

# De systematiek van mineralen:

## IV OXIDEN EN HYDROXIDEN

door W.R. Moorer

In de tot dusverre behandelde mineraalgroepen I (Elementen), II (Sulfiden) en III (Halogeniden), respectievelijk in *Gea* 1987, nr. 2 en 4 en 1988, nr. 3, kwam het element zuurstof niet of slechts bij uitzondering voor. In alle volgende groepen speelt het juist een overheersende rol en vinden we zuurstof (oxygenium, symbool O) als belangrijkste bouwstof in de kristallen van de mineralen terug.

Verbindt zuurstof zich met een ander element dan wordt een zogenaamd oxide gevormd of, als water op de een of andere manier meedoet, een hydroxide. De meeste oxiden en hydroxiden zijn betrekkelijk eenvoudig samengestelde verbindingen van een of meer metalen (of niet-metalen) met zuurstof. We vinden er vele mooie mineralen onder zoals Hematiet, Anataas, Cassiteriet (afb. 1), en Pyrolusiet. Ook de edelstenen Robijn, Saffier, Spinel en Chrysoberyl behoren tot de oxiden.

Vele economisch belangrijke metaalertsen zijn mineralen in de vorm van oxiden: ijzer als Hematiet, Magnetiet of limoniet; mangaan als Pyrolusiet, Manganiet, Psilomelaan, Hausmanniet; chroom als Chromiet; tin als Cassiteriet; koper als Cupriet; uranium als Uraniniet; titanium als Rutiel of Ilmeniet.

In vroeger tijden bleek het nog knap lastig om een metaal uit zijn oxide te bevrijden. Dit gold met name voor aluminium, titanium, zirkonium, uranium en de metalen der "zeldzame aarden". (De term "aarden" werd in feite gebruikt voor metaaloxiden waaruit het metaal meestal niet op eenvoudige wijze kon worden verkregen.) De oxiden van vele elementen waren dan ook veel beter en eerder bekend dan het erin verborgen element zelf. Nadat Lavoisier had aangetoond, dat verbranding in feite het verbinden met zuurstof (het oxideren) inhoudt en dat oxideren ook zonder vuurverschijnselen optreedt, werd al gauw duidelijk dat ook het omgekeerde proces: het vrij maken van geoxideerde elementen uit hun binding met zuurstof, kan optreden. Daarmee lag de weg open voor de scheikunde en voor een beter begrip van de samenstelling en ware aard van vele mineralen.

Meer dan 470 mineralen behoren tot de groep der Oxiden en Hydroxiden. Dit is zo'n 12% van alle mineraalsoorten. Slechts enkele van de metaaloxiden hebben nog een metallische glans en geleiden in meer of mindere mate elektrische stroom. De meeste metaaloxiden hebben die eigenschappen verloren tengevolge van hun binding met zuurstof. Maar net als bij de elementen

Afb. 1. Cassiteriet



Afb. 2. Sneeuwkristal: vast  $H_2O$

en de sulfiden is de dichtheid (soortelijk gewicht) van de oxiden doorgaans veel hoger dan van de andere mineraalgroepen. De kans, dat een "zwaar" mineraal dat er niet metaalachtig uitziet een oxide is, is dan ook vrij groot (behalve als we te maken zouden hebben met bijvoorbeeld lood- of bariummineralen, die altijd zwaar zijn).

De zeer sterke binding van de meeste elementen met zuurstof leidt tot stabiele en hechte kristalroosters, waardoor vele oxide-mineralen een grote hardheid hebben en zeer slecht oplosbaar zijn. Dit type mineralen vinden we dan ook vaak als stabiele overblijfsels in sedimentaire afzettingen en placers. Daarentegen zijn de hydroxiden weer erg zacht en doorgaans veel minder bestand tegen mechanische verwerking.

De meeste elementen, met uitzondering van zilver, goud, de platinametalen, de halogenen en nog weinige andere, kunnen als oxiden en/of hydroxiden voorkomen. We vinden ze vooral in de sterk oxiderende milieus aan het aardoppervlak, in de oxidatiezones van ertsaders en als gevolg van de metamorfose van sedimentgesteenten. Enkele belangrijke oxideminerale (bijvoorbeeld Korund, spinellen, en de meeste Ti-Nb-Ta-oxiden) ontstaan echter primair in magmatische en/of pegmatitische gesteenten.

### OXIDEN

Afgezien van het mineraal IJs (waterstofoxide, met de beroemde formule  $H_2O$  van water, afb. 2) behoort hier het mooi rode Cupriet (het koperoxide  $Cu_2O$ ) thuis. Het bevat 89 gewichtsprocent koper en is daarmee een zeer rijk kopererts uit de oxidatiezones van kopersulfide-ertsaders. Cupriet komt vaak vergezeld van gedegen Koper, Malachiet en Azuriet voor. Veel minder bekend zijn de koperoxiden Tenoriet, Paratenoriet (beide  $CuO$ ) en Delafossiet ( $CuFeO_2$ ), dat zoals u ziet ook ijzer bevat. Murdochiet, McConneliet en Credneriet zijn verwante buitenbeentjes. Zink kan onder bijzondere omstandigheden het rode Zinkiet ( $ZnO$ )

vormen. Het mineraal heeft ook bijzondere eigenschappen als halfgeleider en werd vroeger door radioamateurs in zelfgebouwde ontvangertjes toegepast. Verwant met Zinkiet zijn de (zeldzame) eenvoudige 1:1 oxiden zoals Lithargiet (PbO) en Periklaas (MgO).

### Korund, Chrysoberyl, Spinel

Robijn, saffier en alexandriet zijn de beroemde edele variëteiten van de aluminiumoxiden Korund ( $Al_2O_3$ ) en Chrysoberyl ( $Al_2BeO_4$ ). Kristallen van Korund en Chrysoberyl kunnen voorkomen in aluminiumrijke pegmatieten en metamorfe gesteenten en in de sedimenten en placers die daarvan afkomstig zijn. Dit geldt ook voor de edele, doorzichtige spinellen ( $MgAl_2O_4$ ), met *weinig* ijzer, zink, mangaan of chroom in de plaats van Mg en/of Al. De ijzer-, zink-, mangaan-, of chroomrijke oxiden met spinelstructuur en -kristalvorm (zo'n 20 afzonderlijke mineralen) kent de verzamelaar als de niet-edele spinellen Magnetiet, Frankliniet, Jakobsiet, Gahniet, Galaxiet, Hercyniet, Pleonast, Chromiet. Vooral Magnetiet en Chromiet zijn economisch belangrijk als ijzerresp. chroomertsen.

### Hematiet en Ilmeniet

Eveneens van groot belang zijn de eenvoudige oxiden Hematiet ( $Fe_2O_3$ ) en Ilmeniet ( $FeTiO_3$ ), waarvan jaarlijks miljoenen tonnen worden gewonnen als ijzer- en titaanertsen. Vooral Hematiet komt in een groot aantal verzamelwaardige variëteiten voor. Soms lijken deze belangrijke mineralen erg op elkaar en op Magnetiet en Chromiet of op de veel zeldzamere, verwante loodoxiden Magnetoplumbiet, Plumboferriet of op een rijtje weinig bekende titaanoxiden. Pseudomorfofen en diadochie maken de zaak er niet gemakkelijker op.

### Het trio $TiO_2$

Rutiël, Anataas en Brookiet vormen het mooie en bij de verzamelaar dan ook geliefde trio titaandioxiden ( $TiO_2$ ). Uiterlijk zijn ze bijna altijd herkenbaar en onderscheidbaar. Geen titaan maar tin bevat het verwante Cassiteriet ( $SnO_2$ ), het tinerts bij uitstek (afb. 3). In dit groepje horen ook nog Plattneriet ( $PbO_2$ ), Argutiet ( $GeO_2$ ), Ilmenorutiël ( $Ti,Nb,Fe$ ) $_2O_2$  en "Varlamoffiet".

### Nog veel meer titaan

Behalve de al genoemde titaanoxiden Ilmeniet, Ilmenorutiël, Rutiël, Anataas en Brookiet is er nog Perovskiet:  $CaTiO_3$ , genoemd naar de Russische graaf Perovsky en zonder veel economisch belang. Puur mineralogisch gezien echter is

Afb. 3. Etiket van het Geologisch Museum van Leningrad voor Cassiteriet en Kwarts

Форма № 3	
Министерство геологии СССР ЦЕНТР. НАУЧНО-ИССЛЕД. ГЕОЛОГОРАЗВЕД. МУЗЕЙ им. акад. Ф. Н. Чернышева Ленинград, В-26, В. О., Средний просп., д. 72-6	
Фамилия, и., о. автора	_____
Определение	<u>Касситерит в кварце</u>
Возраст	_____
Местонахождение	<u>Приморский край</u>
Год сбора	_____
Полевой №	_____
Муз. №	обр. <u>21.</u> колл.
№№ сопутствующих коллекций	_____
ЛКФ. Зак. 615. Тир. 30 000. 5/VI-69 г.	



Afb. 4. Columbiet/tantaliet

Perovskiet van bijzondere betekenis omdat, in de kristalstructuur ervan, het Ti geheel of gedeeltelijk vervangen kan worden door de elementen niobium en tantalium; dit gelijktijdig met een vervanging van calcium door natrium. Maar ook de zeldzame aardmetalen lanthanum, cerium enz. en yttrium, uranium en thorium passen in de structuur. Zo kan men Lopariet:  $(Na,Ce,Y,Ca)(Nb,Ti,Ta)O_3$ , opvatten als een van Perovskiet:  $Ca Ti O_3$ , afgeleid mineraal. Ongeveer hetzelfde geldt voor Rutiël. Op deze manier afgeleid kennen we tientallen Ti-Nb-Ta-oxiden die zeldzame aarden en uranium, thorium en nog wel meer metalen bevatten. Voorbeelden zijn: Pyrochloor, Betafiet, Microliet, Lopariet, Lueshiet, Mendelejewiet, Latrappiet, Aeschyniet, Polymigniet, Branneriet, Euxeniet, Polykraas, Samarskiet, Columbiet, Tantaliet (afb. 4), Tapioliet, Fergusoniet, Zirkeliet. Zoeken we de formules van deze mineralen op dan duizelt het misschien even. Gedenk echter het min of meer eenvoudige grondplan van deze meermetalige "exotische" oxiden.

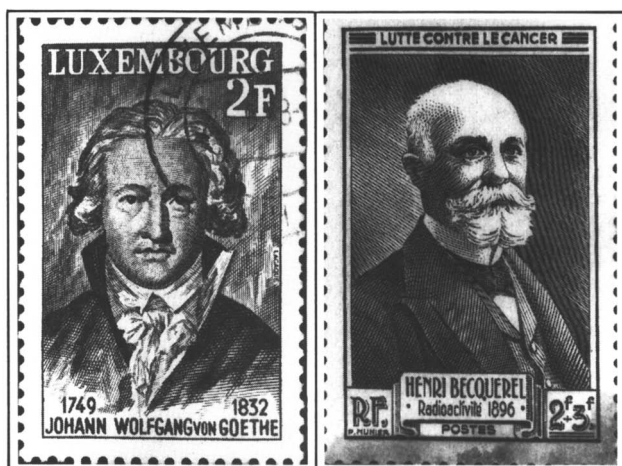
Vele van de bovengenoemde oxiden stammen uit pegmatieten of metamorfe gesteenten. De nu volgende hydroxiden treft men vooral aan in sedimentgesteenten en in verweringslocaties.

## HYDROXIDEN

### "Limoniet", "bauxiet" en "bruinsteen"

Bovenstaande technische benamingen worden gebezigd voor bepaalde economisch zeer belangrijke ijzer-, aluminium- en mangaanertsen. Jaarlijks worden miljoenen tonnen gewonnen. Mineralogisch gezien bestaat elk van deze ertsen uit een mengsel van (zeer kleine) kristalletjes, en ook amorse fasen, van verschillende mineralen. Zo bestaat "limoniet" vaak voor een groot percentage uit het mineraal Goethiet (afb. 5) maar kan bovendien nog Lepidokrokiet, Akaganeiet, Feroxyhyt en de amorse fasen siderogel of stilpnosideriet bevatten. Chemisch allemaal  $FeO(OH)$ . In de natuur zijn limonieten altijd verontreinigd met mangaan, aluminium, silicium en vaak vanadium en fosfaat. Roest bestaat uit limoniet-"mineralen". Afhankelijk van de ontstaanswijze kennen we limoniet als compacte, bruinzwarte, vrij harde, "glaskop"-achtige massa's; als zachte, gelig-rode oker; als roodbruine, vormloze bouwzels; als knollen; stralig; als korsten op andere mineralen. Goethiet komt ook puur grofkristallijn voor en is dan een zeer verzamelwaardig mineraal. Het zeldzamer Lepidokrokiet is, in fijne, rode plaatjes en rozetten, voor de micromounter interessant. Pseudomorfofen van Goethiet (limoniet) naar primaire of andere ijzermineralen komen veel voor.

"Bauxiet" is in feite een zeer fijnkorrelig mengsel van de mineralen Gibbsiet, Diaspoor, Boehmiet en het amorse alunogel. Soms worden nog aangetroffen Bayeriet, Nordstrandien en nog wel meer aluminiumhydroxiden; chemisch allemaal  $AlO(OH)$  of



Afb. 5. Goethiet ontleent zijn naam natuurlijk aan Goethe, die behalve kunstenaar en geleerde ook een groot natuurliefhebber was

Afb. 6. Becquerel was de eerste die de radioactiviteit op het spoor kwam

Al(OH)<sub>3</sub>. In sommige milieus vormen aluminiumhydroxiden min of meer grote, afzonderlijke kristalletjes en zijn dan de moeite van het micromounten waard.

“**Bruinsteen**” is de verzamelnaam voor mengsels van mangaanoxiden en -hydroxiden. Ook de befaamde diepzee-mangaanknollen horen hier thuis. Net als bij limoniet en bauxiet ontstaat het bruinsteenmengsel meestal uit onzuivere, uitgevlokte colloïden (gelei-achtige massa's) die ontwateren en verharderen. Bruinsteen (grotweg MnO<sub>2</sub>) kan bestaan uit de mineralen Pyrolusiet, Ramsdelliet, Nsutiet, Romanechiet, Kryptomelaan, Hollandiet, Manganiet, Birnessiet, Coronadiet, Todorokiet, Woodruffiet, Asbolaan en manganogel. “Wad” en “Psilomelaan” zijn termen voor zachte, resp. hardere bruinstenen. Pyrolusiet en Manganiet, die hydrothermaal zijn gevormd, kunnen mooie, grof kristallijne, metalig uitziende kristalgroepen vormen en zijn dan geliefd als verzamelobject. In mindere mate geldt dit voor de mangaanoxiden Hausmanniet, Groutiet, Pyrochroiet en Bixbyiet.

Wat de structuur betreft zijn de bekende hydroxiden Bruciet: Mg(OH)<sub>2</sub>, Sassolien: B(OH)<sub>3</sub>, Heterogeniet: CoO(OH) en nog wel een twintigtal zeer zeldzame hydroxiden van zink, calcium, nikkel, lood, chroom, tin, indium, germanium en gallium, verwant met de bruinsteen/bauxiet/limoniet-achtige mineralen.

## De zogenaamd okerachtige oxiden

Altijd in kleine hoeveelheden, soms in aardige kristalletjes, maar vaker als overkorsting, komen allerlei lichtgekleurde, gele, groene en bruine oxiden voor van half-metalen en metalen die wel worden samengenomen onder de noemer “okers” (Eng.: ochres, Duits: Ocker). Zo kennen we van arseen Arsenolith en Claudetiet, beide As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Het van oude detectives bekende rattekruid heeft dezelfde samenstelling als deze natuurlijke arsenicumoxiden. Van antimoon is een hele serie oxiden bekend, waaronder Valentinet, Senarmontiet, Stibiconiet, Cervantiet, Partziet, Bindheimiet en nog zeker zo'n 12 andere. Van bismut is Bismiet (niet te verwarren met Bismuthiniet) nog het meest bekende oxide. Natuurlijke minerale loodoxiden zoals Minium (menie), Lithargiet, Massicot en Plattneriet komen in tegenstelling tot loodsulfiden maar in zeer kleine hoeveelheden voor.

Wel zeer bont weet zich het metaal vanadium (bekend van de legeringen in uw gereedschapskist) als oxidevormer te gedragen:

zeker zo'n 40 verschillende gele, rode, zwarte, bruine vanadiumoxiden zijn er bekend. Vanoxiet, Vanaliet, Alvaniet, Navajoiet, Hewettiet en Rossiet zijn enkele aardige namen. De metalen wolfram en molybdeen vormen maar weinig “okers”.

## Uranium, een hoofdstuk apart

Het pekblende ofwel Uraniniet werd zo rond 1770 herkend als een metaaloxide van een toentertijd nog onbekend metaal. Nu wordt het UO<sub>2</sub> (of het al verder tot U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> geoxideerde mineraal) gebruikt als grondstof voor de kernenergie. Chemisch en mineralogisch is uranium vooral interessant vanwege zijn grote en kleurige rijkdom aan verweringsproducten en associaties met andere mineralen. Eerder al vonden we uranium als bestanddeel van vele primaire Ti-Nb-Ta-oxiden, die ook nog de metalen van de zeldzame aarden bevatten. Bij verwerking van deze mineralen en vooral van Uraniniet zelf gedraagt het uranium zich totaal anders dan de vergezellende metalen en geeft aanleiding tot de vele felgele, -groene en -oranje secundaire mineralen. Deze bevatten dan de zgn. uranylgroep: (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. Er zijn zo'n 20 uranylhydroxiden, waarvan de bekendste zijn: Schoepiet, Becquereliet (afb. 6), Curiet (afb. 7), Fourmarieriet, Billietiet, Vandenbrandeiet en Vandendriesscheiet. Vanwege het radioactief verval van uranium (en het ermee verwante thorium) bevatten de primaire en vele van de secundaire uraniummineralen nog radiogeen lood, helium en radium, die gebruikt kunnen worden voor dateringsdoeleinden. Hoewel de radioactieve straling van kleine stukjes uraniummineralen niet direct gevaarlijk is, dient men er echter goed op te letten dat het poeder of stof, dat bij aanraking en bewerking van uraniummineralen vrijkomt, wel gevaarlijk is als het kan worden ingeademd of langdurig op of in de huid kan blijven zitten. Wees dus voorzichtig bij het hanteren van deze mineralen en bewaar ze bij voorkeur in een (plastic) doosje opdat er geen fragmentjes of stof vrij kunnen komen.



Afb. 7. Curiet is genoemd naar Marie en Pierre Curie

Hoewel hier de bespreking van de oxiden en hydroxiden eindigt, zijn er sommige leerboeken die een zevental jodaten (zeer zeldzame mineralen met de (IO<sub>3</sub>)-groep in de formule) en/of de selenieten, selenaten, tellurieten, telluraten, wolframaten (kunnen misschien beter bij de sulfaten worden besproken) nog tot de oxiden rekenen.

De Kwarts- (SiO<sub>2</sub>-) mineralen kunnen zowel tot de oxiden als tot de silicaten worden gerekend.

## LITERATUUR

H.J. Roessler: Lehrbuch der Mineralogie; 2e druk, 1981, VEB Verlag, Leipzig, DDR.

Fleischer: Glossary of Mineral Species; 1987; The Mineralogical Record.