



fig. 5. Fossiele vis, lengte 30 cm, ouderdom Cenomaan.

## Kleurstoffen uit mineralen

door R.C. Meijer

### IJZEROXIDE-PIGMENTEN STAAN STERK IN DE KLEURRIJKE STRIJD TUSSEN NATUURLIJKE EN SYNTHETISCHE PIGMENTEN.

Onder ons, amateurgeologen, gezegd twijfelen we niet aan de indringende en vooral ook zeer resistente verkleuring door ijzeroxiden. Vele van onze verzamelstukken hebben door een zeer geringe hoeveelheid ijzeroxiden een verkleuring ondergaan, die vanwege zijn menging in onze stukken niet te verwijderen is.

Ijzeroxiden, die we in verschillende tinten kennen, zijn overigens de eerste door de mens gebruikte kleurstoffen geweest.

Zo'n 30.000 jaar geleden werden er met behulp van deze kleurstoffen grotschilderingen aangebracht. Het feit dat we deze schilderingen nu nog kunnen aanschouwen mag een bewijs zijn voor hun houdbaarheid (fig. 1).

Beroemd is bijvoorbeeld de in 1869 ontdekte grot van Altamira in Noord-Spanje en de in 1912 gevonden grot van Tuc d'Audubert in de Pyreneeën. In 1940 zelfs werd nog een ontdekking gedaan: de vondst van de grot van Lascaux door vier jongens, als gevolg van het plotseling verdwijnen van hun hond. Deze was in een kleine verticale schacht gevallen. De jongens gingen op het janken van de hond af en ontdekten naast hun trouwe viervoeter de schilderingen in de grot. Eén dag hielden ze het geheim om er nog een keer ongestoord van te kunnen genieten, waarna ze het vertelden aan hun leraar, Laval. Die haalde er de grote archeoloog Breuil bij, die al sinds 1900 de grotschilderingen bestudeerde. Deze grot bleek al spoedig een van de mooiste te zijn, zoals vele grotten die door kinderen ontdekt werden.

In de ongeveer 100 nu bekende grotten komen schilderingen voor van de volgende diersoorten: mammoet, (wolharige) neushoorn, wild paard, oeros, hert, bison, roofdieren en wild zwijn. Ook vissen, vogels, symbolen en fantasie-dieren zijn geschilderd.

Zo goed de gelijkenis is voor bepaalde diersoorten, zo slecht lijken de tekeningen van de mens op de werkelijkheid. Ware gewrochten staan er op de muren of meestal eigenlijk de plafonds van onder andere Lascaux.

Gebleken is, dat de primitieve kunstenaar hetzelfde te werk ging als de huidige. Het pigment werd in poedervorm, toen vaak als zodanig, dus aardachtig, gewonnen. Vervolgens werd het gemengd met dierlijk vet en vermoedelijk zal een bosje dierenhaar als kwast gebruikt zijn bij het opbrengen.

De kennis van deze techniek is ook door de oude Egyptenaren, Grieken en Romeinen in praktijk gebracht. De Romeinen vergrootten de kleurenrijkdom door gebruik van andere minerale oxiden zoals wit en rood loodoxide. Ook de purperslak uit de Middellandse Zee, *Murex brandaris* L., was een geliefde kleurstofleverancier. Uiteindelijk



fig. 1. Prehistorische tekening van een bison in de grotten van Niaux, Fr. Pyreneeën, waarbij minerale kleurstoffen werden gebruikt.

werden in de Middeleeuwen, door de grote drang naar kunstzinnige expressie, meerdere kleuren ontdekt. Vele kleuren werden onttrokken aan planten en bomen. Maar een zeer belangrijke plaats namen de mineralen in: cinnaber voor vermiljoenrood, malachiet voor groen en azuriet voor blauw. Overigens waren de schilders uit de Middeleeuwen niet op de hoogte van het omzetten van azuriet in malachiet. Vele jaren na het totstandkomen van hun schilderijen met prachtig azuurblauwe lucht werd deze zelfde lucht langzaam maar zeker groen door die omzetting.

Ook in de glas- en porceleinindustrie ontwikkelde men ty-pische minerale pigmenten. In de 18e eeuw ontstond bijvoorbeeld na de ontdekking van de blauwkleuring door kobalt een ware rage. Delfts blauw en het vele blauwe glas getuigen hiervan. De vindplaatsen in Wittichen, Zwarte Woud, gingen na de zilver-bloei-tijd een nieuwe bloeitijd tegemoet.

Al die minerale pigmenten zijn de laatste 50 jaar verdrongen door synthetische pigmenten: kleurstoffen vervaardigd langs chemische weg. Slechts de kleuren die we kennen van de verschillende ijzeroxiden kunnen nog concurrerend gewonnen worden. Daarom over deze ijzeroxiden iets meer.

### Ijzeroxide-pigmenten

We kennen de ijzeroxiden in verschillende variëteiten, die we vermoedelijk allemaal wel eens van naam gehoord hebben: de okers voor rood en geel, de sienna's voor oranje en de ombers voor bruin. De minerale samenstelling van het oxide is verantwoordelijk voor deze kleur. We kennen in deze rij ook nog zwart als kleur en tenslotte een wat minder bekende en ook niet direkt als pigment te noemen type, namelijk de ijzerglimmer. Deze laatste is speculariet: bladachtige hematiet, die gewild is in ijzerglimmerverf vanwege zijn zeer goede eigenschappen op het gebied van roestwering op staalkonstrukties. Het volgende tabelletje geeft een beeld van de verschillen in samenstelling, die weer oorzaak zijn van de kleurverschillen. Daarbij is  $MnO_2$  bedoeld om weer te geven wat het mangaandioxide-gehalte is, veroorzaker van de bruine tinten. Bij zwart is sprake van magnetiet, dat als formule heeft  $Fe_3O_4$ , echter ook te splitsen in  $Fe_2O_3 \cdot FeO$ , waarbij  $FeO$  het eigenlijke zwart vormt.

	% $Fe_2O_3$	% $FeO$	% $MnO_2$	mineralogisch bekend als:
Rode oker	75	—	—	hematiet ( $Fe_2O_3$ , ook wel roodijzererts)
Gele oker	50	—	—	limoniet ( $Fe_2O_3 \cdot \pm 3 H_2O$ )
Sienna	40	—	5	limoniet (met wat mangaandioxide)
Omber	45	—	20	limoniet (met meer mangaandioxide)
Zwart	77	22	—	magnetiet ( $Fe_3O_4$ of $Fe_2O_3 \cdot FeO$ )
Ijzerglimmer	90	2	—	hematiet ( $Fe_2O_3$ , speculariet)

Hierbij moet wel vermeld worden dat het magnetiet-zwart tot de minder gebruikte behoort, omdat daarvoor wel eenvoudiger en goedkoper vervangers voorkomen.

Vaak lezen we de namen gebrande sienna en gebrande omber. Deze twee zijn door verhitting van ongebrande grondstoffen in kleur dieper, warmer van tint geworden, vuriger rood respectievelijk kastanjebruin.

### Herkomstgebieden

Waar worden de natuurlijke pigmenten gewonnen? Een kort overzicht.

### Rode oker

Belangrijkste leverancier van rode oker is Spanje. Ongeveer 60.000 ton Spaans Rood wordt er per jaar geproduceerd. Voornamelijk door Oxidos Rojos de Malaga met mijnen bij Malaga en Jaen. Een verwerkingsbedrijf staat in Malaga. Tweede op de ranglijst is Promindsa rond Tierra in het noordoosten van Spanje. Die produceert ook geel en zwart (fig. 2). Voor plaatselijk gebruik zijn er wat kleine vindplaatsen in Engeland, terwijl op grotere schaal rode oker komt uit India, Australië en VS.

### Gele oker en sienna

Deze worden meestal samen genoemd, omdat ze alleen maar verschillen door het wel of niet aanwezig zijn van mangaanoxiden. De grote producenten van gele oker zitten in Frankrijk en Zuid-Afrika. Rond het plaatsje Apt in Z-Frankrijk liggen de groeven die het leeuwenandeel leveren van 's lands produktie. Over dit Apt hieronder meer. In Zuid-Afrika is het distrikt van Riversdale in de Kaap-provincie de belangrijkste leverancier. De naam sienna komt overigens van de plaatsnaam Siena in Toscane, Italië. Daar is vanouds een produktie bekend van ons gele kleurtje, maar dat is langzamerhand wel minder aan het worden.

Spanje produceert wat gele oker als bijproduct van de rode, terwijl Cyprus het kent als bijproduct van omber.

### Omber

Ook de naam omber is een afleiding van een Italiaanse naam: de provincie Umbria. Vermoedelijk is de kleurstof daar in het verleden het eerst ontdekt en gewonnen, maar dat laatste is nu niet meer het geval. Grootste leverancier van omber is Cyprus. Rond de stad Troulli liggen de mijnen en mijntjes verspreid. De omber komt daar voor tussen een kussenlavakomplex en erop liggende sedimenten. Men neemt aan dat er ijzer en mangaan uit de lava is opgelost door zeewater, waarna het neersloeg als mengsel op de toenmalige zeebodem. Het materiaal is aardachtig en dus gemakkelijk te winnen. Door Mantovani Umber Industries Ltd. wordt zo'n 10.000 ton per jaar geëxporteerd, voornamelijk naar Engeland en de VS, waarmee ze er de grootste zijn. Daarnaast zijn er nog meer exploitatiefirma's. De totale voorraad wordt momenteel geschat op ongeveer 3 miljoen ton.

### Zwart

Slechts een klein deel van het gewonnen materiaal, magnetiet, wordt als kleuropigment gebruikt. Gedurende de 2e Wereldoorlog ontwikkelde men in Duitsland de techniek van de recorder-tape. Men gebruikte hiervoor kleine deeltjes magnetiet, die met een bindmiddel op een band werden gebracht om vervolgens geluidsgolven te kunnen vasthouden na omzetting in magnetische signalen. De zo gemagnetiseerde band kon vervolgens weer dienen voor het weergeven van de opgenomen geluidsgolven. Een en ander is heden ten dage natuurlijk een overbekende techniek. Verder wordt het materiaal via omzetting in ferriet gebruikt voor magneten.

## Ijzerglimmer

De grootste producent van ijzerglimmer (hematiet, variëteit speculariet) is wel Kärntner Montanindustrie die bij Waldenstein in Oostenrijk zijn vindplaats heeft. Jaarproductie rond de 10.000 ton.

Een tweede vindplaats is in de provincie Almeria, Spanje, waar Romero Hermanos SA ongeveer 500 ton per jaar wint, Deering Products zorgt voor verkoop. Andere voorkomens liggen in Duitsland, Noorwegen, Frankrijk en Sierra Leone. Daar is het wingebied Marampa, een voormalige vindplaats voor ijzererts. Eerst werd er een oxidehoed gewonnen, waarna vervolgens ertsconcentraat, ook speculariet-type, werd geproduceerd. Deze productie is enige jaren geleden gestaakt, maar het resterende ijzerglimmer wordt nu voor de verfindustrie gewonnen.

Al met al een korte opsomming van enkele specifieke vindplaatsen. Daarnaast worden de pigmenten ook wel gewonnen als bijproduct van de meer bekende ijzerertswinningen in de gehele wereld. Vaak niet zo groot in omvang, maar toch zeker van lokaal belang.

Pigmenten zijn overigens niet alleen meer in gebruik als verfkleurder, maar ook beton, bakstenen, tegels en dakpannen worden vaak erdoor in kleur verbeterd. Tevens kleuren we er rubbers, papier en kunststoffen mee. Zo komen we weer terug op het begin van dit artikel: ook hier is een kleine hoeveelheid voldoende om toch zeer

duidelijk kleur te geven aan allerlei alledaagse zaken, die ons daardoor wat vriendelijker toeschijnen.

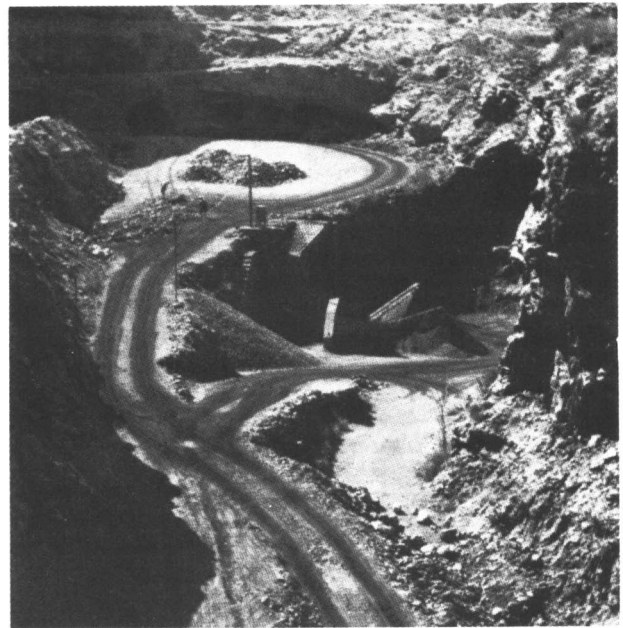


fig. 2. De groeve van Promindsa S.A. te Tierga, Spanje. Midden rechts de brekerij.

## De okers van Apt

In aansluiting op "Kleurstoffen uit mineralen" volgt hier een suggestie voor uw vakantieroute. In de omgeving van het Zuidfranse stadje Apt (dép. Vaucluse) liggen vele, merendeels verlaten okergroeven. Het zijn ontsluitingen in de okerformaties van het Albien en het Cenomaan (okers van Apt), dus van Krijtoederdom. Ze zijn niet alleen geologisch interessant, maar ook landschappelijk bijzonder aantrekkelijk. De warme gele, maar ook oranje, rode, rose en witte tinten zijn zeer spectaculair en bieden vooral in het late licht van de Provencezon een fantastische aanblik (zie de voorplaat).

Enkele groeven liggen in de buurt van Rousillon en Gargas. Andere groeven zijn te vinden tussen Villars en Gignac, vooral ten zuiden van Rustrel. Hier was enkele jaren geleden nog een opwerkingsfabriekje in bedrijf (Bouvène, zie IGN-kaart nr. 60). Enkele bezinkingsbakken aan de overkant van de beek getuigen nog van de vroegere activiteiten.

J.S.-v. B.

Kaartje van de omgeving van Apt met de ligging van enkele okergroeven.

