

Wolfram en wolframmineralen

door W.R. Moorer

Als u het licht aandoet komt er wolfram in actie. De gloeidraad van zuiver wolframmetaal geeft veel licht maar smelt niet. Wolfram heeft het hoogste smeltpunt van alle metalen: 3410 °C. Om die reden is het metaal ook geschikt als elektrodemateriaal, in elektrische contacten, bij het lassen, in röntgenbuizen, TV-buizen, ovens, magnetrons. Bovendien is het metaal slijtvast en oxidatiebestendig, zodat wolframstaal en wolframlegeringen (met nikkel, koper en chroom) toepassingen hebben in matrijzen en walsen. Straalpijpen en hiteschilden van wolfram (met vanadium of molybdeen) zien we bij de lucht- en ruimtevaart. Wolframcarbide is bijna even hard als diamant en wordt op grote schaal gebruikt (opgenomen in kobaltmetaal) bij het boren, slijpen en frezen bij hoge temperaturen en hoge snelheid. Wolfram is ook buitengewoon zwaar. Met een dichtheid van 19,3 net zo zwaar als goud en uranium, en veel zwaarder dan lood. Daarom wordt het gebruikt als contragewicht in bv. raceauto's en zelfs verwerkt in golfclubs, darts en tennisrackets. Daar waar weinig ruimte is en toch een goede afscherming tegen radioactieve straling nodig is, zoals in ziekenhuizen bij de behandeling van tumoren met straling, is wolfram effectiever dan lood. In pantserstaal werd en wordt verarmd uranium gebruikt. Na de gebeurtenissen in de Golfoorlog wijk Amerikaanse militairen nu weer uit naar wolfram en molybdeen voor dit doel.

Kleiduiven schieten

Je houdt het niet voor waarschijnlijk, maar bij de jacht en bij het vredelievende kleiduivenschietsen wordt steeds meer wolfram gebruikt. Kogels en munitie bevatten bijzonder veel lood dat in het milieu terecht komt. Daarom wordt het lood in kogels en hagel vaak wettelijk verplicht vervangen door het milieuvriendelijke wolfram.

Wolframverbindingen worden gebruikt in halogeenlampen (wolframjodide), als pigment (wolframaten zijn gekleurd) in keramiek, en als katalysator bij de olieraffinage en de zuivering van rookgassen.

Wolfram vreet tin

In de zestiende en zeventiende eeuw werd er in Sachsen en Bohemen op intensieve wijze naar zilver, koper en tin gezocht. Vlakbij de vele mijntjes waar tinerts werd gevonden waren ook de ovens en werkplaatsen waar uit het erts (Cassiteriet) het toen kostbare tin werd gewonnen. Het moet een ramp zijn geweest als er iets mis ging met die tinwinning. En mis ging het vaak! Als zich bij het tinerts een bijna zwart en zwaar mineraal bevond dat niet van het tinerts te scheiden viel, dan leek het wel of dat zwarte spul als een gulzige wolf het tin opvrat. Het tin werd afgeschuimd en kwam in de waardeloze slak terecht. Het zwarte mineraal werd met een scheldwoord aangeduid: *Wolfrusz* of *Wolfram*. *Rusz* = *Ram* en betekent roet (zwart). Volgens sommigen komt *ram* van *Rahm* dat room of schuim betekent.

In 1758 beschreef de Zweedse mineraloog A.F. Cronstedt een licht gekleurd maar opvallend zwaar mineraal dat hij tung-sten noemde. Letterlijk: zware steen. Hij dacht dat het een nieuw metaal zou bevatten, maar slaagde er niet in dat aan te tonen. In 1781 maakten Torbern Bergman en Carl Scheele onafhankelijk van elkaar een tot dan onbekend oxide vrij uit dat tung-sten, maar zij slaagden er niet in dat oxide tot een metaal te reduceren. Eerder was ook Woulfe (!) er niet in geslaagd uit het zwarte wolfram een metaal vrij te maken. In 1783 lukte dat wel aan de Spaanse gebroeders en mijnningen J.J. en F. Elhuyar de Suvisa (afb. 1). Later werd het zwarte mineraal Wolframiet genoemd.



Afb. 1. Spaanse postzegel ter ere van 200 jaar wolfram, met de Spaanse broers J.J. en F. Elhuyar de Suvisa, rechtsonder herkenbaar een stuk Wolframiet, het symbool W en een mijnbouwteken.

Het tung-sten werd Scheeliet genoemd, ter ere van Scheele, die ook de ontdekking van chloor, mangaan, barium en molybdeen op zijn naam heeft. (Zie afbeelding in Gea 2000, nr. 2). Het nieuwe metaal werd wolfram genoemd. Maar tot op de dag van vandaag heet het metaal in de Engels sprekende landen tungsten. Wel is iedereen het eens met het symbool voor wolfram of tungsten: W.

Samen met de metalen chroom en molybdeen vormt wolfram een kleine familie. De drie metalen hebben vele overeenkomstige eigenschappen en toepassingen. En een belangrijk aantal van hun mineralen laten dat familieverband ook goed uitkomen. In de aardkorst komt wolfram niet alleen samen voor met tin, maar vaak ook met molybdeen. Chroom en chroommineralen zijn beschreven in Gea 1998, nr. 2, Molybdeen en molybdeenmineralen in Gea 2000, nr. 2.

In de aarde

Wolfram is met 1,5 delen per miljoen, ofwel 1? gram per ton gesteente in de aardkorst vertegenwoordigd. Maar de ijzeren aardkern zal veel rijker aan wolfram zijn, omdat wolfram (en ook zijn familieleden molybdeen en chroom) tijdens de vorming van de aarde grotendeels met het ijzer mee zijn gegaan. Wat is overgebleven in de aardkorst heeft zich gedurende de geologische processen vooral geconcentreerd in zure granieten en de pegmatieten daarvan. Daar vinden we Wolframiet samen met het tinerts Cassiteriet, de combinatie die



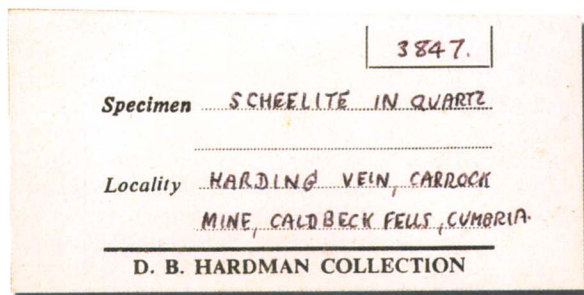
Afb. 2. Koreaanse postzegel met Wolframietkristal.

de vroegere tinmijnbouwers zo slecht uitkwam. In pneumatolytisch (door hoge druk en temperatuur) aangedane kalksteen vinden we vooral Scheeliet aangerijkt.

Een enorme tin-wolfram ertsprovincie loopt door China, Korea, Indonesië. China levert tegenwoordig 75% van de wereldproductie (32.000 ton/jaar) aan wolfram. De rest komt uit Rusland, Oezbekistan, Bolivia, Korea (afb. 2), Portugal en Oostenrijk.

Nederland

Het erts van de 3000 meter hoog in de Rocky Mountains, Colorado, USA, gelegen Caribou zilvermijn werd naar een laaggelegen plaatsje vervoerd om er zilver uit te maken. In 1873 werd de mijn verkocht aan een zekere mijnbouwmaatschappij Nederland, inderdaad afkomstig uit Holland. Het laaggelegen stadje werd toen heel toepasselijk "Nederland" gedoopt. De zilverproductie



Afb. 3. Etiket van de Engelse verzamelaar Hardman.



Afb. 4. Portugese postzegel met Wolframiet- en Kwarts-kristallen.

duurde maar een paar jaar en Nederland werd een van de vele spookstadjes in de USA. Totdat er wolfram werd ontdekt. Nederland groeide uit tot een levendig mijnbouwstadje, en in 1916 werden 3000 inwoners geteld. Een tweede plaatsje, Tungsten genaamd, ontstond een paar kilometer verderop. Na de Eerste Wereldoorlog nam de vraag naar wolfram af en, afgezien van een hernieuwde belangstelling voor wolfram voor de oorlogsindustrie (pantserstaal, munitie) in de Tweede Wereldoorlog, werd Nederland steeds minder belangrijk. Heden ten dage probeert Nederland toeristen en rustzoekers te interesseren voor zijn heerlijke klimaat, prachtige omgeving en rustgevende sfeer. En nog steeds kan men in sommige rock-shops in Colorado stukjes (en soms kristalletjes) Wolframiet uit Nederland kopen.

De wolframmineralen

Wolframiet en Scheeliet zijn verreweg de belangrijkste wolframmineralen. Voor de verzamelaar een prachtig stel, want van vele vindplaatsen zijn mooi gekristalliseerde stukken te verkrijgen. Voor de ertsverzamelaar zijn massieve stukjes van vele tientallen voorkomens in omloop. Belangrijke of beroemde vindplaatsen in Europa zijn Duitsland (Erzgebirge, Vogtland, Harz); Bohemen (Cinovec, Krupka, Slavkov); Cornwall (zeer veel mijntjes), Cumbria (o.a. Carrock mine, zie afb. 3); Portugal (Panasqueira! (zie artikel in Gea 1979, vol. 12, nr. 4). Afb. 4.

In de oude handboeken staan vele tientallen kleine Europese wolframvoorkomens vermeld, en wereldwijd wel 150!

Wolframiet is een ijzer/mangaan/wolframoxide, geschreven als $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Zit er meer mangaan dan ijzer in Wolframiet dan schrijft men $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$. In het eerste geval heet het mineraal officieel Ferberiet (meer Fe dus), anders Hübneriet. Van vele vindplaatsen is bekend of er Ferberiet dan wel Hübneriet wordt gevonden, maar vaak is er twijfel of worden beide aangetroffen. Voor het gemak blijven we dan maar de toepasselijke en mooie naam Wolframiet gebruiken.

Naast Wolframiet en Scheeliet zijn er nog maar een betrekkelijk gering aantal (29) andere wolframmineralen. De meeste behoren tot de oxiden en de wolframaten.

Sulfiden, halogenide

Tot de sulfiden behoren Tungsteniet (WS_2) en Kiddcreekiet (CuSnWS_8). Kiddcreekiet is verrassenderwijs het enige wolframmineraal dat ook tin bevat. Wolfram en tin, wel vaak tesamen in pegmatieten, vormen gezien hun zeer uiteenlopende chemische eigenschappen dus geen gezamenlijke mineralen, behalve het zeer zeldzame spul uit de Kidd Creek mine, Canada. Terwijl het belangrijkste molybdeenmineraal het bekende Molybdeniet (MoS_2) is, is het overeenkomstige wolframmineraal WS_2 zeer zeldzaam en onbeduidend. Het heeft wel dezelfde uiterlijke eigenschappen: zilverwit van kleur en smeermiddel-zacht. In Tirol schijnt het voor te komen als insluiteltjes in Scheeliet. Verder in Zaïre en zeer lokaal in Utah, USA.

Pinaliet is een exotisch en zeer zeldzaam oxichloride, genoemd naar de enige vindplaats, de Mammoth-St. Anthony mine, Pinal County, Arizona.

Oxiden

Er zijn 16 wolframmineralen die tot de oxiden worden gerekend. Allereerst de onvolprezen Ferberiet (afb. 5) en Hübneriet. Chemisch, maar niet mineralogisch verwant is Sanmartinite $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, een zeldzaam zinkmineraal uit Argentinië. Wolframoixioliet bevat de metalen niobium en tantaal, evenals Koragoiet en Qitianlingite. (Ixion is een figuur uit de Griekse mythologie die net als Tantalus werd onderworpen aan vreselijke kwellingen. De mineralen Ixioliet en Tantaliet lijken op elkaar, vandaar).



Afb. 5. Etiket voor voormalige studentenverzameling UvA. De studenten konden Ferberiet uitsluitend bij de assistent van het practicum verkrijgen.

Krasnogoriet is WO_3 ; Tungstiet $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Hydrotungstiet en Meymaciet beide $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Alumotungstiet, Cerotungstiet, Ferritungstiet en Ytrotungstiet zijn wolframoxiden met respectievelijk aluminium, cerium, ijzer en yttrium. Mpororoiet, genoemd naar de Mpororo-wolframafzetting in Uganda, bevat aluminium. Afb. 6. Jixianiet, naar een Chinese vindplaats genoemd, bevat ijzer en lood.

Wolframaten

De wolframaten bevatten de WO_4 -groep. Scheeliet, CaWO_4 , is calciumwolframaat. Afb. 7.



Afb. 6. Ugandese postzegel met Ferberiet uit Mpororo.

Stolziet en Raspiet zijn de twee loodwolframaten ($PbWO_4$) die voor micro-mounters zeer interessant zijn. Prachtige oranje, gele en bruine kristalletjes van een aantal befaamde vindplaatsen zoals Broken Hill, Australië; Lozère, Frankrijk; Tsumeb, Namibië; Caldbeck Fells, Engeland; Arizona en Montana, USA; en niet te vergeten de Clara mijn, Duitsland. De andere wolfram-

maten Cuprotungstiet, Krasnoselskiet, Paraniëet, Phyllotungstiet, Russeliet en Uranotungstiet zijn zeldzame buitenbeentjes.



Afb. 7. Postzegel uit Peru met de typische kristallen, de formule en de kristallografische assen van Scheeliet.

Rankachiet is een wolframvanadaat uit de Clara mijn, Rankachtal, Zwarte Woud.

Tenslotte zijn er nog drie wolframsilicaten: Weliniet (uit het beroemde Långban, Zweden, genoemd naar Eric Welin, mineraloog bij het Stockholmse Museum voor Natuurlijke Historie), en de recent beschreven mineralen Khomyakoviet en Mangankhomyakoviet.

Oom Wolfram

De schrijvende psychiater Oliver Sachs (auteur van bestsellers zoals "De man die zijn vrouw voor een hoed hield") heeft een boeiende jeugd doorgemaakt in het Londen van net na de Tweede Wereldoorlog. Hij had familieleden met bijzondere belangstelling voor de natuurwetenschappen. Zijn oom had een fabriek waar gloeidraden van platina, tantaal, molybdeen en wolfram werden gemaakt. De jonge Oliver experimenteert met metalen en chemische stoffen waarbij hij bijzondere belangstelling heeft voor de elementen, mineralen en kristallen. En hoe dat allemaal in elkaar zit. In zijn boek "Oom Wolfram en mijn chemische jeugd" vertelt hij van alles over die elementen en mineralen, over wetenschappers van vroeger en hun ontdekkingen en ideeën. Zeer aanbevolen.

Literatuur

www.mindat.org/chemisearch (zoekt alle mineralen op element e.a.)

W.R.Moorer. Chroom-mineralen. Gea 1998, vol. 31 nr. 2.

W.R.Moorer. Molybdeen en molybdeenmineralen. Gea 2000, vol. 33 nr. 2.

O. Sachs. Oom Wolfram en mijn chemische jeugd. Uitg. Meulenhoff, 2001.

Inslagkrater in Noordzee

Britse onderzoekers hebben op een afstand van 130 km uit de Engelse kust een krater ontdekt die mogelijk ontstaan is door de inslag van een meteoriet of een komeet (*Nature*, vol. 418, 1 augustus 2002).

Inslagkraters op land zijn slecht bewaard gebleven omdat zij onderhevig zijn aan erosie die de structuur aantast. Deze inslagkrater echter, die de naam 'Silverpit' kreeg van de onderzoekers, ligt begraven onder een dikke laag sediment waardoor de structuur prachtig bewaard gebleven is. Aan de hand van 3D-seismiek hebben de onderzoekers vastgesteld dat de Silverpit een diameter heeft van 20 km en is opgebouwd uit meerdere opeenvolgende concentrische ringen.

Tot nu toe is er weinig bekend over het ontstaan van inslagstructuren. In de literatuur worden twee verschillende hoofdtypen inslagstructuren beschreven: kleinschalige komvormige inslagstructuren (zoals de beroemde Barringer krater in Arizona met een diameter van 3 km) en grootschalige complexere structuren, die opgebouwd zijn uit concentrische ringen met een diameter van 250 km, zoals deze gevonden zijn in Canada en Zuid-Afrika. Op andere planeten zijn inslagstructuren bekend met een diameter van 2000 km of meer zoals het Oriëntale bekken op de maan. Het bijzondere van de Silverpit is dat deze ondanks een geringe diameter toch opgebouwd is uit meerdere concentrische ringen zoals bij grootschalige inslagstructuren bekend is.

Kan deze structuur ook op een andere wijze dan een meteoriet-inslag gevormd zijn?

Er is geen afwijking in zwaartekrachtveld rond de structuur. Bovendien ontbreekt een magnetische afwijking. Hiermee is een vulkanische oorsprong van de structuur in ieder geval uitgesloten. Daarnaast staat de geologie van de zuidelijke Noordzee bekend om de dikke Permische zoutafzettingen. Door de relatieve lage dichtheid van deze afzettingen kunnen zij zich verplaatsen en als vingervormige diapieren de bovenliggende jongere sedimenten opdrukken en verstoren. Interpretatie van de seismiek toont echter aan dat de reflectors die Trias en top Perm weergeven onverstoord onder de structuur doorlopen.

De krachten kwamen dus van boven, niet van onderen.

Onderzoek naar de breuksystemen die de in dit geval bijzondere ringstructuur vormen wijst op een lokale geologische oorzaak en niet op een nieuw type inslagkrater. De afwisseling van zachte kalken en kleien zorgde voor een glijdend oppervlak dat de klap van de inslag opving en de ringstructuur mogelijk maakte.

Het is moeilijk te bepalen of de breukvorming abrupt ging of dat er nog beweging plaatsvond na de kratervorming. De jongste door breuken verstoorde afzettingen zijn uit het Midden-Paleoceen (ongeveer 60 miljoen jaar oud). De top van de Maastrichtien-kalken in het centrum van de krater is vernietigd, maar het onverstoorde karakter in de rest van de structuur bepaalt de oudst mogelijke datum van de inslag.

Dit betekent dat de inslagkrater tussen de 60 en 65 miljoen jaar oud is. Inderdaad, dezelfde tijd dat er in Yucatan een grote meteoriet insloeg en het uitsterven van de dinosauriërs in gang zette.

Is de Silverpit een brokstuk van de Yucatan meteoriet? Is de aarde indertijd getroffen door een wolk meteorieten? Wie zal het zeggen!

Ref.: Stewart, S.A. en Allen, P.J. *Nature* 418, 520-523 (2002); Spray, J.G. *Impacts in the round*. *Nature* 418, 487 (2002).z

Natasja Vugts
Mechteld Wisse