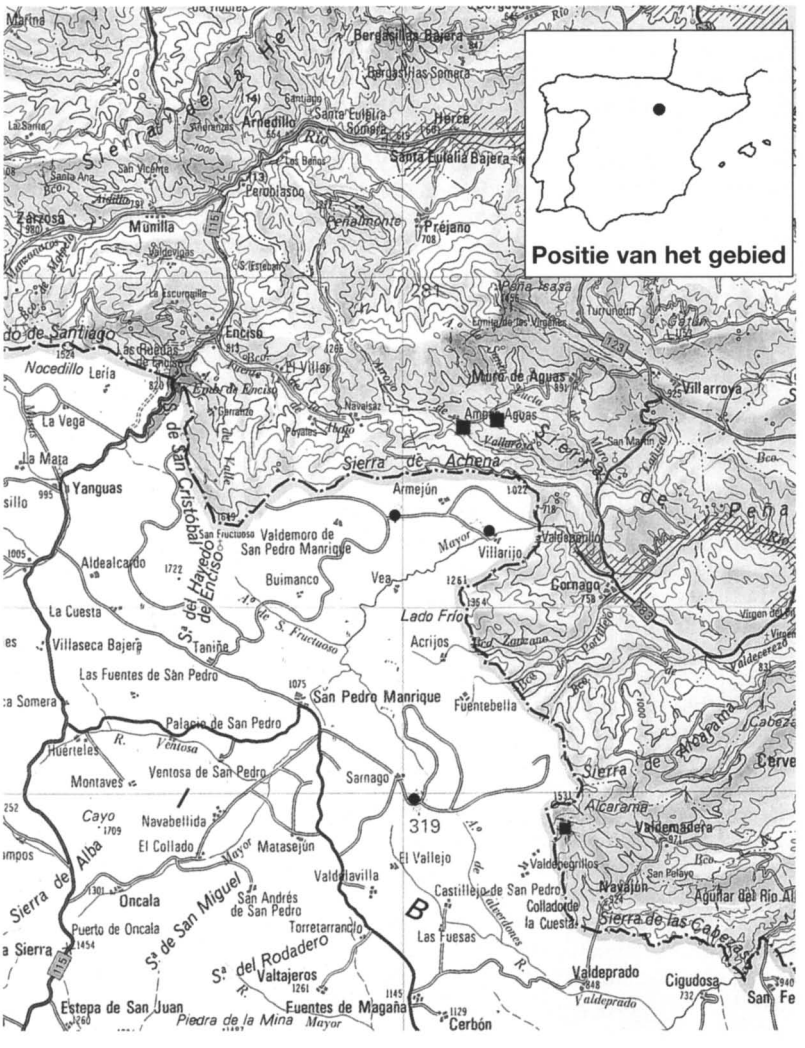
Een bezoek aan pyrietvoorkomens in de omgeving van Ambas Aguas (Noord-Spanje)

door Leo Stephan

Afgezien van de voortreffelijke wijn is de provincie Rioja bij mineralogen vooral bekend om zijn pyrietvoorkomens. De pyriet van o.a. Navajún uit het zuidelijk deel van Rioja is wereldberoemd en foto's ervan mogen dan ook in geen enkel belangrijk mineralogieboek ontbreken. De pyriet is zonder uitzondering idiomorf (met kristalvlakken) ontwikkeld en overtreft qua schoonheid, compositie en aantal variëteiten gemakkelijk die van Peru of Elba. U zult natuurlijk zeggen "pyriet = pyriet en is simpel ijzerdisulfide (FeS_2). Het komt op en in onze aardkorst veel voor. Wat is daar nu zo bijzonder aan?"
Met deze beweringen heeft u ontegenzeggelijk gelijk, maar er zijn toch verschillende aspecten aan pyriet die het een heel interessant mineraal maken. Met variëteiten wordt bedoeld de soorten van kristalvormen en manieren van vaak artistieke vergroeiing. Deze zijn legio.
De enthousiaste mineralenverzamelaars Pierre Molle, Leo Engelen en de schrijver, van de Brabantse Kring "De Kempen" van Stichting GEA, bezochten begin april 2003 met hun campingbusje dit arme doch schilderachtige gebied op de grens van de provincies Rioja en Soria. Ons bezoek van slechts enkele dagen demonstreerde dat de pyrietvoorkomens er wijdverbreid zijn en zich zeker uitstrekken over een oppervlakte van enkele honderden vierkante kilometers. In fig. 1 zijn de bezochte locaties van pyriet aangegeven.

Alle pyrietvoorkomens behoren tot dezelfde mineralogische provincie. De pyrietvoorkomens liggen in een dik gesteentepakket dat zich bevindt op de waterscheiding van de Ebro en de Duero (Douro). Het gesteente bestaat uit een afwisseling van zwak hellende en normaal gelegen kalken, mergels, schalies/kleistenen en wat zandstenen. De ouderdom van het gesteente is het Krijt, wat conform de overblijfselen van de dinosaurussen in dit gebied is.

Ook voor de macropaleontologen is het een interessant gebied, want er zijn nogal wat dino-



Afb. 1. Kaartje met de ligging van pyrietvoorkomens in het besproken gebied. Schaal 1 : 280.000.
■ *actieve pyrietgroeven* ● *pseudomorfoses van pyriet*



Afb. 2. Het verlaten dorp Sarnago

saurussporen. Deze zijn goed aangegeven dus u kunt ze niet missen.

De Soria-Rioja grensstreek

Ja, het is een vreselijk arm gebied. Het landschap is wijds, onherbergzaam en kaal. In de winter kan het er behoorlijk koud worden en in de zomer ongelooflijk warm. Zelfs in april lag er nog sneeuw op de bergtoppen. Op onze routes over de verharde zandpaden zagen we links en rechts totaal verlaten dorpen.
Afb. 2. We ontmoetten een Belg, zomaar in de "middle of nowhere". Hij was een computerman en had zich vanwege stressredenen teruggetrokken in een van de verlaten dorpjes met huizen als bouwvallen. Daar leefde hij in zijn piere-eentje, in een dorp waar zo'n 50-60 jaar geleden nog honderden mensen woonden. Hij vertelde ons dat er tot aan de Franse grens meer dan tweeduizend van dit soort dorpen leegstonden. Soms zagen we in bepaalde streken uitgegraven grotten in verticale muren van steen, ook hier hadden eens mensen gewoond.

Pyriet

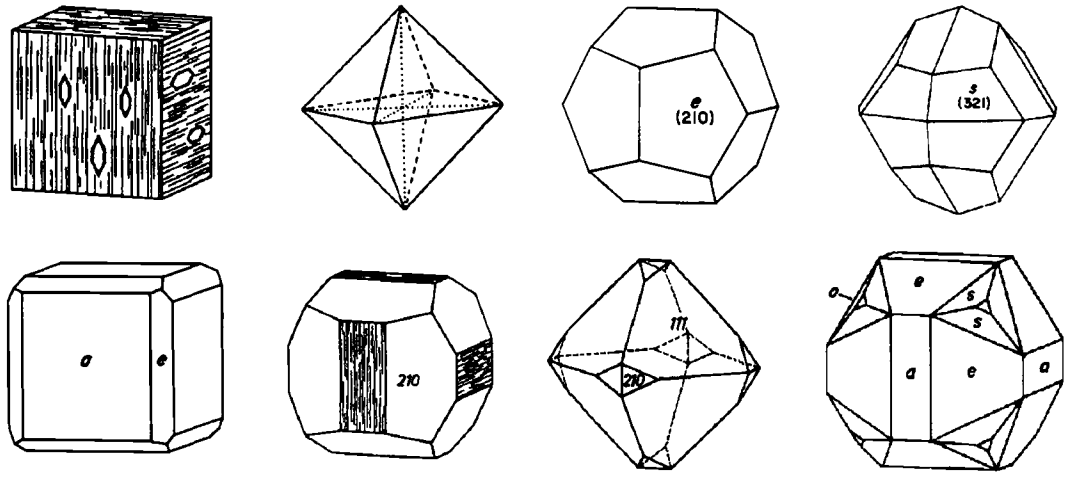
Pyriet is een licht messinggeel mineraal met een metaalglans. Het heeft geen splijting, wel een schelpvormige breuk. Kristalvlakken worden vaak gekenmerkt door een heel fijne streping. Zie kader. De chemische formule van pyriet is FeS_2 (ijzerdisulfide), het heeft een dichtheid van 5.0-5.2 g/cm^3 en een hardheid van 6-6.5 op de schaal van Mohs. Al in de oudheid was pyriet bekend. De naam van dit mineraal is afgeleid van het Griekse *pyr* ('vuur') want er springen vonken vanaf als erop geslagen wordt. Op die manier is ooit het vuur ontdekt: de mens sloeg met een vuursteen op pyriet. Een methode die heel lang is gebruikt want de Romeinse soldaten maakten nog steeds hun vuur door met een spijker op een stuk pyriet te slaan.
Meer dan eens hebben ook goudzoekers zich laten beetnemen door de gele schittering van pyriet, die onmiddellijk doet denken aan het ultieme gele metaal. Daarom wordt het soms wel het goud der dwazen genoemd. Maar pyriet heeft een zwarte streep, in tegenstelling tot goud. Ook geloofde men in de oudheid dat pyriet een geneeskrachtige werking had (het zou *bloedbederf* tegen gaan) en droeg men het als een amulet. Tot in de 18e eeuw was pyrietpoeder het geneesmiddel tegen steenpuisten. Pyriet wordt soms ook wel de spiegel van de Inca's genoemd, omdat in oude graftomben spiegeltjes van fraai bewerkte pyriet zijn gevonden.

Pyriet is ongetwijfeld het meest verbreide sulfide op aarde. De grootste hoeveelheden pyriet komen voor in metamorfe en niet-metamorfe vulkano-sedimentaire gesteenten. Voor de vorming van pyriet hebben we eigenlijk niets anders dan ijzer(ionen) en zwavel(ionen) nodig. Beide elementen komen behoorlijk veelvuldig in onze aardkorst voor. Vooral in zeeën zit veel zwavel. Zeewater bevat namelijk 3,5 gew. % opgeloste materialen waarvan ongeveer 80 % natriumchloride is en ongeveer 4% calciumsulfaat. Als bewijs dat er in zeeën veel sulfaten opgelost zijn denken we bijvoorbeeld aan de enorme evaporietafzettingen van gips ($CaSO_4.2H_2O$) of anhydriet ($CaSO_4$).
Soms zijn zeeën helemaal vergiftigd door zwavelwaterstof (H_2S). Een voorbeeld hiervan is de Zwarte Zee, waar beneden een niveau van 150 meter diepte, tengevolge van grote hoeveelheden H_2S geen leven meer mogelijk is. Daar heerst de duisternis en de dood.
Pyriet wordt ook vaak submarien gevormd in de nabijheid van zones met vulkanische activiteit en zonder toevoer van zuurstof, dit zijn zogenaamde exhalatief-sedimentaire afzettingen. De vaak lensvormige afzettingen bestaan uit volledig massieve pyriet en kunnen meer dan een miljard ton groot worden. Hierbij moet men denken aan een pyrietlichaam met een oppervlakte van 1 km^2 en een dikte van 200-300 meter. De Pyriet Gordel (Pyrite Belt) in zuidwest Iberia is hier een voorbeeld van. Het type erts(afzetting) heet in het algemeen

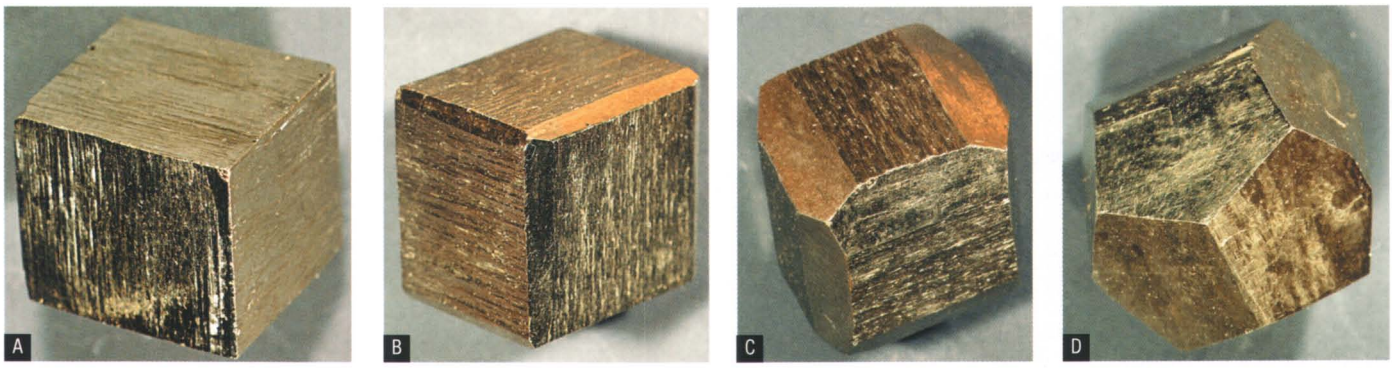
Gestreepte kristalvlakken

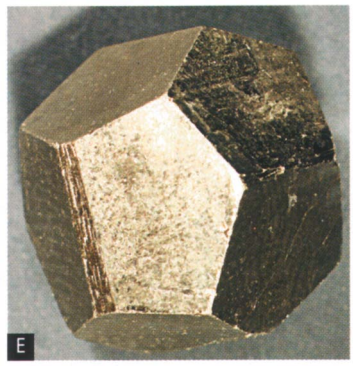
Streping is voor sommige mineralen zeer karakteristiek en wordt dan als kenmerk bij hun determinatie gebruikt. Sfalerietkristallen hebben een driehoekig streeppatroon, en bij kubussen van pyriet staat de streping van het ene kristalvlak loodrecht op die van de aangrenzende vlakken. Gestreepte kristalvlakken van deze aard zijn het gevolg van een typische groei-anomalie. De streping ontstaat als verschillende kristalvlakken zich gelijktijdig proberen te ontwikkelen op eenzelfde oppervlak van het groeiende kristal: er vindt een steeds wisselende en zich herhalende groei plaats van de verschillende vlakken. Het eindresultaat is één van die vlakken met daarin groeven en ribben gevormd door de andere vlakken.
Van pyriet zijn de gestreepte kubussen het meest bekend, maar deze streping komt ook voor op de pentagondodecaëder, de kristalvorm die bestaat uit twaalf vijfhoekige vlakken. In een vergrote doorsnede van een gestreept kubusvlak van pyriet kan men zien dat de strepen ontstaan door de wisselende groei van de vlakken van twee kristalvormen, de kubus en de pentagondodecaëder, waarbij in dit geval de kubusvorm dominant geweest is.

Drs. E.A.J. Burke in: Gestreepte kristalvlakken, Gea, vol. 15 (1982), nr. 2.



Afb. 3. Vormen van pyrietkristallen.
Bovenste rij:
a. kubus;
b. octaëder;
c. pentagondodecaëder of pyritoëder;
d. diploid.
Onderste rij: combinaties van pyrietvormen:
e. kubus met pyritoëder;
f. idem, de pyritoëdervlakken {210} overheersen, de kubusvlakken zijn gestreept;
g. octaëder {111} met pyritoëder {210}; h. de vier vormen bij elkaar: kubus, octaëder, pyritoëder en diploid (de s-vlakjes).





Afb. 4. Een reeks met overgangen van de kubus (4, a) naar de pentagondodecaëder (4, e)
a: De perfecte kubus, let op de streping op de verschillende kubusvlakken. Afmeting kubusvlak: 13 mm.
b: Op de ribben van de kubus verschijnen heel kleine pentagondodecaëdervlakjes. Een kubus heeft 12 ribben dus er zijn 12 pentagondodecaëdervlakken en 6 kubusvlakken, in totaal 18 vlakken. Let weer op de aanwezige streping op de kubusvlakken. Afm. kubusvlakken: 19 mm.
c: Hierbij zijn de pentagondodecaëdervlakken in verhouding groter en de kubusvlakken kleiner. De streping op de kubusvlakken blijft behouden en is niet aanwezig op de pentagondodecaëdervlakken. Afm. kubusvlakken: 18 mm.
d: Hier zien we een combinatie van pentagondodecaëdervlakken (12 in totaal), met hier en daar afgeplatte ribben: de kubusvlakken; deze laatste vertonen streping. Afmeting pent. vlak: 18 mm.
e: Een perfecte pentagondodecaëder, ook wel pyritoëder genoemd. Doorsnee kristal: 15 mm.

Vulkanisch Massieve Sulfide (VMS = *volcanic massive sulphide*). In Rio Tinto werd pyriet geproduceerd voor het maken van zwavelzuur. Het erts wordt dan vooral bewerkt door middel van roosten waarbij laaggradige ijzerertsen achterblijven. Echter, de meeste van dit soort massieve sulfide-afzettingen worden ontgonnen vanwege hun bijproducten koper, lood en zink. De massieve pyrietafzetting Neves Corvo in Zuid-Portugal bevat gemiddeld 8 % koper en is daarmee een van de rijkste koperafzettingen ter wereld. Hier is de massieve pyriet dus alleen maar een kopererts.
Sommige pyrieten bevatten goud en kunnen ook als gouderts gekwalificeerd worden. Verder is pyriet bijna altijd aanwezig in hydrothermale ertsgangen.

Het belang van pyriet voor de winning van zwavel en het maken van zwavelzuur is de laatste decennia sterk afgenomen omdat men zuiver zwavel is gaan delven, en omdat men industriële gassen waarin zwavel uit steenkool voorkomt is gaan gebruiken. (Dit ook om de hoeveelheid zure regen te reduceren). Verdere toepassingen van pyriet liggen in verven en poetsmiddelen.

FeS_2 is dimorf, want naast het kubische pyriet bestaat er een tweede modificatie, namelijk markasiet dat rhombisch bipiramidaal is. Dus hoewel het dezelfde chemische formule heeft als pyriet heeft het toch een andere inwendige structuur. Het is ook een minder stabiel mineraal en oxideert sneller dan pyriet.

Pyriet kristalliseert in het kubische of regulaire stelsel en treedt in kristallografische zin op in vele gedaanten. Zie afb. 3. Een van de meest voorkomende vormen is ongetwijfeld de kubus: zesvlak of **hexaëder**, kristallografische aanduiding {100}, die meteen de eenvoudigste vorm is. De kubusvlakken zijn vierkanten (bij niet-vervormde kristallen) en bezitten bijna altijd een streping, een striatie.
Daarnaast zijn er nog andere kristalvormen zoals:
de **octaëder**: een achtvlak, {111}. De individuele vlakken zijn driehoeken;
de **pentagondodecaëder** of **pyritoëder**, {210}, een twaalfvlak. De individuele vlakken zijn vijfhoeken;
de **dysoctaëder** of **diploid**, {321}, een vierentwintigvlak.
De individuele vlakken zijn vierhoeken. Hierbij wordt de octaëder als het ware uitgestulpt en worden drie vlakjes per octaëdervlak gevormd.Zie afb. 3, bovenste rij.
Ook zijn combinaties van de verschillende vormen, zoals van kubussen met octaëder, pentagondodecaëder en diploid mogelijk. Zie afb. 3, onderste rij.
De afgebeelde pyrietkristallen van Ambas Aguas (afb. 4, a – e) zijn kubussen, pentagondodecaëders en hun combinaties. Hierbij merkt men op dat de streping op de oorspronkelijke kubusvlakken behouden blijft. Zie het kader.

Pyrietvoorkomens

Het had hard geregend en we konden de Navajún-mijn niet in om de simpele reden dat hij onder water stond. We besloten dus wat in het gebied rond te kijken. Dat was best interessant want vlak bij het eerste het beste dorp waar we stopten vonden we perfecte pseudomorfosen van goethiet naar pyriet. Hierbij is de pyriet (FeS_2) omgezet in goethiet, een gehydrateerd ijzeroxide, waarbij de kristalvormen van pyriet behouden zijn gebleven.
Om deze vindplaats te vinden volgt men de weg van Sarnago naar Valdenegrillos voor ongeveer 2 km, dan komt men uit op een viersprong, waar op de weg al pyrietpseudomorfosen gevonden kunnen worden. Zie afb. 2.

Voor de volgende vindplaats volgt men de weg van San Pedro Manrique richting Villar del Rio. Vervolgens neemt men de afslag Tanine. Na 100 meter verandert de weg in een zandpad. Dit pad voert door een van de meest verlaten gebieden van Spanje.
De weg is erg slecht maar de slechte kwaliteit wordt ruimschoots gecompenseerd door het fantastische natuurschoon. Na het uitgestorven plaatsje Buimanco bereikt men het eveneens uitgestorven Armejún. De rit is ongeveer 20 km en duurt een uur. 3? kilometer voor Armejún vinden we weer pyrietpseudomorfosen langs de weg. De pseudomorfosen zijn net als de niet-omgezette pyrieten van Navajún vaak vergroeid, soms op een artistieke wijze.

We vervolgden onze weg via Armejún naar het uitgestorven Villarijo. We zetten ons kamp ongeveer een kilometer voor



Afb. 5. Manuel met zijn graafmachine aan het werk

Villarijo op en tot onze verbazing vonden we hier weer geoxideerde pyrietjes in groenige mergels.

Ambas Aguas

De volgende dag reden we dezelfde weg terug. In Arnedo deden we inkopen. We namen weg 123 zuidwaarts en na een twintigtal kilometers de afslag naar Muro de Aguas. De weg voerde naar Ambas Aguas, een bekende pyrietvindplaats. Na enig zoeken werden we ontvangen door Manuel Urruchi Barron, de eigenaar van de groeve. We moesten onderhandelen om de groeve binnen te komen. Hij had namelijk twee vindplaatsen, de ene kost 60 euro en de andere 200. Per persoon natuurlijk. We kozen voor de goedkoopste. Deze was interessant genoeg, zoals achteraf bleek, al was de andere afzetting misschien spectaculairder. Ik kocht enkele specimens voor prijzen die er ook in 't veld niet om liegen.

Manuel bracht zijn graafmachine mee naar de vindplaats en ontblootte hiermee het moedergesteente, dat bestaat uit een zachte, kleiige, groenachtige mergel. Afb. 5. Hierin zitten de pyrietjes. Ze zijn niet groter dan een centimeter of twee, maar de vergroeiingen en kristalvormen zijn legio. Dit in tegenstelling tot de pseudomorfosen en tot de pyrieten van Navajún: die werden alleen maar als kubussen gevonden. Naast de perfecte kubus met streping vonden we ook de perfecte pentagondodecaëder (afb. 4, e), die geen streping vertoonde.
We kunnen opmerken dat verschillende kristalvormen van pyriet dicht bij elkaar in eenzelfde afzetting voorkomen.

In een nabijgelegen vindplaats hebben we vuistgrote concreties van kristallijne pyriet in een soort zwarte kleisteen gevonden en grove vergroeiingen van pentagondodecaëders. Manuel wist ons te vertellen dat er in de omgeving van Ambas Aguas in totaal zeven pyrietvoorkomens bestaan.

Het begon avond te worden en Manuel was zo langzamerhand klaar met zijn werk. Hij dekte de gemineraliseerde outcrop (dagzoom) weer netjes toe met klei zodat niemand hem zou vinden. Zeker niet de stropers, de illegale mineralenzoekers. Dichtbij de afzetting vonden we nog een dagzoom met grote hoeveelheden gips. Hier zouden we geen pyriet vinden, want de zwavel komt voor in de geoxideerde sulfaatvorm en niet als gereduceerd sulfide.



Afb. 6. In de werkplaats van Aquilar

Navajún

De volgende dag gingen we terug naar Navajún om daar Pedro, de eigenaar van de mijn, te ontmoeten. Navajún is duidelijk de meest beroemde vindplaats. We kwamen te laat aan om die dag nog de mijn in te gaan en de volgende dag ging ook niet want er zou een buslading mensen de mijn komen bezichtigen voor de kosten van euro 60,- per persoon. Privé kostte het trouwens euro 120,- om acht uur mineralen te hakken. We maalden er niet om want Ambas Aguas was al een zeer interessante vindplek gebleken. Bovendien hadden we ook nog vindplaatsen met pseudomorfosen gevonden. Onze tocht was al geslaagd.
Wel konden we met Pedro nog mee naar zijn winkeltje/werkplaats in een dorpje dat luisterde naar de mooie naam Aquilar del Rio Alhama. Hier werden zijn pyrieten uitgeprepareerd en verzonden. Afb. 6. Ik kocht toch nog maar een mooi handstuk, want zonder deze beroemde pyriet kon ik ook weer niet thuis komen.