hin fällt er ins himmelblau. Die aussere Gestalt ist eine lose Schilffartige Säule, die eingewachsen zu sehn scheint. Nicht sonderlich spröde, wahrscheinlich leicht zerspringbar, fühlt sich ein wenig fettig an. Das Vaterland dieses Fossils ist Cornwall...'

gen en uit de omgeving van Vorden. Tegenwoordig wordt door de Commission on New Minerals and Mineral Names van de IMA (International Mineralogical Association) de naam vivianiet officieel erkend voor een mineraal dat kristalliseert in het monokliene* stelsel en dat door de volgende chemische opbouw gekarakteriseerd wordt:



Systematiek en structuur.

Systematische plaats volgens Strunz, 1977.



Fig. 2. Straalvormig kristalaggregaat van Kerch (Krym, USSR), in concrete. Totale hoogte 6,5 cm Collectie Bongaerts.

Hoffmann (p.144) sprak één jaar later, in 1818, vrij uitvoerig over 'Kristallisirte Blau eisenerde', en stelde de naam 'eisen-gips' voor; in werkelijkheid gaat het hier om de reeds beschreven vivianiet. Vóór 1796 werd in Nederland 'Blaauwe Aarde' te Veghel en op enkele plaatsen in Groningen opgemerkt (Martinet, 1796). Enkele decennia later in 1853, wordt door Staring vivianiet gemeld van Werselo, Schevenin-

Klasse VII
fosfaten, arsenaten en vanadaten, waterhoudend zonder vreemde anionen

bobierriet - vivianietgroep (middelgrote kationen)

vivianiet - reeks (monoklien, prismatische klasse)

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (vivianiet; Werner, 1817)

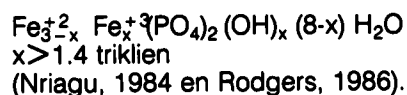


Fig. 3. Bruin gekleurde en geoxydeerde vivianiet in concrete. Vindplaats Kerch (Krym, USSR). Breedte van de concrete 9 cm. Collectie Bongaerts.

In contact met zuurstof is deze verbinding instabiel en door het oxyderen van tweewaardig ijzer (Fe^{+2}) kan er een trikliene fase* ontstaan (Chevalier et al., 1980; Dormann 1980; De Grave et al., 1980; McCammon & Burns, 1980). Deze trikliene fase is door Ritz et al., (1974) voorzien van de naam metavivianiet; een afzonderlijke mineraal-soort, dimorf* aan vivianiet. Momenteel is uit intensief onderzoek van vooral Poullen en Dormann gebleken, dat metavivianiet, inclusief de door Ritz et al., (1974) verzamelde exemplaren van South Dakota (V.S.), een intermediair oxydatieproduct is (zie fig. 3).

Vivianietoxydatie is voor de genese van metavivianiet echter niet de enige factor, omdat ook van vivianiet-vrije plaatsen deze trikliene fase is beschreven (zie o.a. Dormann, 1980). Het verloop van de oxydatie kan visueel waargenomen worden: de kleurwisseling van wit naar blauw tot blauwachtig groen (Watson, 1918).

Het door Popoff in 1905 van Kerch (Krym) beschreven kertcheniet, dat hij onderkende als een oxydatieproduct, is mogelijk metavivianiet (Rodgers, 1986). Voorlopig wordt de chemische opbouw van metavivianiet samengevat als:



Door de valentieverandering* $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e$ ontstaat $H_2O + e \rightarrow OH^- + H$.

Deze reactie vindt plaats in de aan het oppervlak liggende delen van vivianiet. Als gevolg hiervan blijft de kern grotendeels wit. Veel van de in het verleden beschreven vivianieten zijn door deze partiële oxydatie*, mengsels van vivianiet en metavivianiet gebleken. Door toevoeging van OH^- ter compensatie van $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, kan er in het kristalrooster een collaps* optreden, waardoor trikliene symmetrie ontstaat. De oxydatie kan zó ver gaan, dat het geheel uit elkaar valt tot een poeder met een meestal donkere kleur en zonder kristalstructuur. Overigens kan het 'metavivianiet-stadium' overgeslagen worden waarbij toch algehele oxydatie plaatsvindt (Sameshima et al., 1985).

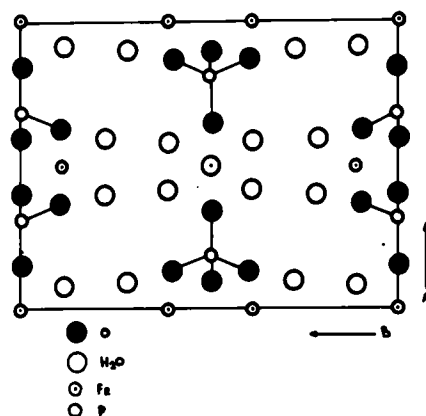


Fig. 4. De elementaircel van vivianiet, loodrecht op 001. Gewijzigd naar Mori & Ito, 1950.

De elementaircel* van vivianiet bestaat uit 2 moleculen. De dimensies hiervan zijn volgens Mori & Ito (1950) (zie ook fig. 4.):

$$a \ 10.8 \ b \ 13.43 \ c \ 4.70 \ \text{\AA} \ \beta \ 104^\circ \ 30'$$

De kristalstructuur bestaat uit lagen gekoppeld door relatief zwakke H_2O bindingen, wat tot uitdrukking komt door de goede 'gipsachtige' splijting volgens 010. De PO_4 - (fosfaat) groep is tetraëdrisch* geordend, het ijzer (Fe) is in twee oktaëdrische sites* aanwezig (McCammon & Burns, 1980): FeA oktaëders en dubbele FeB oktaëders.

Matrices

Zoals boven gesteld, bestaat vivianiet onder andere uit Fe^{+2} en fosfor (P). De plaats van de Fe^{+2} ionen in het kristalrooster, kan worden bezet door andere ionen, vooral Mn^{+2} en Ca^{+2} (Mothersill, 1974). Dit is regelmatig vastgesteld. Als gevolg hiervan is het mogelijk dat er mengreeksen ontstaan naar kristalstructureel verwante mineraalsoorten zoals ludlamiet [$(Fe^{+2}, Mg, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$] monoklien]. Fosfor is aanwezig in de anionengroep PO_4 (fosfaat). De bron kan bestaan uit rottend organisch materiaal, bot- of tandresten of uitwerpselen. Ook kan fosfor vrijkomen in pegmatieten en sommige ertsafzettingen (Moore, 1973; Bishop et al., 1976). In de literatuur is het merendeel van de beschreven vivianiet autigeen aanwezig in losse sedimenten, zoals uit onderstaand overzicht valt af te leiden.

- onverkit zand en grind: Bongaerts & Lupak (1990); Riezebos & Rappol (1987).
- grindcomponent: Bongaerts (1989).
- klei: Blumer (1906); Dell (1973); Kulczycki & Parafiniuk (1978); Stansfield (1922).
- Veen: Van Bemmelen (1895); Gaertner (1987); Klitchenko et al., (1966); Staring (1853).
- hout: Reed (1948).
- skeletdelen: Van Calker (1885); Zwaan & Kortenbout van der Sluys (1971).
- kalksteen: Harrison (1920); Tien et al., (1968).
- pegmatieten/ hydrothermaal: Barić (1965); Moore (1973); Volborth (1954).

De habitus van vivianiet in losse sedimenten bestaat vooral uit concreties, die vaak een radiaalstralige opbouw hebben. Ook kan het verdeeld als zeer fijne deeltjes in klei voorkomen, zodat deze een egale blauwe kleur krijgt bij

blootstelling aan de lucht. In hydrothermale milieu's* ontstaan zeer goed ontwikkelde idiomorfe* kristallen. Over het algemeen genomen komen stralig gegroeide aggregaten echter meer voor (zie fig. 1, 2).

Belangrijke indicator

Vivianiet is een interessant mineraal omdat het, autigeen aanwezig, een belangrijke indicator is voor onder andere het evenwicht van fosfaatconcentraties in poriënwater. In Nederland en aangrenzende gebieden wordt het regelmatig aangetroffen. Hier zullen we meestal te maken krijgen met overkorstingen en dichte concreties. Dit blijkt, behalve uit de vondstmeldingen in de literatuur, ook uit de reacties die ik ontving naar aanleiding van een oproep in 'Afzettingen' (Werkgroep voor Tertiaire en Kwartaire Geologie) en 'Cranium' (Werkgroep voor Pleistocene Zoogdieren), enkele maanden geleden.

Dankwoord

Een woord van dank aan Dr W. Weber en Prof. Dr D. Wolf van de Bergakademie Freiberg (DDR), voor het beschikbaar stellen van het werk van A.G. Werner. Voor opmerkingen bij het manuscript en het vertalen van de samenvatting wil ik John Jagt (Venlo) bedanken.

Summary

In this article some special features of vivianite are briefly described mainly with reference to its structure. In The Netherlands vivianite (made up of iron, phosphate and water) commonly occurs as concretions. When exposed to the air (oxygen) its outer surface rapidly oxidizes: $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, with a concomitant change in colour, from white (unoxidized) to blue (oxidized). Adding OH⁻ during oxidation results in the collapse of the monoclinic crystal structure and a change into triclinic symmetry. This triclinic phase is called metavivianite. A brief survey of matrices in which vivianite genesis can take place (usually unconsolidated sediments) is added. It is even known from very old (e.g. Palaeozoic) rocks; its genesis, however, is always secondary and relatively recent.

Adres van de auteur:
Rector van de Boornlaan 13
6061 AN Posterholt

Literatuur

- Barić, L., 1965: Vivianit aus der Blei- und Zinkgrube Stari Trg (Trepca) unweit von Kosovska Mitrovica. *Acta Geol.*, 4, 167-224.
- Bemmelen, J.M. van, 1895: Over de samenstelling, het voorkomen, en de vorming van sideroze (witte kien) en van vivianiet in de onderste darglaag der hoogveenen van zuidoost Drenthe. *Verh. Kon. Akad. Wetensch.*, (3) 1, 1-16.
- Bishop, A.C., A.R. Woolley & W.R. Hamilton, 1976: Elseviers Stenengids. Stenen, mineralen en fossielen. 319 pp. Elsevier-Amsterdam/Brussel.
- Blumer, S., 1906: Ueber Pliocän und Diluvium im südlichen Tessin. *Eclogae geol. Helv.*, 9, 61-74.
- Bongaerts, J.L., 1989: A siderite-vivianite occurrence from Late Pleistocene deposits near Wessem, province of Limburg (The Netherlands). *Meded. Werkgr. Tert. Kwart. Geol.*, 26 (2), 65-75.
- Bongaerts, J.L. & T.J.M. Lupak, in druk. Enkele notities betreffende een vivianiet/metavivianiet voorkomen in een Laat-Middeleeuwse gracht te Roermond (Limburg). *Grondboor & Hamer*.
- Calker, F.J.P. van, 1885: Diluviales aus der Gegend von Neu-Amsterdam. *Z. dt. geol. Ges.*, 37, 792-803.
- Chevalier, R., M. Gasperin & J.-F. Poullen, 1980: Structure atomique d'une vivianite oxydée. *C.R.Acad. Sci. Paris*, 291, 661-663.
- Cronstedt, A.F. von, 1758: Försök til Mineralogie: eller Mineral-Rikets Upställning. Stockholm.
- Dell, C.I., 1973: Vivianite: an authigenic phosphate mineral in Great Lake sediments. *Proc. 16th Conf. Great lakes Res.*, 1027-1028.
- Dormann, J.-L., 1980: Etude par spectroscopie Mössbauer de vivianites oxydées naturelles. *Bull. Min.* 103, 633-669.
- Fleischer, M., 1983: Glossary of Mineral Species. *The Min. Rec.*, Tucson, 1-202.
- Gaertner, A., 1987: Ueber Vivianit und Eisenspat in Mecklb. Mooren. *Arch. Ver. Fr. Nat. Gesch. Meckl.*, 51, 73-130.
- Grave, E. de, R. Vochten, H. Desseyn & D. Chamberlaere, 1980: Analyses of some oxidized vivianites. *J. Phys.*, coll. C1, 407-408.
- Harrison, J.B., 1920: Notes on the Extraneous Minerals in the Coral-Limestones of Barbados. *Q. Jl. geol. Soc. Lond.*, 55 (299), 158-172.
- Hoffmann, C.A.S., 1818: *Handbuch der Mineralogie*, Band 4, Freiberg, 1-245.
- Klitchenko, M.A., Z.S. Krechkovsky & G.A. Lubarskaya, 1966: (Vivianiet uit de omgeving van Beregovó). *Akad. Nauk. Ukr. Dopov.*, (B) 6, 520-523. (Russisch).
- Kulczycki, A. & J. Parafiniuk, 1978: Vivianite from the Middle Jurassic fossiliferous concretions of Luków, Polish Lowland. *Acta Geol. Pol.* 28 (2), 235-240.
- Martinet, J.F., 1796: *Verhandelingen en Waarnemingen over de Natuurlijke Historie*. J. Noman, Zaltbommel, 1-323.
- McCammon, C.A. & R.G. Burns, 1980: The oxidation mechanism of vivianite as studied by Mössbauer spectroscopy. *Am. Min.*, 65, 361-366.
- Moore, P.B., 1973: Phosphates: descriptive mineralogy and crystal chemistry. *Min. Rec.*, 4 (3), 103-130.
- Mori, H. & T. Ito, 1950: The structure of Vivianite and Symplectite. *Acta Cryst.*, 3 (1), 1-6.
- Mothersill, J.S., 1974: The formation of vivianite in the sediments of Lake Victoria. 9ème Congrès International de Sédimentologie, Nice. *Les divers aspects géochimiques de la sédimentation continentale*, 2, 94-99.
- Nriagu, J.O., 1984: Phosphate Minerals: Their Properties and General Modes of Occurrence. In: Nriagu, J.O. & P.B. Moore (red.), *Phosphate Minerals*, Berlin, Springer Verlag, 1-442.
- Popoff, S., 1905: Ueber zwei neue phosphorhaltige Mineralien von den Ufern der Strasse von Kertsch. *Centralbl. Min. Geol. Paläont.*, 112-113.
- Reed, J.J., 1948: Optical properties and chemical composition of vivianite deposited on wood. *N. Z. J. Sci. Tech.*, 1, 224-226.
- Ries, H., 1902: Report on the clays of Maryland. *Geol. Survey Maryl.*, 4, 228.
- Riezebos, P.A. & M. Rappol, 1987: Gravel- to sand-sized vivianite components in a Saalian till layer near Borne (The Netherlands). *Geol. en Mijnbouw*, 66, 21-34.
- Ritz, C., E.J. Essene & D.R. Peacor, 1974: Metavivianite, a New Mineral. *Am. Min.* 59, 896-899.
- Rodgers, K.A., 1986: Metavivianite and Kertchenite: a review. *Min. Mag.*, 50, 687-691.
- Sameshima, T., G.S. Henderson, P.M., Black & K.A. Rodgers, 1985: X-ray diffraction studies of vivianite, metavivianite and baricite. *Min. Mag.*, 49, 81-85.
- Stansfield, J., 1922: Banded precipitates of Vivianite in a Saskatchewan Fireclay. *Geol. Mag.*, 49, 356-358.
- Staring, W.C.H., 1853: De veenen in Nederland. In: J.G.S. van Breda, F.A.W. Miquel & W.C.H. Staring; *Verhandelingen van de Commissie voor de Geologische Kaart van Nederland*, 1e deel, Haarlem, 59-102.
- Strunz, H., 1977: *Mineralogische Tabellen*. Leipzig, Geest & Portig, 1-621.
- Tien, P.L., T.C. Waugh & R.L. Dilts, 1986: Vivianite in Graneros Shale (Upper Cretaceous), Central Kansas. In: D.E. Zeller (red.), *Res. pap., State Geol. Survey Kansas. Bull.*, 21-24.
- Volborth, A., 1954: Phosphate minerale aus dem Lithiumpegmatit von Viitaniemi, Eräjärvi, Zentral-Finnland. *Acad. Sci. Fen., Ann.*, 1-90.
- Watson, T.L., 1918: The color change in vivianite and its effects on the optical properties. *Am. Min.*, 3, 159-161.
- Werner, A.G., 1817: *A.G. Werner's letztes Mineral-System*. Freyberg und Wien. 1-41.

Zwaan, P.C. & G. Kortenbout van der Sluys, 1971: Vivianite crystals from Haren, Noord-Brabant Province, The Netherlands, Scripta Geol., 6, 1-17.

Verklarende woordenlijst

Collaps: Het uitelkaar vallen van een kristalrooster, veelal gevolgd door een hernieuwde ordening van de atomen in het kristalrooster.

Dimorf: Mineralen met een identieke chemische opbouw kunnen in kristallografisch opzicht verschillen (Polymorf). Dimorfe soorten kristalliseren in twee kristal-systemen.

DTA: Differential Thermal Analysis, een thermische analyse methode. Energie-opname en afgifte (endo- en exothermen) door fluctuaties van de temperatuur van het te onderzoeken object.

Elementaircel: De basis-bouwsteen van kristallijne stoffen waarin alle symmetrie kenmerken aanwezig zijn. Vanuit deze bouwsteen kunnen diverse kristalroosters worden opgebouwd.

Hydrothermaal: uit waterige oplossingen ontstane afzettingen. De afzetting en kristallisatie vindt bij lage temperatuur plaats.

Idiomorf: Een nagenoeg geheel vrij uitgegroeid goed ontwikkeld kristal, voldoende ruimte tijdens de groei is hiervoor een vereiste.

Isotypie: De plaats van de atomen in het kristalrooster kan worden ingenomen door 'vreemde' atomen. Dit kan in zeer geringe mate zijn (sporen), maar ook zodanig dat er mengreeksen ontstaan. Structuur van het kristalrooster en de atomen onderling vertonen bepaalde overeenkomsten.

Monokliene stelsel: De kristallografische assen (A, B en C) zijn ongelijk van lengte; $A \neq B \neq C$, de hoek tussen de assen B en C geen 90° ; $\beta \neq 90^\circ$.

Mössbauer: Spectroscopie: (nuclear gamma resonance), analyses van radio-actieve isotopen, enigszins vergelijkbaar met infrarood-spectroscopie.

Oktaëdrisch: Kristalvorm die bestaat uit twee met het grondvlak tegen

elkaar liggende pyramides, waar bij het grondvlak een vierzijdige omtrek heeft.

Partiële oxydatie: Stof die reageert met zuurstof (oxydatie) waarbij een gedeelte niet zuurstof reageert.

Röntgen-diffractie: Met behulp van Röntgenstralen kunnen kristalvlakken en de onderlinge afstanden (d) worden bepaald door breking van de Röntgenstralen. In een speciale camera kunnen de gebroken stralen vastgelegd worden. Op de film ontstaan lichtgebogen lijnen met verschillende afstanden en intensiteiten. Deze geven informatie over de kristalstructuur.

SEM: Scanning Electron Microscopy

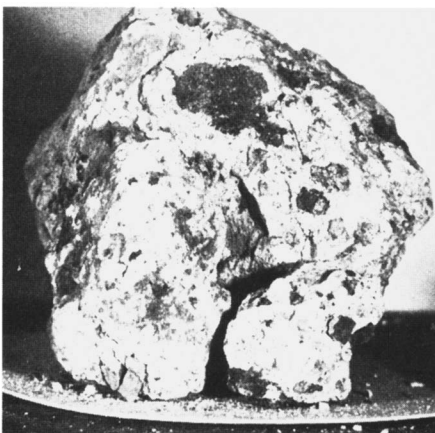
Tetraëdrisch: Een vorm die bestaat uit vier (gelijkzijdige) driehoeken, die samen een viervlak vormen.

Triklieene stelsel: kristalstelsel met zeer geringe symmetriekenmerken. Lengten van de assen: $A \neq B \neq C$, geen enkele hoek die de assen met elkaar maken is 90° .

Ouderdomsbepalingen van Maanstenen

Dr. J. van Diggelen

Alle astronomen waren het er roerend over eens: de Maan moest zeer oud zijn. Nog voor er ooit een landing op de Maan had plaatsgevonden, was men daarvan overtuigd. Het onveranderlijk en oud uitziende krateroppervlak van onze satelliet was er een duidelijk bewijs voor. Nadat astronauten en onbemande ruimtevaartuigen gesteenten van de Maan naar de Aarde hadden gebracht, was het mogelijk hier absolute ouderdomsbepalingen aan te doen. Op die manier kon er eindelijk een antwoord gegeven worden op de vraag hoe oud de Maan nu eigenlijk wel was.



Volgens tegenwoordig algemeen aanvaarde gegevens is ons Zonnestelsel, inclusief Aarde en Maan, bijna 4,6 miljard jaar oud. Op de Maan hoopte men gesteente van bijna deze ouderdom te vinden. Zo vonden de astronauten Conrad en Bean van de Apollo 12 bijvoorbeeld de slechts acht cm grote

De door de Apollo 17 meegebrachte Maanbreksie 79 135 vertoont een donkere matrix die zeer broos is met allerlei barsten en insluitels. Dergelijke breksies bevatten soms zeer oude insluitels.

steen, genummerd 12013, waarvan later is vastgesteld dat deze sterk radioactief is. Ook de chemische samenstelling wijkt sterk af. De steen bevat 20 keer zoveel uranium, thorium en kalium als andere stenen van de Maan. De kleur van de steen is wit en hij weegt 83 gram. Er zijn aanwijzingen, dat hij echter niet afkomstig is uit het gebied waar hij is gevonden, dat Oceanus Procellarum genoemd wordt.

Uit de rubidium-strontiumverhouding volgt dat de steen 4 miljard jaar geleden kristalliseerde. De steen is destijds