

Inhoud:

ZEOLIETEN, deel I	113	Het Fen-carbonatietcomplex, Zuid-Noorwegen	135
Fossiele algen, stromatolieten en wat daarmee samen- hangt, deel II	122	Het gebruik van kunstharsen als bescherming tegen oxidatie van pyriet	139
GEOCOMpositie 5	130	Het Pél��-model: Invloed van vulkanen op klimaat en leven op aarde	142
Mineralen en gassen: basis voor de bouwstenen en structuren van het leven, deel 3	131	Het bemonsteren en analyseren van fijn grind	144

ZEOLIETEN

deel I: Interessante mineralen, die meer aandacht verdienen

door Theo Klopogge

In het algemeen vormen zeolieten een groep van mineralen met weinig kleur en met meestal kleine kristalletjes. Een uitzondering hierop vormen natuurlijk de w  l grote exemplaren uit Poona in India. Deze grote kristalgroepen zijn in veel musea een lust voor het oog. Maar ook de kleine kristalletjes van voornamelijk micromountformaat zijn vaak van uitzonderlijke schoonheid en variatie. Wie eenmaal het nodige weet over zeolieten, hun structuur, ontstaanswijze, voorkomen en toepassingen, zal met andere ogen naar deze mineralen kijken en zal, overigens met enige moeite, vele interessante stukjes kunnen vinden voor zijn of haar verzameling.

Over het algemeen weten we wel dat zeolieten kunnen voorkomen in holten en kieren in basalt en andere uitvloeiingsgesteentes zoals bijvoorbeeld in de Eifel (zie bijvoorbeeld de Gea-specials over de Eifel, 1987, nr. 1, en de Laacher See, 1977, nr. 1). Daarnaast kunnen zeolieten voorkomen in aan vulkanisme gerelateerde hydrothermale omzettingen. Tegenwoordig is het duidelijk dat zeolieten ook een zeer veel voorkomende groep van authigene (ter plaatse nieuw gevormde) silicaten in sedimentaire gesteentes zijn.

Zeolieten zijn al meer dan 200 jaar bekend, maar pas in de tweede helft van deze eeuw kwamen ze echt in de belangstelling te staan door enerzijds de ontdekking van grote voorkomens in vulkanische tuffen en anderzijds door de ontdekking van hun grote toepasbaarheid in allerlei industriële processen. Om precies te zijn werden de zeolieten in 1756 ontdekt door de Zweedse mineraloog Freiherr Axel Frederick Cronstedt. Deze in 1722 in Str  ppstra geboren en in 1765 overleden wetenschapper begon zijn studie wiskunde en natuurwetenschappen in 1738. Een van zijn professoren was Anders Celcius, welbekend van de gelijk-

namige temperatuurschaal. Als gevolg van financiële problemen kon hij zijn studie niet afmaken. Vervolgens ging hij naar de mijnschool, waarna hij uitgroeide tot een van de belangrijkste hervormers van de toenmalige mineralogie. Zo ontdekte hij het element nikkel. Ook toonde hij met behulp van de chemie aan, dat het toenmalig onderscheid tussen aard- en rotsertsen fout was en dat er onderscheid moest worden gemaakt tussen eenvoudige mineralen en gesteenten opgebouwd uit verschillende mineralen.

Hij gaf deze groep mineralen de naam zeoliet vanwege hun zeer aparte gedrag bij verhitting in een blaaspijp. (De blaaspijpmethode is dan ook jarenlang door amateur- en professionele mineralogen gebruikt om zeolieten als zodanig te kunnen identificeren.) Hij rapporteerde hierover in een artikel met als titel *R  n och beskrifning om en obekant b  rg art, som kallas zeolites* in de *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm*. Zeoliet is afgeleid van de Griekse woorden *zeo* en *lithos* en betekent letterlijk "kooksteen", want het lijkt namelijk alsof de steen bij verhitting staat te koken. Dit komt doordat zeolieten in natuurlijke toestand eigenlijk een beetje lijken op een spons met een heleboel kanaaltjes, gevuld met water. Tegenwoordig is het dan ook haast onmogelijk om wetenschappelijke literatuur op het gebied van (toegepaste) mineralogie en anorganische chemie open te slaan zonder artikelen over (synthetische) zeolieten tegen te komen.

In de eerste jaren na hun ontdekking werden zeolieten gezien als niet anders dan mineralogische curiositeiten en kwamen ze over het algemeen niet verder dan een stoffig plekje in een lade in een museum of bij een verzamelaar. Dit in tegenstelling tot de belangstelling van de heren chemici, die al halverwege de vorige eeuw uitgebreid onderzoek deden aan zeolieten, vanwege hun *dehydratie* (ontwatering) en *rehydratie* (water weer opnemen) zonder verlies van de eigenlijke kristalstructuur, en de mogelijkheid tot het absorberen van allerlei organische moleculen zoals benzeen, alcohol en chloroform.

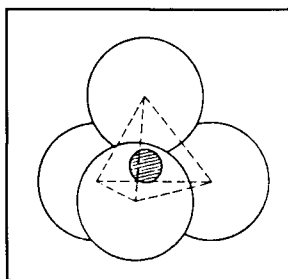
In de jaren '20 en '30 werd het principe van de moleculaire zeven beschreven. Een **moleculaire zeef** is een poreus materiaal waarbij de grootte van de porie bepaalt of een te absorberen molecule wel of niet in de porie past. Het gevolg hiervan is dat er een scheiding optreedt tussen moleculen van verschillende grootte. Een groot probleem voor industriële toepassing van dit principe was het ontbreken van commerciële voorkomens van zeolieten. De chemici gingen dan ook zo rond het begin van de Tweede Wereldoorlog naarstig op zoek naar mogelijkheden om zeolieten op grote schaal te synthetiseren. Veel van het initiële werk op dit gebied werd verricht door de Linde-groep van Union Carbide Corporation in Tonawanda in New York, later gevolgd door andere grote olie-petrochemische industrieën zoals Mobil, Shell, Exxon en andere. Tot hun verrassing vonden zij echter allerlei zeolietstructuren die afweken van de bekende natuurlijke zeolieten. Tegenwoordig kijken we niet meer op van de tonnenproductie van zeolieten voor toepassingen in bijvoorbeeld de petrochemische en de zeepindustrie. Heden ten dage worden nog steeds nieuwe zeolietstructuren ontdekt en toegepast (denk bijvoorbeeld maar aan de OMO Power niet zo lang geleden). Pas aan het eind van de jaren '50 werd het de geologen duidelijk dat ook in de natuur grote voorkomens van zuivere zeolieten bestonden, zoals bijvoorbeeld in laaggradig metamorfe gesteentes in Nieuw-Zeeland en de Green Tufts in Japan. Het gevolg van dit alles was dat in minder dan twintig jaar de status van de zeolieten van curiositeit in een museum veranderde in een van de belangrijkste industriële mineralen. Zo'n twintig jaar geleden werd al jaarlijks meer dan 300.000 ton zeolitische tuffen gewonnen. Tegenwoordig is dat al toegenomen tot meer dan een miljoen ton per jaar.

Mineralogie

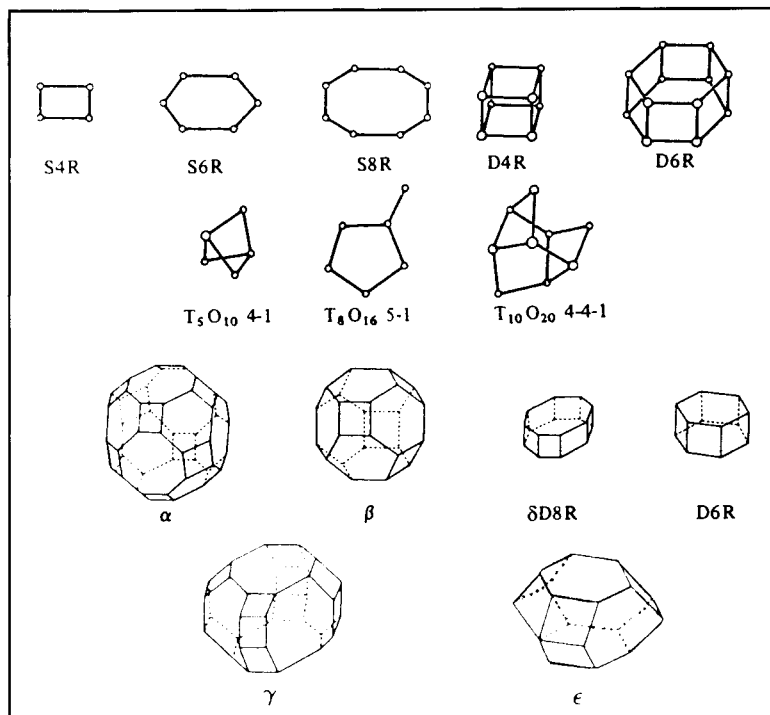
Kort gezegd bestaan zeolieten uit een oneindige driedimensionale structuur van water bevattende aluminiumsilicaten met alkali- of aardalkali-elementen (voornamelijk natrium, kalium, calcium, magnesium, strontium, barium). Daarom worden ze tot de tektosilicaten gerekend. Verdere karakteristieken bestaan uit de mogelijkheid om water op te nemen en af te geven en om de (aard)alkali-kation uit te wisselen zonder dat er een verandering in de aluminosilicaat-structuur optreedt. Wat betreft deze eigenschappen zijn er dus de nodige overeenkomsten te herkennen met kleimineralen. De zeolieten behoren tot een van de grootste bekende mineraalgroepen met wel meer dan 40 uit de natuur bekende mineralen. Daarnaast zijn er meer dan 100 verschillende zeolieten zonder natuurlijke equivalenten in het laboratorium gesynthetiseerd.

Chemische samenstelling

Zeolieten behoren net als de veldspaten tot de tektosilicaten, bestaande uit een driedimensionaal netwerk van SiO_4^{4-} tetraeders waarbij alle vier de zuurstofatomen verbonden zijn met de volgende tetraeders. Afb. 1. Dit leidt ertoe dat in de simpelste vorm zonder substituties (elektrisch neutraal) een Si:O-ratio van 2:1 wordt gevonden, gelijk aan die van kwarts. In zeolieten echter is een deel van het vierwaardig silicium vervangen door driewaardig aluminium, waardoor er een negatieve lading in het netwerk ontstaat. Deze lading wordt gecompenseerd door de aanwezigheid van uitwisselbare mono- en divalente ($1+$ en $2+$)



Afb. 1. Schematische weergave van een Si-O-tetraeder.



Afb. 2. Schematisch overzicht van de verschillende secundaire bouwstenen (a) en enkele typen polyedra in zeolietnetwerken (b) α 26-hedron type I, β 14-hedron type I, δ dubbele 8-ring (D8R), dubbele 6-ring (D6R), γ 18-hedron en ϵ 11-hedron (naar Meier, 1968; Breck, 1974).

kationen, zoals natrium, kalium, calcium en magnesium. In het algemeen is de verhouding aluminium : uitwisselbare kation altijd 1:1 en de ratio (Al+Si) : O is altijd 1:2. De grote hoeveelheid aan verschillende zeolieten wordt veroorzaakt doordat in een driedimensionaal netwerk met een open poriestructuur (ook wel kanalen genoemd) de tetraeders op verschillende manieren aan elkaar gekoppeld kunnen worden, zoals bij de kristallografische structuur verder zal worden uitgelegd. Het is duidelijk dat, zoals voor alle mineralen die variatie in samenstelling kunnen vertonen, de samenstelling gevolgd heeft voor zowel de fysische als chemische eigenschappen.

Kristallografische structuur

Een van de eerste dingen die opvalt bij zeolieten is het relatief lage soortelijk gewicht tussen de 2.0 en 2.2, vergeleken met andere tektosilicaten zoals veldspaten en kwarts (S.G. 2.6-2.7). Dit is een duidelijke aanwijzing dat een groot gedeelte van de structuur bestaat uit poriën. Na *dehydratie* (verwijdering van het water uit de structuur) kan wel 50 % van het totale volume uit poriën bestaan. Eenvoudig gezegd kan de structuur worden voorgesteld als een driedimensionaal netwerk van AlO_4^- en SiO_4^- tetraeders, die via alle zuurstofatomen op de hoekpunten aan elkaar bevestigd zijn. De structuur van zeolieten lijkt dus nog het meest op die van veldspaten en veldspatoïden, waarin een monovalent ($1+$) kation plus een aluminium-atoom ($3+$) voorkomt als vervanging van een silicium-atoom ($4+$). Dit leidt dan tot een algemene formule voor de eenheidscel van zeolieten van $M_{a/n}(\text{AlO}_2)_a(\text{SiO}_2)_b \cdot w\text{H}_2\text{O}$, waarin M is het uitwisselbare kation met valentie n, w is het aantal watermoleculen en a en b zijn kleine, gehele getallen. De som a+b is het totale aantal tetraeders in de eenheidscel en de verhouding b/a kan variëren tussen 1 en 5. Simpel gesteld kan gezegd worden dat de structuur bestaat uit ruwweg drie eenheden: 1) het aluminosilicaat-netwerk, 2) met elkaar verbonden poriën of kanalen met de uitwisselbare kationen en 3) watermoleculen ingesloten in de kanalen.

Vanwege het feit dat zoveel verschillende zeolieten met verschillende structuren bestaan is er gezocht naar een manier om een soort van classificatie te kunnen aanbrengen. Hierbij werd gezocht naar eenheden die op een bepaalde manier in de structuur voorkomen. Op deze manier ontstonden de zogenaamde bouw-eenheden (*building blocks*). Onder de primaire bouw-eenheden worden de tetraeders van een centraal silicium of aluminium omringd door vier zuurstofatomen verstaan, maar deze geven geen mogelijkheid tot classificatie omdat ze in alle zeolieten voorkomen. Daarom is men overgegaan tot de definitie van secundaire bouw-eenheden, waarin wordt gekeken naar groepen van tetraeders. Hierbij worden enkele ringen onderscheiden met 4, 5, 6, 8, 10 en 12 tetraeders, dubbele ringen met 4, 6 en 8 tetraeders en grotere polyedrische eenheden (Afb. 2). De huidige classificatie is gebaseerd op een combinatie van de netwerk-topologie en de secundaire bouw-eenheden (Breck, 1974). Op deze manier kunnen zeven groepen onderscheiden worden (Tabel I). Tabel II geeft een overzicht van de meest algemene zeolieten volgens de indeling van Tabel I.

Tabel I. Indeling van zeolieten volgens secundaire bouw-eenheden (Breck, 1974)

groep	secundaire bouw-eenheid	afkorting
1	enkele 4-ring	S4R
2	enkele 6-ring	S6R
3	dubbele 4-ring	D4R
4	dubbele 6-ring	D6R
5	complex 4-1, T_5O_{10} eenheid	4-1
6	complex 5-1, T_8O_{16} eenheid	5-1
7	complex 4-4-1, $T_{10}O_{20}$ eenheid	4-4-1

Tabel III. De belangrijkste macroscopische karakteristieken van enkele bekende zeolieten

Naam	H	streep	kleur	transp.	glans	splijting	S.G.	morfologie
analcim	5-5,5	wit	wit,geel grijs,rood- achtig	dz,dsch	ggl,mat	zeer onvol- komen 001	2,2-2,3	xx,massen korrelige aggr
harmotoom	4,5	wit	wit,grijs geel,rood	dz,dsch	ggl	onvolkomen	2,44-2,5	xx
phillipsiet	4,5	wit	wit,geel roodachtig	dz,dsch	ggl	goed 010/001	2,2	xx
gismondien	4,5	wit	wit,grijs roodachtig	dz,dsch	ggl	onvolkomen	2,26	xx, halfkegel- vorm. aggr.
laumontiet	3-3,5	wit	wit,grijs, geel,rood	dsch	ggl,mat	volmaakt	2,25-2,35	xx, aardachtig vz en mass. aggr.
natroliet	5-5,5	wit	wit,grijs roodachtig geelbruin	dz,dsch	ggl,zgl	volmaakt	2,2	xx,drusen radiaalvz, mass aggr poeder
scoleciet	5-5,5	wit	wit,geel bruinig	dz,dsch	ggl,zgl	goed	2,1-2,4	xx,drusen bollen, klompjes
mesoliet	5	wit	wit,grijs gelig	dz,dsch	ggl,mat	volmaakt 101	2,2-2,4	xx,mass aggr, sferoliet
thomsoniet	5-5,5	wit	wit,geel roodachtig	dz,dsch	ggl	volmaakt 010 goed 100	2,3-2,4	xx, radiaalvz, niervormig compacte aggr
gonnardiet	4,5-5	wit	wit	dz,dsch	ggl	geen	2,3	compacte vz aggr, radiaalvz
edingtoniet	4-4,5	wit	wit,grijs roze	dz,dsch	ggl	volmaakt	2,7	xx, mass aggr
chabaziet	4,5	wit	wit,geel roodachtig	dz,dsch	ggl	onvolkomen	2,08	xx,drusen
gmeliniet	4,5	wit	wit,geel roze	dz,dsch	ggl	onvolkomen	2,03	xx,drusen
mordeniet	5	wit	wit,gelig roodachtig	dz,dsch	ggl,zgl	volmaakt 100	2,1	xx, radiaalvz, niervormig aggr
epistilbiet	4	wit	wit,gelig roodachtig bruinig	dz,dsch	ggl	volmaakt 010	2,2-2,3	xx, bundels sferoliet
heulandiet	3,5-4	wit	wit,grijs rood,bruin	dz,dsch	ggl,pm	volmaakt	2,2	xx, aggr
clinoptiloliet	3,5-4	wit	wit,geel	dz,dsch	ggl	volmaakt	2,1-2,2	aggr
stilbiet	3,5-4	wit	wit,rood geel,bruin	dz,dsch	ggl,zgl	volmaakt	2,1-2,2	xx, schoven waaiers

H = hardheid, transp. = transparantie, dz = doorzichtig, dsch = doorschijnend, ggl = glasglans of glasachtig, zgl = zijdeglans of zijdeachtig, pm = parelmoer, S.G. = soortelijk gewicht, xx = kristallen, aggr = aggregaten, vz = vezelig, mass = massief

De belangrijkste zeolieten

Tabel III geeft een overzicht van de belangrijkste macroscopische eigenschappen van de bekendste natuurlijke zeolieten zoals die hieronder worden beschreven.

Groep 1

Analciem (Afb. 3, 4 en foto A) is voor het eerst beschreven door Dolomieu in 1784 in materiaal van de Cyclopen-eilanden. De naam kreeg het van Haüy in 1801; analciem is afgeleid van of het Griekse woord *analceiè*, wat krachteloosheid betekent, of *analkis*, wat zwak betekent. Alhoewel de structuur van analciem niet een van de simpelste is, was het wel een van de eerste structuren die werd opgehelderd. Analciem vormt het natrium-eindlid in een reeks met toenemend calcium-gehalte tot het calcium-eindlid wairakiet. Hierbij verandert ook de kristalstructuur van kubisch naar pseudokubisch. In werkelijkheid is wairakiet (genoemd naar het vulkanische gebied Wairakei op Nieuw-Zeeland) monoklien. Analciem komt vaak voor als pseudomorfosen naar leuciet, nefelien en sodaliet. Twee minder bekende variëteiten van analciem met een duidelijk minder geordende structuur zijn viseiet en

kehoeiet. Het zijn tot nog toe de enige bekende zeolieten waarin een andere vervanging dan silicium door aluminium voorkomt. In beide gevallen treedt vervanging van silicium door fosfor op. De chemische formules van viseiet en kehoeiet zijn $\text{Na}_2\text{Ca}_{10}[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_6(\text{PO}_2)_{10}(\text{H}_3\text{O}_2)_{12}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Zn}_{5,5}\text{Ca}_{2,5}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{PO}_2)_{16}(\text{H}_3\text{O}_2)_{16}]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Enkele bekende vindplaatsen zijn onder andere op de al eerder genoemde Cyclopen-eilanden voor Catania (Sicilië), Montecchio Maggiore (Italië), in de groeve Rauschermühle bij Niederkirchen (Pfalz), in de ertsaders bij St. Andreasberg (Harz), bij Arendal (Bamble-gebied, Noorwegen) en op het eiland Skye (Schotland).

Phillipsiet is eigenlijk het belangrijkste lid van deze groep zeolieten. De structuur is opgebouwd uit 4-ringen en 8-ringen, waardoor er een tweedimensionaal, onderling verbonden kanalenstelsel ontstaat (Afb. 3, 5 en foto B). Het mineraal is vernoemd naar de Engelse mineraloog W. Phillips (1775-1829). Phillipsiet komt eigenlijk altijd voor op andere mineralen en vertoont vaak tweelingen. Bekende vindplaatsen van dit tamelijk algemene mineraal zijn onder andere Nidda bij Vogelsberg, Sasbach (Kaiserstuhl), Antrim (Noord-Ierland), Vesuvius en op IJsland.

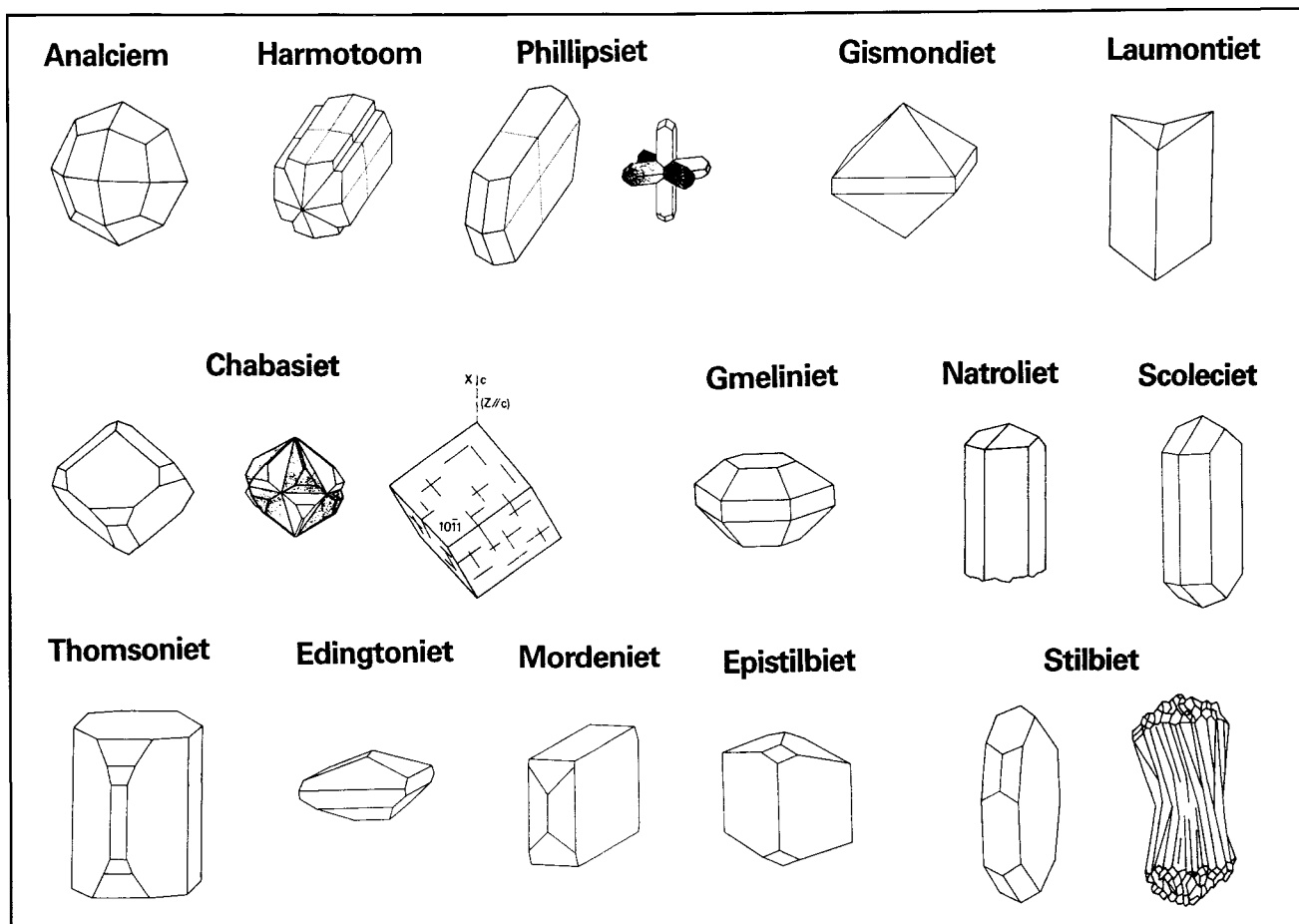
De structuur van **harmatoom** (Afb. 3) is vergelijkbaar met die van phillipsiet, met als enige verschil dat de uitwisselbare kationen

Tabel II. Classificatie van natuurlijke en enkele synthetische zeolieten

Groep	SBU	mineraal	formule	kristalsysteem
1	S4R	Analciem	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		Harmatoom	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{22}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		Phillipsiet	$(\text{K}, \text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	orthorombisch
		Gismondien	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		P*	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		Paulingiet	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Ba})_{76}[(\text{AlO}_2)_{152}(\text{SiO}_2)_{520}]\cdot 700\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		Laumontiet	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{46}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		Yugowaraliet	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		Erioniet	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_{4,5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	hexagonaal
		Offretiet	$(\text{K}_2, \text{Ca})_9[(\text{AlO}_2)_{18}(\text{SiO}_2)_{42}]\cdot 50\text{H}_2\text{O}$	hexagonaal
2	S6R	Linde T*	$(\text{Na}_3\text{K}_7)[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{35}]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$	hexagonaal
		Levyn	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	trigonaal
		Omega*	$\text{Na}_{6,8}\text{TMA}_{1,2}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$	
		Sodaliet hydraat	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]\cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		Losod	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$	
		Linde A*	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		N-A*	$\text{Na}_4\text{TMA}_3[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{17}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$	kubisch
3	D4R	ZK-4*	$\text{Na}_8\text{TMA}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15}]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		Faujasiet	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29,5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}]\cdot 235\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		Linde X*	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$	kubisch
4	D6R	Linde Y*	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]\cdot 250\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		Chabaziet	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	trigonaal
		Gmeliniet	$\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{16}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	hexagonaal
		ZK-5*	$(\text{R}, \text{Na}_2)_{15}[(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}]\cdot 98\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		L*	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$	
		Natroliet	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch
		Scoleciet	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	monoklien
5	Complex 4-1 T ₅ O ₁₀	Mesoliet	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}]\cdot 64\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		Thomsoniet	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch
		Gonnardiet	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_{8}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch
		Edingtoniet	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch
		Mordeniet	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch
6	Complex 5-1 T ₈ O ₁₆	Dachiardiet	$\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{19}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		Ferrieriet	$\text{Na}_2\text{Mg}_4[(\text{AlO}_2)_{11}(\text{SiO}_2)_{61}]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch
		Epistilbiet	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		Bikitaet	$\text{Li}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		Heulandiet	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	monoklien
7	Complex 4-4-1 T ₁₀ O ₄₀	Clinoptiloliet	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	monoklien
		Stilbiet	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$	kubisch
		Brewsteriet	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	monoklien

* synthetische zeolieten

SBU = secundaire bouweenheid, TMA en R zijn organische moleculen



natrium en calcium zijn vervangen door barium. Hierdoor is het verschil met phillipsiet eigenlijk alleen door röntgendiffractie en chemische analyses te bepalen. Het woord harmatoom is afgeleid van het Griekse woorden *harmos*, wat samenstelling, verbinding betekent en *temnein*, wat snijden betekent. Dit vrij zeldzame mineraal komt in mooie kristallen voor bij St. Andreasberg en Idar-Oberstein. Andere vindplaatsen zijn bijvoorbeeld Kongsberg (Noorwegen), Old Kilpatrick (Schotland) en Strontian (Engeland).

Ook **gismondien** (Afb. 3) bestaat uit aan elkaar gekoppelde 4-ringen en 8-ringen, net als in phillipsiet en harmatoom. Doordat de koppeling echter op een andere manier plaatsvindt, is ook het kanalsysteem van dit mineraal totaal anders. Gismondien is genoemd naar de Italiaanse mineraloog C.G. Gismondi (1762-1824), die als eerste dit materiaal uit de lava van de Vesuvius bij Capo di Bove heeft beschreven. Andere bekende vindplaatsen in Europa zijn Groschlattengrün (Beieren), Schiffenberg (bij Giessen, ten N van Frankfurt) en Nikolstadt bij Liegnitz (Polen).

In tegenstelling tot de vorige zeolieten bestaat **laumontiet** (Afb. 3) uit 4-, 6- en 10-ringen. Het verlies van water gedurende verhitting van dit mineraal gebeurt in enkele stappen. De gedeeltelijk ontwaterde vorm staat ook wel bekend als leonhardiet. Laumontiet moet als het even kan in water bewaard worden, aangezien het anders zijn kristalwater aan de lucht verliest en de kristallen langzaam verbrokkelen. Laumontiet vertoont vaak een vezelige of stengelige habitus, soms zelfs een radiaalstralige. Daarnaast komen soms tweelingen voor in de vorm van zwaluwstaarten, net als bij gips. Het mineraal is vernoemd naar zijn ontdekker, de

Afb. 3. Overzicht van de belangrijkste habita van de verschillende natuurlijke zeolieten.

mineraloog Gilles Laumont (in 1785). Laumontiet behoort tot de meer algemene zeolieten en kan op vele plaatsen in Europa gevonden worden (Ardennen, Pyreneeën, Noord-Noorwegen, Oberstein in de Hunsrück en Bolzano in Italië). Opvallend grote kristallen met wel 30 cm lengte zijn bekend van Bishop in Californië (Verenigde Staten).



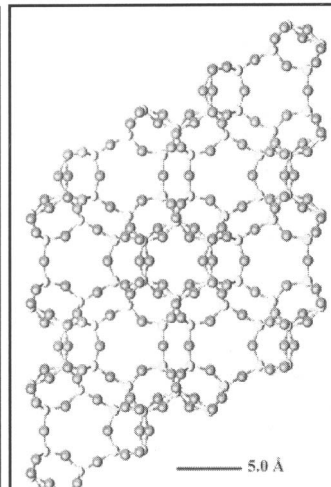
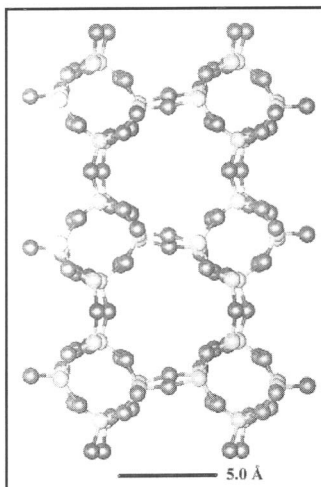
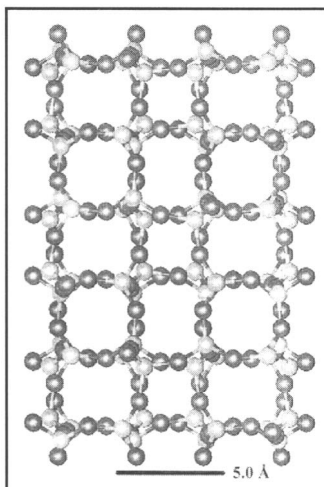
Foto A. Analcim, diameter ± 55 mm; Tirol, Italië. Collectie NNM, Leiden, nr. 163645.

Afb. 4. Structuur van de groep 1 zeoliet analciet in 'ball and stick'-representatie.

Afb. 5. Structuur van phillipsiet (groep 1 zeoliet).

Afb. 6. Structuur van de groep 2 zeoliet erioniet.

Als laatste in groep 1 wordt **Yugawaraliet** genoemd. Dit mineraal dankt zijn naam aan de hete bron van Yugawara, Japan. Deze zeoliet komt ook op IJsland voor. Foto C.



Groep 2

De zeolieten uit groep 2 hebben allemaal een structuur met daarin een enkele 6-ring als algemene secundaire bouweenheid. Hexagonale ringen komen dan ook regelmatig voor in deze groep van zeldzame zeolieten. Hiertoe behoren erioniet, offretiet, levyn en als buitenbeentje de aan deze groep gerelateerde veldspatoïd sodaliet.

Erioniet (Afb. 6) bestaat uit een hexagonale structuur met parallelle dubbele 6-ringen met een kooistructuur vergelijkbaar met die in cancriniet.

Offretiet lijkt qua structuur veel op erioniet maar is opgebouwd uit dubbele 6-ringen, gmeliniet-eenheden en cancriniet-eenheden.

Sodaliet is eigenlijk geen zeoliet maar eerder een veldspatoïd met over het algemeen een behoorlijke hoeveelheid chloor in de structuur. Dat we sodaliet hier toch beschrijven heeft te maken met de overeenkomsten in de structuur vergeleken met de structuur van zeolieten en het feit dat gedurende de synthese van zeolieten regelmatig een gehydrateerde vorm (met kristalwater) van sodaliet wordt gevonden. Sodaliet heeft zijn naam te danken aan zijn samenstelling (soda duidt op het natrium, *sodium* in het Engels). Opvallend voor dit mineraal is vooral de blauwige kleur. Bekende vindplaatsen zijn Laacher See en de Monte Somma (Vesuvius, Italië).

Groep 3

Zeolieten uit groep 3 zijn niet uit de natuur bekend. Zeoliet A, ook wel **Linde A** genoemd, is de enige bekende structuur uit groep 3 (Afb. 7) en vormt een van de belangrijkste commerciële zeolieten voor gebruik als moleculaire zeef. De structuur van A bestaat uit twee types polyeders, te weten dubbele 4-ringen en eenheden vergelijkbaar met die in sodaliet.

Groep 4

De belangrijkste structurele eenheid in de zeolieten van deze groep bestaat uit een dubbele 6-ring als secundaire bouweenheid. Tot deze groep behoren naast de natuurlijke zeolieten faujasiet, chabasiet en gmeliniet ook de belangrijke synthetische zeolieten X en Y. Deze laatste twee zeolieten spelen een zeer belangrijke rol als katalysator in de petrochemische industrie.

De structuur van **faujasiet** (Afb. 8) en de hiermee gerelateerde zeolieten X en Y bestaat uit een koppeling van de dubbele 6-ringen met sodaliet-eenheden. Hierbij is elke sodaliet-eenheid gekoppeld aan vier andere met daartussen een soort van hexagonaal prisma. Hierdoor ontstaat een zeer open structuur met

grote open kooien (open holten), begrensd door vier grote kanalen (verbindingen) ter grootte van een 12-ring naar aangrenzende kooien.

Chabasiet (Afb. 3) bestaat uit dubbele 6-ringen die aan elkaar gekoppeld worden door schuinstaande 4-ringen. Het gevolg hiervan is dat er een structuur van onderling verbonden open kooien met een ellipsoïde vorm ontstaat. Deze kooien kunnen worden bereikt door 6 openingen ter grootte van een 8-ring. De naam chabasiet werd in 1788 ingevoerd door Bosc d'Antic voor materiaal uit Oberstein. De naam chabasiet is afgeleid van het Griekse woord *chabosios* wat 'een of andere steen' betekent. Naast de klassieke vindplaats langs de weg tussen Idar en Oberstein is het ook bekend van Nidda (Vogelsberg) en in kwartsgeodes van Freisen (Saarland), Cyclopen-eilanden en Elba. Opvallend aardigheidje is de nieuwvorming van chabasiet in het beton van Romeinse waterleidingen. Kristallen die door gekromde kristalvlakken een lensvormig karakter hebben gekregen staan ook wel bekend onder de naam phacoliet (fraaie exemplaren bekend van de Vogelsberg). Zeer vaak vinden we van dit mineraal doordringingstweelingen. Gmeliniet vormt vaak pseudo-

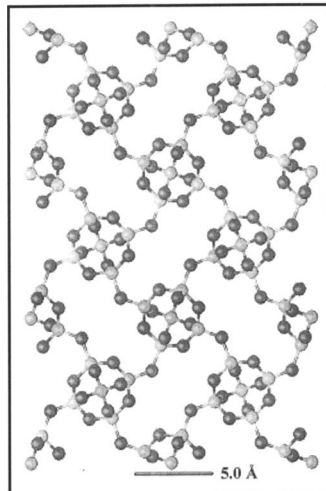
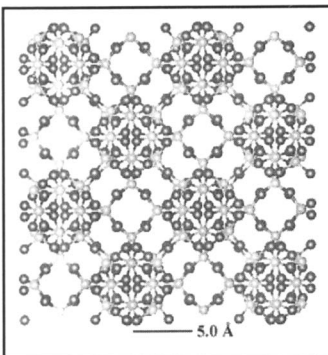
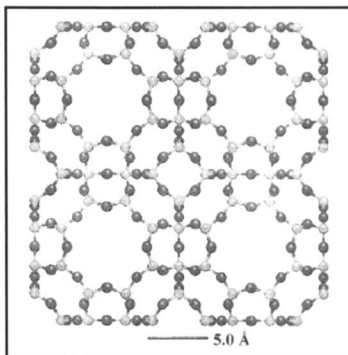


Foto B. Phillipsiet-twaalfeling op aggregaat van phillipsiet; hoogte 2,6 mm. Schellkopf bij Brenk, Eifel, Dld. Collectie H. Otter.

Afb. 7. Structuur van de groep 3 zeoliet linde A.

Afb. 8. Structuur van de groep 4 zeoliet faujasiet.

Afb. 9. Structuur van de groep 5 zeoliet natroliet.



hexagonale piramiden met gestreepte kristalvlakken.

Ook hier vinden we vaak doordringingstweelingen, net als bij chabasiet. Het

mineraal heeft zijn naam te danken aan de belangrijke Duitse chemicus en mineraloog C.G. Gmelin (1792-1860). Naar deze wetenschapper is ook een van de belangrijkste series handboeken voor de chemie genoemd. Bekende vindplaatsen in Europa vormen onder andere de Samsonmijn in St.-Andreasberg (Harz) en holten in basaltische lava's zoals bij Antrim (Ierland) en op het eiland Skye (Schotland). 3 cm lange en 4 cm brede kristallen zijn bekend van Vicenza in Italië.

Groep 5

Alle zeolieten in groep 5 bestaan uit structuren opgebouwd uit ketens van tetraeders, waarbij elke individuele keten is samengesteld uit eenheden van vijf aan elkaar gekoppelde tetraeders (T_5O_{10}). Op deze manier is het theoretisch mogelijk om drie types van netwerkstructuren te definiëren, waarvan er twee in de natuur bij zeolieten voorkomen. Tot het eerste type behoren natroliet, scoleciet en mesoliet, terwijl tot het tweede type thomsoniet, gonnardiet en edingtoniet gerekend kunnen worden. Een karakteristiek kenmerk van dit type zeolieten - als gevolg van de ketenstructuur op moleculaire schaal - is de stengelige, naaldvormige habitus (vaak radiaalstralige, bolvormige aggregaten).

Natroliet (Afb. 9), **scoleciet** en **mesoliet** (Afb. 3) hebben sterk op elkaar lijkende structuren. Alleen de chemische samenstelling en de grootte van de eenheidscel wijken van elkaar af. Natroliet en scoleciet kunnen als de natrium- en calcium-eindleden worden beschouwd, terwijl mesoliet er qua samenstelling precies tussenin zit met een natrium/calcium-verhouding van 1. Natroliet heeft zijn naam te danken aan het Latijnse woord *natrium* - ons wel bekend - en het Griekse woord *lithos*, wat steen betekent. Over het algemeen komt het voor in radiaalstralige aggregaten, maar ook mooie grote kristallen zijn wel gevonden in Poona (India) en Asbestos (Canada). Deze grote kristallen worden ondanks hun matige hardheid wel eens als edelsteen geslepen. Tot de bekende vindplaatsen behoren de meeste van al eerder genoemde plaatsen zoals Vogelsberg, Montecchio Maggiore (Italië), Noorwegen, Lauban, IJsland en de Färöer-eilanden. Scoleciet is beduidend zeldzamer dan natroliet. Scoleciet vertoont een zeer apart gedrag wanneer het wordt verwarmd boven een brander. Voordat het smelt, zwellen de kristallen op en kronkelen als een worm. Hieraan heeft het dan ook zijn naam te danken, scoleciet is afgeleid van het Griekse woord *scolex*, wat worm betekent. Er zijn niet veel goede vindplaatsen van scoleciet in Europa bekend. Enkele bekende plaatsen in Europa zijn Hammerunterwiesenthal in het voormalige Oost-Duitsland, Berufjord op IJsland en op de Färöer-eilanden. Mesoliet komt behalve als losse kristallen ook voor als massieve aardachtige aggregaten. Zoals ik hierboven al heb aangegeven heeft mesoliet een samenstelling die precies tussen die van natroliet en scoleciet in ligt. Dit verklaart ook de naam, want in het Grieks betekent *mesos* 'in het midden liggen'. Mesoliet is bekend van onder andere Pflasterkaute bij Eisenach, het eiland Skye (Schotland), Giants Causeway (Noord-Ierland) en van de Färöer-eilanden.

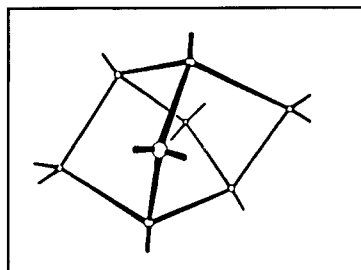
Het tweede type van groep 5, bestaande uit thomsoniet, gonnardiet en edingtoniet, heeft een kenmerkende structuur van

dubbele zigzag-ketens met daartussen de kanalen.

Thomsoniet komt voor als zuilvormige kristallen, maar meestal als waaivormige, stengelige of bolvormige aggregaten. Regelmatig worden ook kruisvormige tweelingen gevonden. Net als natroliet wordt het af en toe als edelsteen geslepen. In de jaren '20 van de vorige eeuw heeft Brooke materiaal van Kilpatrick (Schotland) genoemd naar de Schotse chemicus Thomas Thomson (1773-1820). Behalve in het hierboven genoemde Kilpatrick is het vrij regelmatig gevonden in allerlei basaltische uitvloeiingen zoals bij Sasbach (Kaiserstuhl), Rossberg bij Darmstadt, Pflasterkaute bij Eisenach, Monte Somma en de Cyclopien-eilanden (Italië) en de Färöer-eilanden. **Gonnardiet** komt over het algemeen voor als compacte bolvormige vezelige massa's. Maar zelden worden van dit mineraal duidelijke kristallen gevonden. Bekende vindplaatsen in Europa vormen bijvoorbeeld Chaux de Bergonne (Puy de Dôme, Frankrijk), Aci Castello, Aci Trezza (Sicilië, tezamen met thomsoniet), bij Capo di Bove (Rome, Italië), Vogelsberg, Langesundfjord (Noorwegen). Mooie, enkele millimeters grote aggregaten zijn bekend van de Schellkopf bij Brenk in de Eifel. **Edingtoniet** heeft van deze groep zeolieten de simpelste ketenstructuur. Edingtoniet is in 1825 door Haidinger genoemd naar zijn ontdekker de mineraloog Edington uit Glasgow. Het behoort tot de zeldzamere zeolieten en is van maar weinig vindplaatsen in Europa beschreven. Voorbeelden zijn het al eerder genoemde Kilpatrick (Schotland), Bölet (eiland Gotland, Zweden); mooie enkele millimeters grote kristallen zijn bekend van Staré Ransko (Tsjecho-Slowakije), waar het samen voorkomt met milardiet.

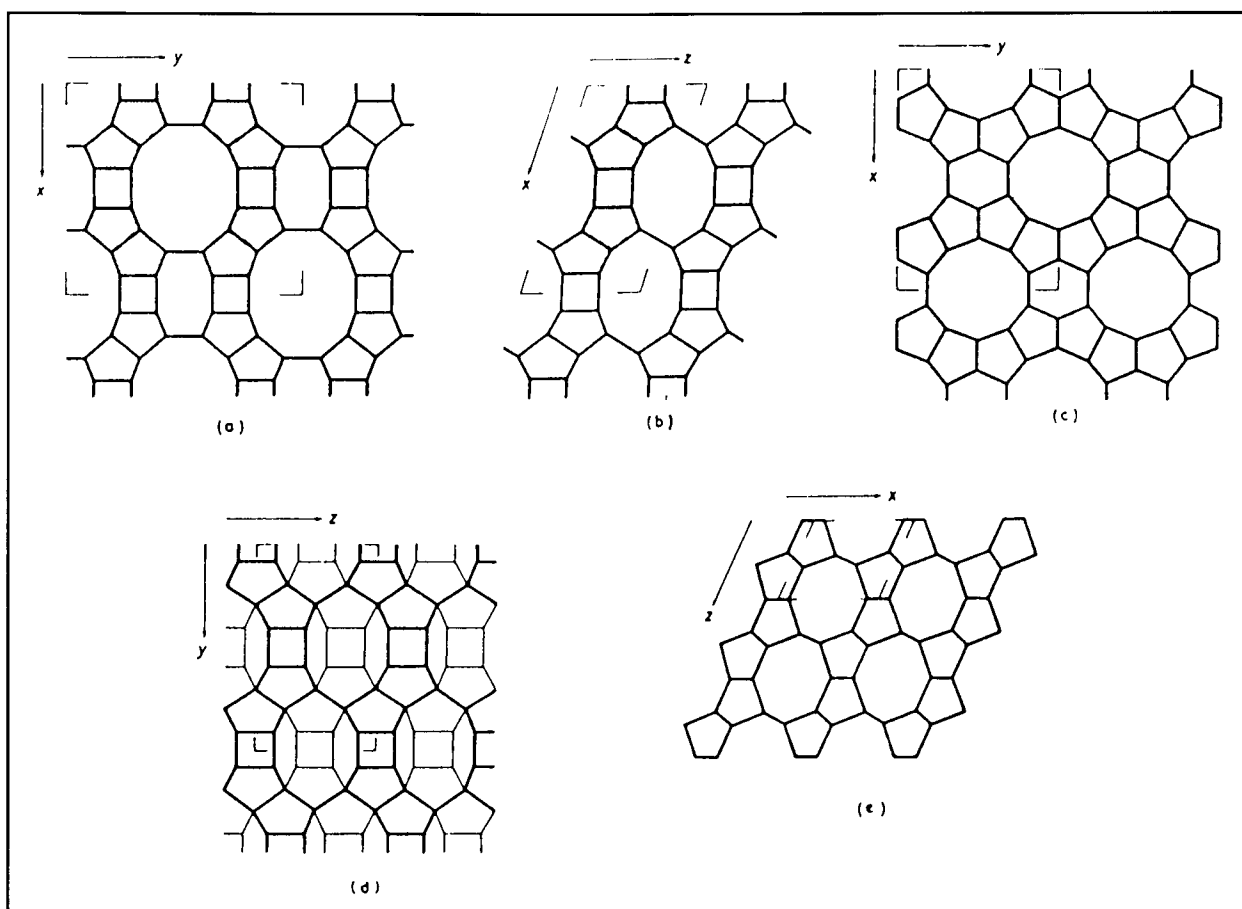
Groep 6

In de groep 6-zeolieten vormt een speciale configuratie van drie 5-ringen het kenmerkende element (T_8O_{16} eenheid) (Afb. 10). Tot deze groep behoort een van de belangrijkste commerciële zeolieten, te weten mordeniet. Daarnaast horen dachiardiet, ferrieriet, epistilbiet en bikitaet tot deze groep. Afb. 11 laat de verschillen in structuur zien tussen deze zeolieten en de invloed die het heeft op de kanaalvorm en afmetingen.



Afb. 10. Weergave van de karakteristieke secundaire bouweenheid T_8O_{16} , die is opgebouwd uit drie 5-ringen.

Mordeniet behoort tot de meest siliciumrijke zeolieten en heeft een bijna constante Si/Al verhouding van 5. Dit duidt erop dat er een geordende verdeling van silicium en aluminium in de netwerkstructuur te vinden is. De structuur van mordeniet wordt gevormd door ketens van 5-ringen (Afb. 12). De verschillende ketens vormen een soort gedraaide 12-ringen, waardoor er bijna cirkelvormige



kanalen ontstaan met een afmeting van 6.7 Å. In de praktijk blijkt dat alleen beduidend kleinere moleculen kunnen worden geabsorbeerd bij natuurlijke gedehydrateerde mordeniet (dus zonder kristalwater), waarschijnlijk als gevolg van fouten in de structuur die de kanalen gedeeltelijk blokkeren. Daarom staat dit in de literatuur ook bekend als *small port*-mordeniet. Dit in tegenstelling tot synthetische mordeniet waar vrije diffusie van moleculen tot de theoretische grootte van 6.7 Å kan plaatsvinden. Dit type wordt daarom vaak aangeduid als *large port*-mordeniet. Mordeniet is door How in 1864 genoemd naar de plaats waar het voor het eerst ontdekt is, te weten Morden (New Scotland, Canada). In de literatuur wordt mordeniet ook nog wel eens beschreven onder de naam **pitiliet**. Over het algemeen vormt het radiaal-vezelige en niervormige aggregaten. Ferrieriet en dachiardiet verschillen van mordeniet door de andere manier waarin de ketens met 5-ringen aan elkaar gekoppeld zijn.

Groep 7

Tot deze groep behoren de zeolieten heulandiet, stilbiet, brewsteriet en clinoptiloliet. Elk van deze mineralen wordt gekenmerkt door platige of latvormige kristallen. De structuur van

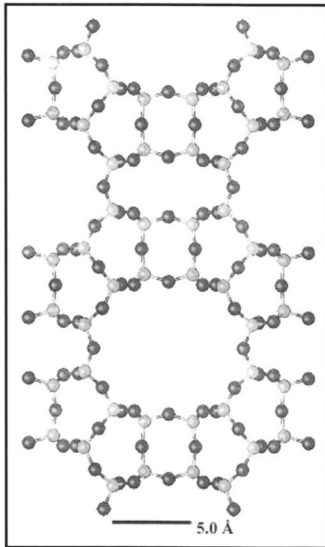
Foto C. Yugawaraliet, monoklien; (groep 1) hoogte beeldveld 12 mm; Heinabergsjokull, IJsland. Collectie W.R. Moorer.



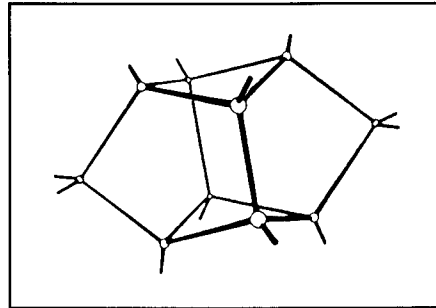
Afb. 11. Vereenvoudigde structuren van mordeniet (a), dachiardiet (b), ferrieriet (c), epistilbiet (d) en bikitaet (e) geprojecteerd in de lengterichting van de kanalen. De hoekjes geven de eenheidscel aan (naar Meier, 1968).

de groep 7-zeolieten wordt gevormd door de zogenaamd $T_{10}O_{20}$ secundaire bouweenheden (ook wel benoemd als 4-4-1 eenheid) (Afb. 13). Binnen deze eenheid liggen 4-ringen en 5-ringen gerangschikt in lagen, wat de opvallend goede splijting en de platige kristalvorm verklaart.

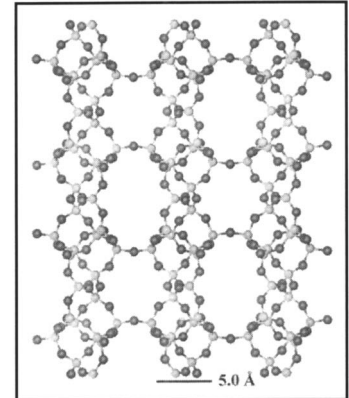
De sterkte van de binding tussen de laagjes is in heulandiet vrij zwak (Afb. 14) en een gevolg hiervan is dat, in tegenstelling tot de andere zeolieten, heulandiet bij het verlies van het kristalwater veranderingen in de structuur laat zien. Na verhitting tot zo'n 130°C behoudt heulandiet het vermogen om het verloren water en ook ammoniak weer te absorberen. Na verhitting bij hogere temperaturen gaat het absorptievermogen totaal verloren. **Heulandiet** komt over het algemeen voor in de vorm van blade- of plaatvormige aggregaten. Het mineraal is door Brooke in 1822 vernoemd naar de Engelse mineralenverzamelaar en toenmalige secretaris van de Geological Society in Londen J.H. Heuland (1778-1856). Heulandiet is bekend van Idar-Oberstein (Hunsrück), in rekspleten van Giebelbach (bij Fiesch, Wallis Zwitserland), Purulund (Noorwegen) en in enige



Afb. 12. Structuur van de groep 6 zeoliet mordeniet.



Afb. 13. Weergave van de karakteristieke secundaire bouweenheid $T_{10}O_{20}$ opgebouwd uit 10 tetraeders in de vorm van drie 5-ringen en twee 4-ringen.



Afb. 14. Structuur van de groep 7 zeoliet heulandiet.

ertsaders van St.-Andreasberg (Harz) en Kongsberg (Noorwegen). Mooie kristallen zijn bekend van Berufjord (IJsland). Heel apart zijn de baksteenrode heulandieten van het Fassa-dal in Italië. De rode kleur is een gevolg van de insluiting van kleine goethietschilfertjes. Deze variëteit wordt ook wel beschreven onder de naam **stelleriet**.

Hoewel de kristalstructuur van **clinoptiloliet** veel lijkt op die van heulandiet is dit mineraal veel stabiel (tot wel 700°C) gedurende het verlies van het kristalwater en behoudt het zijn mogelijkheden om onder andere water (H_2O) en kooldioxide (CO_2) te absorberen. Dit lijkt een gevolg te zijn van het feit dat de poriestructuur niet wordt gevormd door een combinatie van 8-ringen en 10-ringen zoals in heulandiet, maar door enkel en alleen 10-ringen. De naam clinoptiloliet is samengesteld uit drie Griekse woorden *klinein*, *ptilon* en *lithos*, wat achtereenvolgens liggen, veer en steen betekent en duidt op de morfologie zoals we die vaak in de natuur vinden.

Stilbiet wordt eigenlijk nooit als afzonderlijke kristallen gevonden maar bijna altijd als doordringingstweelingen of aggregaten in de vorm van schoven, waaiers of stralen of in bollen. Zie de voorplaat en foto D.

Het onderscheid tussen verschillende zeolieten is vaak zeer moeilijk en dat heeft bij de naamgeving van dit mineraal in het verleden tot verwarring geleid. De eerste analyses van stilbiet van verschillende vindplaatsen gaven nogal wat verschillen in chemische samenstelling te zien, zodat er werd gedacht dat men met verschillende mineralen te maken had. Pas later, onder andere als gevolg van de ontwikkeling van de röntgendiffractie, werd duidelijk dat twee voor verschillende mineralen gehouden zeolieten eigenlijk een en hetzelfde mineraal waren. Het gevolg hiervan is dat tot op de dag van vandaag nog twee namen circuleren, namelijk de officieel goedgekeurde naam **stilbiet** en daarnaast ook wel **desmien** (soms ook wel eens geschreven als desmiet). De naam stilbiet is afgeleid van het Griekse woord *stilbe*, wat staat voor glans. Het is een zeer veel voorkomende zeoliet die niet alleen in holten in basalt kan worden gevonden zoals bij Argyleshire (Schotland), Berufjord (IJsland) en in het Fassa-dal (Zwitserland) maar ook in holten in graniet zoals in Striegau (Silesië) en Baveno (Italië) en in metamorfe schisten zoals in het Val Maggia bij de St.-Gotthard (Zwitserland) en bij Bourg d'Oisans (Frankrijk). Mooie kristallen zijn er gevonden in de ertsaders bij St.-Andreasberg (Harz) en Kongsberg (Noorwegen).

Tot slot

In dit verhaal heb ik geprobeerd een overzicht te geven van de indeling van de belangrijkste zeolieten. De lijst is bij lange na niet volledig en wordt nog steeds met nieuwe zeolieten uitgebreid. Zo

zijn bijvoorbeeld Tschernichiet (1993), Gottardië (1996) en Terranovaïet (1996) aan de lijst van internationaal geaccepteerde mineralen toegevoegd. In een volgend artikel zal ik ingaan op het ontstaan en voorkomen van zeolieten in sedimenten en metamorfe gesteenten. Tevens zal ik dan aandacht schenken aan synthetische zeolieten en de commerciële toepassingen van zeolieten.

Graag wil ik hier een aantal mensen bedanken voor alle tijd die zij hebben gestoken in het maken van een aantal van de afbeeldingen. Allereerst Brian Teppen van het Advanced Analytical Center for Environmental Sciences, die verscheidene dagen werk heeft gehad aan het maken van de zogenaamde 'ball and stick'-modellen van diverse zeolieten. Daarnaast wil ik drs. Harco Zwaan van het Nationaal Natuurhistorisch Museum in Leiden bedanken voor het ter beschikking stellen van de foto's A en D en Pieter Stemvers voor de foto's B en C en de voorplaat.



Foto D. Stilbiet, lengte van de kristallen ± 8 cm; Brazilië. Collectie NNM Leiden, nr. 106805.

Literatuur

Breck, D.W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley-Interscience, New York, 771 p.

Doornveld, H.Y. (1987) Enkele mineraalvoorkomens in de Eifel, Themanummer De Eifel, *Gea* 20 (1987), 32-36.

Meier, W.M. (1968) *Zeolite structures*, in *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 10-27.

Vries, W.C.P., de (1977) Vulkanen in de Eifel, themanummer Laacher See, *Gea* 10 (1977), 2-5.

Vries, W.C.P. de (1987) Het vulkanisme van de Eifel, *Gea* 20 (1987), 27-31.

Van Tichelen, W. (1983) Zeolieten; speciaal nummer van *Geonieuws*, 8 (1983), nr. 10.

Fossiele algen, stromatolieten en wat daarmee samenhangt

deel II: Stromatolieten

door W.P.N. Vlasveld en
Annyta F. Vlasveld-Pijlman

Over stromatolieten zijn al veel congressen gehouden en boeken geschreven, waaruit naar voren komt dat men het lang niet altijd met elkaar eens is.

Een belangrijke oorzaak hiervan is de gebruikte terminologie, die vaak aanleiding geeft tot verwarring en onbegrip, om te beginnen al bij het omschrijven van het begrip stromatoliet. Vaak is het niet eens duidelijk wat een onderzoeker eigenlijk onder stromatoliet verstaat in het artikel dat hij publiceert.

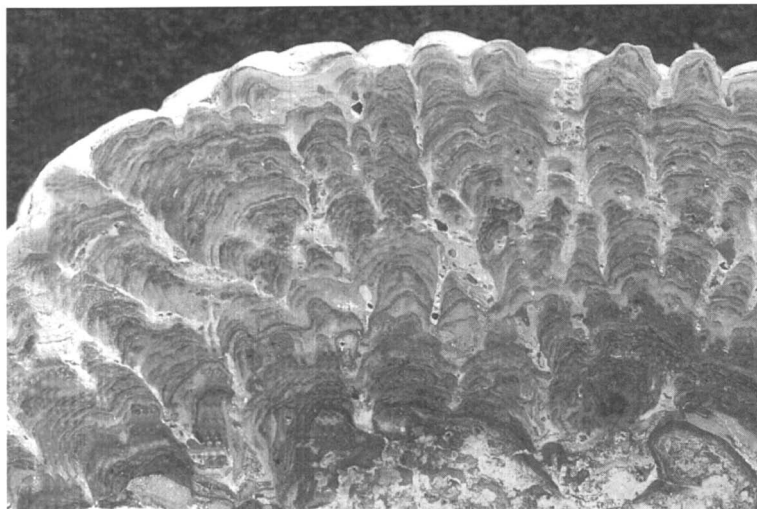
Stromatoliet wil zeggen "gelaagd gesteente", maar uiteraard zijn lang niet alle gelaagde gesteenten stromatolieten. Afb. 1. Het definiëren van het fenomeen stromatoliet kan van twee kanten benaderd worden: een beschrijving van 1. het gesteente zelf en 2. de oorzaak van zijn ontstaan. In de loop der jaren werden regelmatig nieuwe resultaten van onderzoeken gepubliceerd, die het noodzakelijk maakten de definitie drastisch te herzien.

Het is interessant eerst een historisch overzicht te geven.

Historie

In 1825 beschreef **Steele** een oölitische formatie in Cambrijsche kalksteenafzettingen van Greenfield bij Saratoga Fields in de staat New York (USA). Het betrof een halve meter dikke laag, waarin veel kalkconcreties voorkwamen met een eigenaardige structuur. Afb. 2. De meeste waren halfbolvormig, maar sommige ook bolvormig, met een diameter variërend van 1,5 cm tot 60 cm. De sedimenten waren opgebouwd uit een aantal lagen die min of meer parallel liepen, bestaande uit kalksteen en dolomiet. Dit was in feite de eerste beschrijving van een geologisch fenomeen, dat van Kalkowsky in 1908 de naam stromatoliet kreeg.

In 1847 beschreef **Hall** soortgelijke structuren, die volgens hem op zeeplanten leken. Enige tijd later (1883) wees hij op de onregelmatige concentrische lagen, die hem aan stromatoporen deden denken, maar dat beslist niet waren. Daarom stelde hij de naam *Cryptozoön* voor (Grieks voor "verborgen dier") als veroorzaker van het verschijnsel. Dit type stromatoliet - want dat was



Afb. 1. Gelaagde opbouw bij een stromatoliet van Thüste, Weserbergland (Dld.) Ouderdom: Malm (Boven-Jura). Afm. 71 x 45 mm. Foto P. Stemvers.

het namelijk - is tegenwoordig bekend onder de naam *Cryptozoön proliferum*.

Gürich (1906) verwierp alle veronderstelde oorzaken. Hij voerde een nieuwe familie van de **Protozoa** (Eencelligen) in, genaamd Spongiostromataceae. Deze protozoën zouden de oorzaak zijn van deze typische, concentrische structuren. De naam **Spongiostromata** bleef in de geologische literatuur gehandhaafd om algenstructuren aan te duiden zonder organische overblijfselen. Algenstructuren met organische resten kregen de naam **Poro-stromata**.

Zoals gezegd introduceerde **Kalkowsky** de naam stromatoliet. Dit naar aanleiding van verschijnselen in oölitische kalkafzettingen in de Bontzandsteen (Onder-Trias), de bekende *Rogenstein*, die op verschillende plaatsen noordoostelijk van de Harz, o.a. in de Elm, voorkomt. Hij dacht aan mossen en blauwgroene algen als oorzaak.

Walcott (1914) vergeleek Proterozoische stromatolieten van de Belts Series in Montana (Canada) met zgn. "algenballen"