

Hoe houd ik mijn pyriet heel?

door E.A.J. Burke*)

Inleiding

In 1983 zijn er voor een artikel in *Gea* (vol. 16 nr. 1, pp. 46-47) een aantal pyrietknollen uit de Boulonnais doorgezaagd en van een gepolijst oppervlak voorzien. Na het optisch onderzoek zijn die knollen in huize Stemvers weer in de collectie opgeborgen. Vier jaar later is de toestand van de mooi gepolijste platen ronduit deerniswekkend (afb. 1). Het gladde en glanzende oppervlak is veranderd in een hobbelig landschap van korsten van wit en grijs poeder; het enige winstpunt van de drastische omzetting is dat de vezelige structuur van dergelijke pyrietknollen goed zichtbaar geworden is.

De meeste verzamelaars kennen dit probleem: sommige stukken van pyriet, en ook van markasiet (beide mineralen hebben dezelfde chemische samenstelling: ijzerdisulfide, FeS_2) vallen volledig uiteen, soms al na een paar dagen, meestal echter in de loop van een paar jaren.

Op zich is het proces van desintegratie eenvoudig: het is uitvoerig beschreven door Howie in 1977. Zijn publicatie is door Wilson samengevat in 1978, en beide teksten dienen als basis voor het huidige artikel. Onder bepaalde omstandigheden, waarop zo meteen teruggekomen wordt, gaan pyriet en markasiet oxideren, zich verbinden met zuurstof uit de lucht. Bij een temperatuur van 20°C kunnen bepaalde monsters van pyriet binnen 100 uur tot 60 maal hun eigen volume aan zuurstof opnemen! Gelukkig verloopt dit proces meestal wat langzamer.

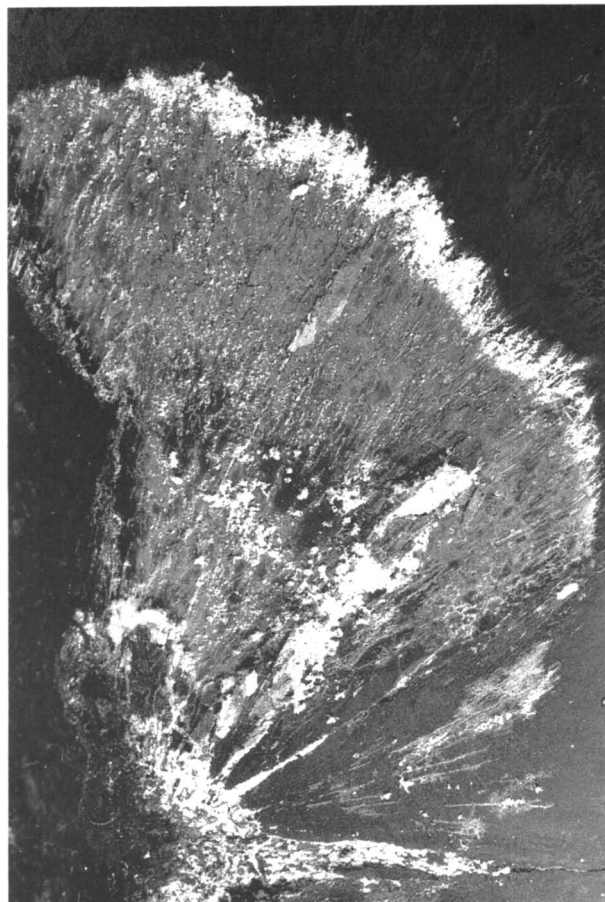
Bij de oxidatie van pyriet en markasiet worden vooral twee producten gevormd: zwavelzuur en een aantal gehydrateerde (= waterhoudende) sulfaten van ijzer, ook wel ijzervitriolen genoemd.

Het **zwavelzuur** tast zijn omgeving verder aan: in collecties worden papieren etiketten eerst bruin en verpulveren zij tenslotte, houten opbergkasten kunnen beschadigd worden, en zelfs andere mineralen kunnen aangetast worden.

De **sulfaten** vormen een poeder van witte, grijze of gelige kleur. Het eerste ijzersulfaat dat bij de oxidatie gevormd wordt is szomolnokiet; de eindproducten zijn veelal copiapiet (gelig) of melanriet (diverse grijstinten en wit). Deze ijzersulfaten zien er tamelijk onschuldig uit, maar ze zijn behoorlijk giftig. Een ingenomen hoeveelheid van slechts 0,4 tot 1,5 gram melanriet ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kan fatale gevolgen hebben voor kleine kinderen. In de VSA neemt melanriet de 4e plaats in op de lijst van oorzaken van acute vergiftiging bij kinderen (Puffer, 1980). Stukken omgezette pyriet als in afb. 1 kan men dus maar beter uit de buurt van kinderhandjes en -mondjes houden!

Oorzaken van de oxidatie

Er zijn twee groepen van opinies over de oorzaak van de oxidatie van pyriet en markasiet, en beide groepen hebben gelijk. De ene groep leert dat het uiteenvallen van de ijzerdisulfiden een zuiver chemische oorzaak heeft, terwijl



Afb. 1. Gedeelte van een pyrietknol met radiaalstralige/vezelige structuur. Het glanzend oppervlak is omgezet naar een wit en grijs poeder van gehydrateerde ijzersulfaten.

de andere groep de desintegratie van deze mineralen toeschrijft aan sommige micro-organismen. Laten we met deze laatste beginnen. De bacil **Thiobacillus ferro-oxidans** (een Latijnse naam; de letterlijke vertaling is: de zwavelbacil die ijzer kan oxideren) werd in 1949 door Leathen en zijn medewerkers ontdekt. Deze bacil kan inderdaad pyriet veranderen in sulfaten en zwavelzuur. In de mijnbouw en metallurgische industrie wordt van het verwoestende werk van deze bacil dankbaar gebruik gemaakt om uit fijn gemalen en pyriethoudende ertsen goedkoop verschillende metalen uit te logen door middel van het gratis geleverde zwavelzuur. Men laat het erts een tijdje op een hoop liggen terwijl men er regelmatig water overheen sproeit; onder aan de berg vangt men de metaalhoudende vloeistof op. Maar in onze collecties komt deze bacil beslist niet voor. Van diverse aangetaste museumstukken van pyriet heeft men tevergeefs geprobeerd om een cultuur van deze ijzervretende bacillen te kweken. Voor het verklaren van de afbraak van pyriet in verzamelingen zijn we dus aangewezen op de chemische theorieën. Henckel was in 1725 de eerste om behalve zuurstof ook de luchtvochtigheid in verband te brengen met de omzet-

*) Drs. E.A.J. Burke is verbonden aan het Instituut voor Aardwetenschappen, Vrije Universiteit, Amsterdam

ting van pyriet naar sulfaten. Pas in 1887 ging Julien daar verder op in: hij stelde vast dat er bij die omzetting een verband is tussen drie factoren: korrelgrootte of textuur van de pyriet, lucht en waterdamp.

In de loop der tijden zijn talloze andere mogelijkheden naar voren gebracht, maar met de methoden van de moderne chemie en fysica heeft men kunnen aantonen dat Henckel en Julien het wel degelijk bij het rechte eind hadden. Eigenlijk is het logisch dat de luchtvochtigheid een beslissende rol speelt bij de omzetting van pyriet, want de beide omzettingsproducten (zwavelzuur en gehydrateerde sulfaten) zijn immers waterhoudende stoffen.

Howie heeft de rol van de luchtvochtigheid bij de oxidatie van pyriet experimenteel getest. Daarvoor gebruikte hij stukken pyriet met verschillende stabiliteit, van goed gevormde glanzende kubische kristallen via pyrietknollen met vezelige structuur tot uiterst poreuze aggregaten van kleine pyrietkorrels; deze laatste zijn aanzienlijk minder stabiel dan bv. de mooie kristallen omdat het aantastbare oppervlak in een poreus aggregaat veel en veel groter is dan in een compact kristal. Howie onderwierp deze reeks van monsters gedurende 30 dagen aan lucht met een verschillende relatieve vochtigheid, van 50 tot 95%. In die (korte!) tijd werden alle monsters om de 2 of 3 dagen gewogen, en werd voor ieder monster de gewichtstoename afgezet tegen de luchtvochtigheid waarin ze verkeerden. De resultaten waren verbluffend. Met de goed gevormde dichte kristallen gebeurde eigenlijk niets, zelfs niet in zeer vochtige lucht: de gewichtstoename was altijd lager dan 1%. Anders was het gesteld met de poreuze aggregaten. In lucht met 60% relatieve vochtigheid waren zij na 30 dagen weliswaar slechts 3% zwaarder geworden, maar in lucht met 95% relatieve vochtigheid was de gewichtstoename maar liefst 40%. Nader onderzoek toonde aan dat het extra gewicht voor 80% bestond uit geadsorbeerd water, en voor 20% uit nieuw gevormde sulfaten.

Het meest interessante resultaat was echter dat er bij opslag van pyriet in lucht met slechts 50% relatieve vochtigheid **geen** oxidatie plaats vond, zelfs niet bij de meest poreuze en weinig stabiele aggregaten. Deze resultaten zijn nadien in diverse musea gecontroleerd en bevestigd. Pas bij een relatieve vochtigheid van ongeveer 60% begint pyriet water te adsorberen en kan het desintegratieproces beginnen.

Geheel toevallig kan ik dat bevestigen. Ongeveer in dezelfde tijd dat de Boulonnais-knollen aangeslepen werden, zijn er ook vergelijkbare knollen uit Marokko gepolijst. De atmosfeer in mijn werkkamer op de VU kan het best gekenmerkt worden als variërend van uiterst droog tot gortdroog. De Marokkaanse knollen tonen na 4 jaar verblijf op mijn kamer slechts een zeer dunne oxidatiefilm die men alleen kan herkennen aan zijn iridescentie (kleurenspel, zoals een olievlek op water geeft). Verder zijn ze perfect. Kortom, gezien het resultaat van de inwerking op de Boulonnais-knollen (afb. 1) kan men afleiden dat het in huize Stemvers veel en veel te vochtig is, althans voor pyriet.

Remedies

Na het werk van Howie is men eindelijk goed op de hoogte van de processen die zich afspelen met pyriet en markasiet in verzamelingen. Het moet dan ook vrij eenvoudig zijn om er voor te zorgen dat pyriet in zijn gewenste staat blijft.

Pyriet en markasiet gaan alleen kapot door een **combinatie** van twee boosdoeners: zuurstof en water. Blootstelling

aan slechts één enkel medium heeft verder geen gevolgen. Zo kan men bv. pyriet rustig onder water bewaren, mits men daaruit eerst de zuurstof verwijderd (bv. door koken) en zo blijft pyriet ook goed in lucht mits de relatieve vochtigheidsgraad daarvan voldoende laag is.

Het klinkt tegenstrijdig, maar de allereenvoudigste oplossing is eigenlijk het verzamelen van alleen maar mooie, perfecte en liefst grote kristallen van pyriet, want daar kan in principe niets mee gebeuren, zelfs niet in de natste moesson. Uiteraard worden dergelijke kristallen ook aangetast door water en zuurstof, maar alleen op het buitenste oppervlak, en daardoor is de productie van sulfaten en zwavelzuur minimaal. Bij deze kristallen ontstaan er enkel problemen bij eventuele krassen, barsten of andere gebeurtenissen die het contactoppervlak vergroten.

Alle andere pyrietstukken moeten in principe beschermd worden tegen een van beide boosdoeners, zuurstof of luchtvochtigheid. Men kan pyriet zeer afdoende tegen zuurstof beschermen door het mineraal onder te dompelen in een vloeistof die geen lucht doorlaat, bv. een vloeistof op basis van siliconen. Voor het tentoonstellen is deze methode niet erg geschikt, en meestal zal men pyriet dus tegen luchtvochtigheid moeten beschermen. Na het voorgaande zal het wel duidelijk zijn dat er maar één werkelijk effectieve remedie is: de relatieve vochtigheid van de atmosfeer op de plaats waar men de pyriet wil bewaren mag **maximaal** 50% zijn. Dit is in Nederland, en ook op veel andere plaatsen in de wereld, geen eenvoudige opgave. Daarom heeft men van oudsher naar diverse varianten van de volgende procedure gegrepen (Pearl, 1975; Hansen, 1979). Na neutralisering van eventueel al aanwezige zwavelzuur wordt het monster grondig gewassen, vervolgens goed gedroogd en tenslotte van een laklaag voorzien die zuurstof en luchtvochtigheid buitenspel moeten zetten. Volgens Howie helpt deze oplossing maar zeer tijdelijk: er is altijd wel ergens een klein scheurtje of foutje in de laklaag, zodat het desintegratieproces toch kan beginnen, waarna de laklaag van binnenuit verder vernield kan worden.

Hij geeft wel aan hoe men te werk kan gaan als men onverhoopt de "pyrietziekte" in zijn verzameling ontdekt. De aangetaste pyriet moet dan onverwijld naar een droge omgeving gebracht worden. Het omzettingsproces vertraagt dan wel, maar stopt niet: het aanwezige zwavelzuur is immers hygroscopisch, het trekt water aan, zelfs als de luchtvochtigheid laag is. Ook nu moet het zwavelzuur eerst geneutraliseerd worden (bv. met ammoniadampe of met bicarbonaat-oplossingen) voordat het monster gewassen en gedroogd op een veilige plaats gezet kan worden: een ruimte met lage luchtvochtigheid.

Succes!

Literatuur

- G.R. Hansen (1979): Preserving pyrite. Ingezonden brief in: The Mineralogical Record, Vol. 10, p. 56.
- F. Howie (1977): Pyrite and conservation. Newsletter of the Geological Curators Group, vol. 1, pp. 457-465 en 497-512.
- R.M. Pearl (1975): Cleaning and preserving minerals, 4th edition. Earth Science Publishing Company, Colorado Springs, 86 pp.
- J.H. Puffer (1980): Toxic minerals. The Mineralogical Record, Vol. 11, pp. 5-11.
- W.E. Wilson (1978): Preserving pyrite. The Mineralogical Record, Vol. 9, pp. 231-233.