

afgebeeld in afb. 18 (links) als bovenaanzicht, en in afb. 19 (links) als zijaanzicht, alsmede in afb. 19 (rechts) als dwarsdoorsnede.

De omslagfoto kan het best vergeleken worden met afb. 18 (links), zij het dat de tweeling op de omslag  $90^\circ$  gedraaid is omwille van de afmetingen. Het tweelingsvlak staat dan loodrecht op de voorpagina en loopt van boven naar beneden. In het midden van de foto ziet men de inspringende hoek tussen de twee driehoekige vlakjes  $c = (001)$ , vgl. afb. 19, aan weerszijden van het tweelingsvlak. De twee grote vlakken in ieder van de individuen zijn vlakken van de vorm  $l = \{112\}$ . Het contactvlak (tweelingsvlak) loopt evenwijdig aan het vlak  $a = (100)$ . Aan de rechterzijde van de foto is nog een inspringende hoek zichtbaar; deze staat niet in verband met de tweelingsvorm, maar wordt veroorzaakt door parallelgroei van het vlakje waarop enige lichtschildering te zien is, een vlakje van de vorm  $\{111\}$ , niet getekend in de tekstafbeeldingen.

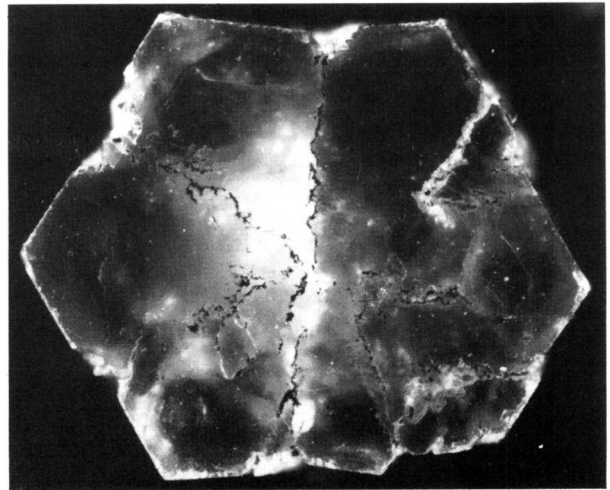


Foto 5. Boven-aanzicht van een der penetratiedrielingen van de aragonietgroep van foto 4. Vergelijk afb. 16-e. Grootste doorsnee 10 mm.

Foto's: P. Stemvers

## CHEMISCHE FORMULES:

### hulpmiddel, geen toverspreuken V \*)

door drs. W.R. Moorer

De verzamelaar van het mineraal gips in al zijn variëteiten en vormen weet inmiddels dat zijn gipsen, behalve calcium en sulfaat, ook water bevatten. Aangezien dit kristalwater **gebonden** zit in de kristallen van het gips, is het verklaarbaar dat gips niet nat is. Het kristalwater hoort onlosmakelijk bij gips. Zouden we gips verhitten dan verdwijnt weliswaar het water, maar wat we overhouden is dan geen gips meer. Zo'n verhitting is een kristalchemische **reactie** die de eigenschappen van het mineraal verandert. We hebben gezien dat de aanwezigheid van kristalwater gebruikt wordt bij de systematische beschrijving van de mineralen. De twee andere belangrijke pijlers van de systematiek zijn het hoofdanion en het (of de) vreemde anion(en). Zoals u weet worden anionen rechts geschreven. De metaalionen (kationen) staan links, in overeenstemming met de plaatsing van de elementen in het periodiek systeem. Het kristalwater bungelt rechts achteraan. Gips dus als  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Of, als u netjes de haakjes om het anion schrijft:  $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Het blauwgroene langiet is een koper-(Cu-)mineraal met formule  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Met OH (hydroxy) als vreemd anion dus. Hier is het erg overzichtelijk als we haakjes om de anionen schrijven.

### Droog verzamelen

In de vorige aflevering (Gea vol. 15, nr. 2, 1982) hebben we gezien dat gips en langiet alsmede de overige 200 sulfaatmineralen "droog" verzameld kunnen worden via de formules. Daarbij werd duidelijk dat heel veel sulfaten

(140 stuks) kristalwater bevatten en dat ook het vreemde anion hydroxy veelvuldig (80 x) aan te treffen viel in de sulfaatformules. Ook, kijkend naar afbeelding 6 in dat Gea-nummer en nu weer naar afb. 1 van deze aflevering, merkt u op dat maar een beperkt aantal metalen vaak in sulfaten aangetroffen wordt. Vooral Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu en Al voelen zich blijkbaar aangetrokken tot het sulfaat-anion. Vermoeden we hier een speciale voorkeur van dit rijtje metalen voor het  $(\text{SO}_4)$  ?

Het antwoord is ja en nee tegelijk. We hebben hier te maken met twee belangrijke zaken die bij de bespreking van "het bestaan" van mineralen een rol spelen. Ten eerste moeten kation- en anionpartners contact kunnen maken; aanwezig zijn op dezelfde plaats dus. Het zal duidelijk zijn dat de kans daarop groter is naarmate deze kationen en anionen veelvuldiger in de aardkorst voorkomen. De gewone (gesteentevormende) elementen maken meer kans op contact in allerlei  $\text{SO}_4$ -houdende milieus dan exotische metalen als kwik bijvoorbeeld. Ten tweede is inderdaad de vorming van verschillende soorten (sulfaat)mineralen van een metaal afhankelijk van de "persoonlijke" (chemische) voorkeur van dat metaal voor het sulfaat. In genoemde afbeelding 1 zien we dat duidelijk: Na, K, Mg, Ca, Fe en Al als gewone, véél voorkomende metalen (dát wist u al), zijn ook gewone sulfaatvormers. Dat Cu, Mn, Zn en Pb wél en bv. titaan (dat een veel groter aandeel heeft in de

\*) Voorgaande afleveringen verschenen in 1980 (vol. 13) nr. 2 en 4, 1981 (vol. 14) nr. 2 en 1982 (vol. 15) nr. 2.

H																			
Li	Be													B	C	N	O	F	
Mg	Mg													Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			Ge	As	Se	Br		
	Sr	Y	Zr	Nb	Mo					Ag				Sn	Sb	Te	I		
	Ba	(ZA)		Ta	W				Pt	Au	Hg			Pb	Bi				
		Th																	
		U																	

Afb. 1. Metalen (kationen) in sulfaten. N.B.: N als  $NH_4$ , U als  $UO_2$ .  
 dubbel gearceerd: vertegenwoordigd in meer dan 10% van alle sulfaten,  
 enkel gearceerd: vertegenwoordigd in 5-10% van alle sulfaten,  
 onderstreept: vertegenwoordigd in 1-5% van alle sulfaten.

opbouw van de aardkorst) géén sulfaten vormt ligt aan de chemische voorkeur van deze metalen. Zo biedt het via formules droog verzamelen de liefhebber weer wat stof tot nadenken. Ingewikkelde zaken als geochemie, mineraalvorming en paragenesen worden spelenderwijs via onze formules verduidelijkt.

Diegenen onder u die de moeite namen het voorkomen van metalen in de sulfaten uit te splitsen over de vier sulfaat-subgroepen (watervrij, watervrij + vreemde anionen, waterhoudend, waterhoudend + vreemde anionen) zullen enkele interessante verdelingen zijn opgevallen.

Lood, strontium en barium blijken slechts watervrije sulfaten te vormen (kristalchemisch verklaarbaar uit – o.a.! – de afmetingen van de ionen, zie afbeelding 2 uit het juninummer, 1982).

Mangaan, magnesium en calcium daarentegen voelen zich het best thuis in kristallen met kristalwater, getuige het grote aantal waterhoudende sulfaten met deze elementen erin. De belangrijke kationen Na en K zijn evenwichtig vertegenwoordigd in elk der subgroepen. Maar ijzer en aluminium blijken maar één keer vertegenwoordigd in de subgroep der watervrije sulfaten zonder vreemde anionen, zij houden er blijkbaar niet van "kale" sulfaten te vormen. Kijk maar eens naar het "mineraal" dat nog wel eens als "doekje voor het bloeden" wordt gebruikt: aluin -  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

## De komma

In serpieriet  $Ca(Cu,Zn)_4(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$  kwamen we haar al tegen, de komma. In formules dient de komma niet als leesteken, maar heeft deze een heel speciale betekenis. We verplaatsen ons nu even van de vindplaats van serpieriet (in oppervlakkige, hoog gelegen oxidatiezones van een ertsmijn) naar beneden, naar de ertsader zelf, het zgn. primaire erts, dieper in de mijn. Daar vinden we, b.v. tussen het sulfaat bariet:  $BaSO_4$ , het als metaal-erts interessante sulfide zinkblende:  $ZnS$ . (S-anionen heten sulfiden,  $SO_4$ -anionen heten sulfaten). U kent het wel: mooie donkerbruine, zwarte (of soms wel gele, oranje of rode!) kristallen van dit officieel als sfaleriet aangeduide mineraal. De formule is eenvoudig  $ZnS$  en we kunnen dus uitrekenen (Chemische formules II, Gea vol. 13, nr. 4) dat 100 gram  $ZnS$  67 gram Zn en 33 gram

S bevat. Bij analyse van sommige monsters sfaleriet blijkt echter dat de 67 gram Zn per 100 niet wordt gehaald, de mijnbouwmaatschappij vindt bijvoorbeeld maar 60% Zn. Is er zink verdwenen tijdens de analyse? Is het zink soms lichter geworden? Is het sfaleriet verontreinigd (verdund) met waardeloos ganggesteente? Klopt de formule niet? Het blijkt dat zelfs "zuivere" kristallen van zinkblende maar zelden 67% zink bevatten. Bijna altijd wordt in de kristallen van "zuivere" sfaleriet behalve Zn en S nog Fe (ijzer) aangetroffen. Dit ijzer treedt in de plaats (letterlijk ook: neemt de plaats in het kristal in) van een gedeelte van het zink. Zouden we de samenstellende deeltjes in het kristal kunnen zien zitten, dan zouden we zien dat op één op de zoveel Zn-plekken niet Zn, maar Fe zit. Dit verklaart een analyse van "zuiver" zinkblende waarbij wordt opgegeven: 60% Zn, 7% Fe, 33% S. IJzer als plaatsvervanger van zink in sfaleriet dus. We schrijven  $(Zn,Fe)S$  in plaats van  $ZnS$ . Het Fe na de komma geeft niet alleen aan dat er Fe in het kristalrooster zit, maar tevens dat dit **ten koste** is gegaan van (een gedeelte van) het zink. Bewegen we ons naar boven in de mijn dan zien we dat, onder invloed van water en lucht en met medewerking van Ca en veel Cu, uit het sfaleriet serpieriet is ontstaan: Zn heeft zich een plaatsje weten te veroveren tijdens de vorming van het (koper-)mineraal serpieriet. Het zink neemt de plaats in van een gedeelte van het koper in  $CaCu_4(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . Dus:  $Ca(Cu,Zn)_4(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . Let op dat in serpieriet Zn en Cu een uitwisselbaar koppel vormen.  $(Ca,Zn)Cu_4(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$  zou betekenen dat Zn de plaats inneemt van een gedeelte van het Ca. Hetgeen, blijkens analyses, **niet** gebeurt. **Komma's scheiden bijbehorende koppels** (of trio's, of kwartetten) **binnen het kader van één kristalstructuur**. Dalen we weer af naar de 60% Zn, 7% Fe, 33% S van onze analyse. Zo'n analyse-uitkomst zou – bij benadering – nog mogelijk zijn met een mengsel van veel  $ZnS$  met weinig  $FeS_2$  (pyriet) of  $FeS$  (pyrrhotien). Echter, zo'n mengsel bestaat dan uit twee mineralen, twee kristalstructuren ook, en aan twee aparte dingen kan nooit één formule worden toegekend. Formules kunnen slechts homogeen, enkelvoudige materialen beschrijven.

---

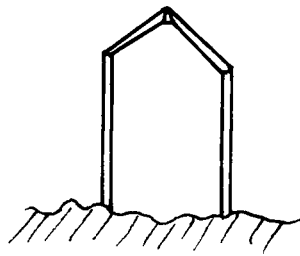
## SERPIERIET

Dit mooie maar zeldzame koper-zink-sulfaat hebben we leren kennen als komma-formule:

$\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Het koper geeft het mineraal zijn hemelsblauwe tot blauwgroene kleur. Het komt voor als overkorstingen, in satijnige bobbelige massa's en als kleine lineaalvormige, orthorhombische kristalletjes, soms transparant en in waaivormige groepen gerangschikt (kleurenfoto's van serpieriet in "Encyclopedia of Minerals" en in "Mineralen van Europa"!).

Vindplaatsen: Laurion, Griekenland; Ross Island, Killarney, Ierland; Lethmate, Sauerland; Kazachstan, USSR en wellicht in meer oxidatie-zones van Cu-Zn-gebieden, bijvoorbeeld Tsumeb; Namibië. (De merkwaardige vermelding "Ross Island (Antarctica)" als vindplaats van serpieriet in "Mineralen van Europa" berust ongetwijfeld op een vergissing, aangezien Killarney er direkt op volgt).

De naam serpieriet is in 1881 door Des Cloizeaux gegeven aan het nu dus "100-jarige" materiaal. J.B. (Giambattista) Serpieri, een Italiaanse mijningenieur die leefde van 1832-1897, leende er zijn naam aan. Deze Serpieri had een actief aandeel in de herontwikkeling van de Laurionmijnen van het antieke Griekenland. Het "what's in a name?" is – bij mineralen – vaak leerzaam.



Serpieriet-kristal

---

## Venushaar

Goudkleurige haren van het mineraal rutiel ( $\text{TiO}_2$ ) ingesloten in bergkristal kent u als "venushaar". Het lijkt verleidelijk om deze schitterende combinatie weer te geven met  $(\text{Si,Ti})\text{O}_2$ . Immers, redeneren we dan, het rutiel zit in de kwarts ingesloten; het vervangt – ter plaatse – dus de kwarts, de O-anionen zijn dezelfde, waardoor  $(\text{Si,Ti})\text{O}_2$  als formule voor "venushaar" geldt!? Nee, dit is onzin. Net zozeer als overduidelijk met het blote oog zichtbaar is dat "venushaar" twee mineralen is, moet duidelijk zijn dat niet één formule twee onderscheidene materialen kan beschrijven. Bij  $\text{TiO}_2$  in  $\text{SiO}_2$  hebben we te maken met aan Ti gebonden O en met aan Si gebonden O. Die gebonden O's zitten gerangschikt in de kristalstructuren van rutiel resp. kwarts en zijn dus **niet** gelijk geplaatst, zoals bij een kristal van  $(\text{Si,Ti})\text{O}_2$  het geval zou zijn. Pas indien (ook op submicroscopische schaal) van homogene structuren kan worden gesproken kan er sprake zijn van "mengkristallen".

## Mengkristallen

De komma in mineraalformules wordt gebruikt voor mengkristallen, zoals we hebben gezien bij ijzer bevatten-

de zinkblende:  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ . De term 'mengkristal' is eigenlijk heel slecht gekozen, omdat dit twee of meer kristallen doet vermoeden. Terwijl de kenmerkende eigenschap van een mengkristal nu juist is dat er sprake is van één kristalstructuur!

Het "meng" in mengkristal slaat dan ook niet op de kristalstructuur, maar op het gemengd zijn van de in die structuur aanwezige gelijkgeplaatste ionen. In het kader van een kristalstructuur kan niet zomaar van alles bijgemengd zijn. Een kristalstructuur is immers een heel compact, regelmatig geordend bouwsel van ionen waar met de best mogelijke "economische" plaatsing der bouwstenen is gewerkt. Een  $(\text{Zn,Pb})\text{S}$ -sfaleriet bijvoorbeeld, kán niet. Het Pb-ion is veel groter dan het Zn-ion en past niet in de ZnS-structuur. De grootte van ionen speelt bij kristallen een belangrijke rol, dus ook bij mengkristallen. Een niet te groot verschil in grootte en niet te grote verschillen in chemische voorkeur bepalen of een ion zich thuis voelt op de plek van een ander. Anders gezegd: de kristalstructuur accepteert slechts ionen van overeenkomstige grootte en overeenkomstige voorkeuren.

## Mengkristalreeksen

Is aan die laatste twee voorwaarden voldaan, dan bestaat de mogelijkheid van complete mengkristalreeksen. Zijn de voorwaarden in beperkte mate vervuld, dan is mengkristalvorming slechts beperkt mogelijk. Zoals bij  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$  bijvoorbeeld: uit analyses blijkt dat in de meest ijzerrijke sfalerieten ongeveer 20% van de Zn-posities ingenomen is door Fe. Blijkbaar is het Fe in sfaleriet toch nog zó verschillend van het Zn, dat 20% Fe het maximum is dat de sfaleriet-structuur kan accepteren.

Voor de verzamelaar is het van belang dat, in het geval van  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ , de hoeveelheid ijzer de kleur van sfaleriet bepaalt. IJzerarme sfalerieten zijn groenig, lichtgeel, roodbruin of bruin. IJzerrijke sfalerieten zijn donkerbruin tot zwart. Er bestaat zelfs een variëteitennaam voor die mooi-zwarte zinkblendes: "marmatiet". U kent ze vast wel van Trepca, Joegoslavië bijvoorbeeld.

Bij mineralen is het verschijnsel van de beperkte mengkristalreeksen meer regel dan uitzondering. Kijk maar eens naar het voorkomen van komma's in formules. Het is daarom van groot belang de betekenis van die komma's te kennen. Naast de beperkte mengkristalreeksen zijn ook volledige reeksen verre van zeldzaam in het mineralenrijk. De naamgeving van vele mineralen hangt er trouwens direkt mee samen. Kijk maar eens naar het koppel huebneriet - ferberiet:  $\text{Mn}(\text{WO}_4) - \text{Fe}(\text{WO}_4)$ . Beide wolframmineralen hebben dezelfde kristalstructuur: u huebneriet neemt Mn dezelfde posities in als Fe in ferberiet. Hierin zijn Mn en Fe verregaand overeenkomstig in grootte en karakter zodat het niet verwonderlijk is dat er mengkristallen  $(\text{Mn,Fe})(\text{WO}_4)$  bestaan. En ook  $(\text{Fe,Mn})(\text{WO}_4)$ . Want er is afgesproken dat het overheersende ion van een koppel vóór de komma wordt geschreven. Dus  $(\text{Mn,Fe})(\text{WO}_4)$  bevat méér Mn dan Fe, terwijl het bij  $(\text{Fe,Mn})(\text{WO}_4)$  net andersom is. Een volledige mengreeks blijkt te bestaan en de vertegenwoordigers ervan komen in de natuur veel vaker voor dan de zuivere "eindleden" van de reeks. Daarom heet, bij afspraak,  $(\text{Fe,Mn})(\text{WO}_4)$  ferberiet en  $(\text{Mn,Fe})(\text{WO}_4)$  huebneriet.

Aangezien de juiste samenstelling (mengverhouding Mn-Fe) pas kan blijken uit een analyse en "in het veld" niet kan worden bepaald, laat men dit vaak in het midden en wordt er gesproken van wolframiet. De wolframiet in uw verzameling van de reeks tussen  $\text{Mn}(\text{WO}_4)$  en  $\text{Fe}(\text{WO}_4)$ . Formeel gezien is, bij ontbreken van kennis omtrent de mengverhouding Fe-Mn, uw wolframiet een onbekende.

Heeft u echter de juiste vindplaats van uw wolframiet dan is — meestal — via de vakliteratuur bekend hoe de gangbare mengverhouding van de wolframiet ter plaatse ligt. Wiebelen de analyses niet steeds over de grens  $(\text{Fe,Mn})(\text{WO}_4)$  -  $(\text{Mn,Fe})(\text{WO}_4)$ , dan is alsnog de geheel correcte naamgeving van uw verzamelstuk mogelijk. Zo is bekend dat de beroemde wolframieten van Panasqueira, Portugal, ferberieten zijn, en die van Pesto Bueno,

Peru, (meestal) huebnerieten. Kijk eens of er binnen uw verzameling vertegenwoordigers van mengkristalreeksen aan te wijzen zijn. Kunt u er zo gauw geen vinden, lees dan eens het hoofdstuk "carbonaten" van uw mineralenboek door.

(wordt vervolgd)

## Trilobieten in het gebied rond Girvan (Schotland)

door M.F. Dijkema

### Inleiding

Zuidwest-Schotland is voor de Engelse en Schotse geologen altijd een belangrijk onderzoeksgebied geweest. Er zijn daar door plooiingen en verschuivingen zoveel onderbrekingen in de vele afgezette lagen en laagjes ontstaan dat gesproken kan worden van een geologische legpuzzel. Vooral de Engelse onderwijzer Lapworth heeft door minutieus onderzoek van de fossielinhoud van gesteenten en door de ontdekking van graptolieten als gidsfossiel veel bijgedragen tot het inzicht van de geologie van het gebied alsook van de stratigrafie van Ordovicium en Siluur. In Zuidwest-Schotland kan het gebied rond Girvan goed onderscheiden worden van andere gedeelten door het feit dat hier fossielrijke siltstones uit het Boven-Ordovicium voorkomen met een specifieke fauna. Zowel bij de brachiopoden als trilobieten is er een grotere overeenkomst tussen de fauna van Girvan en van de Appalachians (USA) dan tussen die van Girvan en andere delen van Groot-Brittannië.

Alsof dit allemaal niet genoeg is om meteen de koffers te pakken, is het een prachtig heuvelachtig gebied waar de schapen door het totaal groene landschap lopen en de whisky er is om de mist en regen de baas te worden. Het schilderachtige plaatsje Barr (5 km van Girvan) aan de rivier de Stinchar is een ideaal excursie-uitgangspunt. De King's Arms heeft zelfs voor niet-Schotse begrippen heerlijk eten.

Hoewel de trilobieten die gevonden worden doorgaans niet zo groot zijn en dus wat minder spectaculair dan die van Wales en Shropshire hebben wij veel plezier onderzocht in dit voor de amateur-paleontoloog wat minder bekende gebied. Als je bij de plaatselijke bevolking informeert word je vaak bereidwillig bij een vindplaats gebracht die door een universitaire groep bezocht is.

### Trilobieten

Alvorens verder in te gaan op de geologie van Girvan en waar trilobieten te vinden zijn, even kort enkele zaken over de trilobiet zelf. Er is in *Gea* al zo lang niets meer over dit interessante beestje gezegd. Een speciaal *Gea*-nummer, gewijd aan deze voorloper van onze geleedpotigen, en dat zijn er tegenwoordig nogal wat, zou zeker verdiend zijn.

Trilobieten behoren tot het phylum Arthropoda en vormen daarin de klasse Trilobita. Het zijn de eerste

geleedpotigen met een hard schild (exoskelet). Afb. 1. Het harde schild bood vele voordelen en verklaart misschien ten dele de enorme bloei: van begin Cambrium tot in het Perm (toen de laatste trilobieten uitstierven). Een periode van  $\pm 300$  miljoen jaar!

Een nadeel van zo'n skelet is dat het niet meegroeit en dus regelmatig afgeworpen dient te worden. Een trilobiet was tijdens de vervelling dan ook kwetsbaar. Er wordt aangenomen dat veruit de meeste van alle fossielvondsten van trilobieten een vervelling van het uitwendige skelet betreft en niet het dier zelf.

Door de speciale verbinding van de segmenten van het schild hadden vele trilobieten het vermogen zich op te rollen en zich zo extra te beschermen. Sommigen van u kunnen dat misschien van vondsten van de *Phacops latifrons*, een Devonische trilobiet, getuigen. Afb. 2a en b tonen een trilobiet in zij-aanzicht en in opgerolde toestand. Afbeelding 1 laat u zien hoe een trilobiet er uit kan zien (zonder weke delen die bijna nooit geconserveerd worden) en hoe de delen meestal worden genoemd. Zo wordt in de literatuur bij de determinatie altijd gesproken over de vorm van het cephalon (de "kop"). Op afb. 1 en 2 kunnen

Afb. 1. *Bouw van een trilobiet (Paraproetus girvanensis, 2 x vergroot)*

