

Zeldzame Aarden

Deel I: Elementen en mineralen

door A. v.d. Burgt

Zeldzame-Aardenmineralen zijn mineralen die in hun chemische formule een of meer elementen uit de groep van de Zeldzame Aarden bezitten (Duits: SEE: Seltene Erden Elemente; Engels: REE: Rare Earth Elements). Om tot deze groep te behoren moet het atoompercentage van het Zeldzame-Aardenelement groter zijn dan dat van elk ander element dat ook op die plek in de kristalstructuur past. Om dat te kunnen bepalen, is kennis nodig van de kristalstructuur en de chemische samenstelling. Dit artikel gaat alleen in op de chemische samenstelling.

De Zeldzame Aarden zijn de elementen 57 tot en met 71 van het Periodiek Systeem: lanthaan en de zogenaamde lanthaniden (afb. 1). Zij lijken wat chemische samenstelling en structuur betreft sterk op elkaar en passen allemaal op dezelfde plek in een kristalrooster. Gemakshalve wordt ook yttrium (soms ook scandium, maar dat wordt hier verder buiten beschouwing gelaten) tot de Zeldzame Aarden gerekend, omdat dit element wat betreft bindingsneiging dezelfde eigenschappen bezit. Tabel I.

Een kleine uitleg over het atoom

Om te begrijpen waarom Zeldzame Aarden zo bijzonder zijn, is een kleine uitleg over het atoom nodig. Een atoom – het kleinste mogelijke deeltje dat nog de eigenschappen van een element bezit – bestaat uit een kern met protonen en neutronen. Protonen zijn positief geladen. Neutronen hebben geen elektrische lading, maar zorgen ervoor dat de protonen niet te dicht bij elkaar komen en elkaar afstoten (deeltjes met een gelijke lading stoten elkaar af, deeltjes met tegengestelde lading trekken elkaar aan). Rond de kern draaien de elektronen, die een negatieve elektrische lading hebben. Ieder elektron draait zijn rondjes in een vaste baan: de schillen. In de eerste schil (het

Tabel I. De Zeldzame Aarden zijn de elementen met de atoomnummers 57 tot en met 71. Vaak worden ook yttrium en scandium erbij gerekend.

(21	Sc	Scandium)
(39	Y	Yttrium)
57	La	Lanthaan
58	Ce	Cerium
59	Pr	Praseodymium
60	Nd	Neodymium
61	Pm	Promethium
62	Sm	Samarium
63	Eu	Europium
64	G	Gadolinium
65	Tb	Terbium
66	Dy	Dysprosium
67	Ho	Holmium
68	Er	Erbium
69	Tm	Thulium
70	Yb	Ytterbium
71	Lu	Lutetium

dichtste bij de kern) passen twee elektronen, in de tweede en derde schil passen acht elektronen, in de vierde en vijfde maximaal 18, in de zesde maximaal 32. Ieder atoom heeft evenveel neutronen als elektronen – een atoom is altijd elektrisch neutraal. Het atoomnummer van een element is gelijk aan het aantal protonen in de kern (en dus ook het aantal elektronen). Hoe de elektronen verdeeld zijn over de schillen is belangrijk voor de verbindingen die het element aan kan gaan.

Periodiek systeem der elementen - tabel van Mendeleev

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88																
Fr	Ra	A															

	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
	L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
	A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

L = lanthaniden A = actiniden

de symbolen van kunstmatig vervaardigde elementen (zoals Tc, Pm, No enz.) zijn in een kleiner letterformaat weergegeven

Afb. 1. Het Periodiek systeem der elementen. De Zeldzame Aarden (Lanthaniden, L) staan onderaan.

Tabel II. De bekendste Zeldzame-Aardenmineralen uit de Alpen

IV Oxiden

Tanteuxeniet-(Y)	$(Y,Ce,Ca)(Ta,Nb,Ti)_2O_6$	orthorhombisch
Euxeniet-(Y)	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	orthorhombisch
Polycraas-(Y)	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$	orthorhombisch
Uranopolycraas	$(U,Y)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$	orthorhombisch
Fersmiet	$(Ca,Ce,Na)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_6$	orthorhombisch
Vigezziet	$(Ca,Ce)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	orthorhombisch
Aeschyniet-(Y)	$(Y,Ce,Ca,Th)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$	orthorhombisch
Kobeiet-(Y)	$(Y,U)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$	orthorhombisch
Branneriet	$(U,Ca,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$	monoklien
Samarskiet-(Y)	$(Y,Ce,U,Fe^{3+})_3(Nb,Ta,Ti)_5O_{16}$	monoklien
Fergusoniet -(Y)	$YNbO_4$	tetragonaal
Cerianiet-(Ce)	$(Ce^{4+},Th)O_2$	kubisch

V Carbonaten

Bastnäsiet-(Ce)	$(Ce,La)FCO_3$	hexagonaal
Parisiëet-(Ce)	$Ca(Ce,La)_2F_2(CO_3)_3$	trigonaal
Synchysiet-(Ce)	$Ca(Ce,La)F(CO_3)_2$	monoklien pseudohexag.
Synchysiet-(Y)	$Ca(Y,Ce)F(CO_3)_2$	monoklien pseudohexag.
Lanthaniet-(La)	$(La,Ce)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	orthorhombisch
Ancylit-(Ce)	$SrCe[OH(CO_3)_2] \cdot H_2O$	orthorhombisch
Calcio-ancylit-(Nd)	$(Ca,Sr)Nd[OH(CO_3)_2] \cdot H_2O$	orthorhombisch

VI Sulfaten, Chromaten, Molybdaten, Wolframaten

Paraniëet-(Y)	$Ca_2Y(AsO_4)(WO_4)_2$	tetragonaal
---------------	------------------------	-------------

VII Fosfaten, Arsenaten, Vanadaten

Monaziet-(Ce)	$CePO_4$	monoklien
Monaziet-(Nd)	$NdPO_4$	monoklien
Xenotiëem-(Y)	YPO_4	tetragonaal
Chernoviet-(Y)	$YAsO_4$	tetragonaal
Agardiet-(Y)	$(Y,Ce)Cu_6(AsO_4)(OH)_6 \cdot 3H_2O$	hexagonaal
Gaspariet-(Ce)	$(Ce,La,Nd)(AsO_4)$	monoklien

VIII Silicaten

Gadoliniëet-(Y)	$Y_2Be_2Fe(O, SiO_4)_2$	monoklien
Hingganiëet-(Y)	$Y_2Be_2Fe[OH, SiO_4]_2$	monoklien
Allaniëet-(Ce)	$CaCeFe^{2+}(Al, Fe^{3+})_2[O, OH, SiO_4, Si_2O_7]$	monoklien
Perrieriet-(Ce)	$(CeCaTh)_4(Mg, Fe^{2+})_2(Ti, Fe^{3+})_3[O_4, Si_2O_7]_2$	monoklien
Hellandiet-(Y)	$Ca_7Y_5(Al, Fe^{3+})_2[(OH)_2, B_4Si_4O_{20}OH_2]_2$	monoklien
Kainosiet-(Y)	$Ca_2(Y_{1.5}, REE_{0.5})_{\Sigma=2.0}[CO_3, Si_4O_{12}] \cdot H_2O$	orthorhombisch
Cervandoniet-(Ce)	$(Ce, Nd, La)(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al)_2Ti^{4+}[(Si, As^{5+})_3O_{13}]$	monoklien

De meeste elementen hebben de neiging om verbindingen aan te gaan met andere elementen. Door elektronen af te staan aan, of juist op te nemen van een ander element, kan de buitenste schil helemaal vol of juist leeg gemaakt worden. Een volle schil is de meest stabiele situatie voor ieder element. Het Periodiek Systeem is zodanig ingedeeld, dat je van elk element kunt zien hoeveel elektronen er in de schil zitten. Weet je dat, dan weet je ook wat de waardigheid (of valentie) van dat element is. Tabel II laat de mineraalklassen zien waarin Zeldzame-Aardenmineralen voorkomen.

Het bijzondere gedrag van de Zeldzame Aarden

Maar er zijn uitzonderingen. Dat atomen altijd proberen hun buitenste elektronenschil vol te krijgen om zo de meest stabiele verbinding aan te gaan, gaat niet op voor de Zeldzame Aarden. Deze groep bezit een diepere schil die niet volledig gevuld is, terwijl de buitenste schil wel al vol is. Die schil wordt opgevuld als deze elementen verbindingen aangaan.

Zeldzame Aarden lijken onderling sterk op elkaar: zij hebben ongeveer dezelfde diameter, vergelijkbare elektronenconfiguratie en gelijke waardigheid. Hierdoor kunnen deze elementen in

het kristalrooster makkelijk dezelfde plaats innemen. En komen meestal meerdere ZA tegelijk voor in een mineraal. Er zijn ook enkele veel voorkomende combinaties: cerium (Ce) met neodymium (Nd) en lanthaan (La); of yttrium (Y) met erbium (Er).

Herkomst van de naam 'Zeldzame Aarden'

In 1794 bedacht de Finse chemicus Gadolin (afb. 2), na de ontdekking van een onbekende 'aarde' als bestanddeel van een nieuw mineraal (later gadolinit genoemd), de naam 'zeldzame aarde'. Deze nieuwe 'aarden' – yttria (1794) en ceria (1803) – waren veel zeldzamer dan de bekende 'aarden' met de Duitse namen *kieselerde* (Si-oxide), *kalkerde* (Ca-oxide), *tonerde* (Al-oxide) en *bittererde* (Mg-oxide). Toen dacht men dat de 'aarden' elementen waren. Begin 19^e eeuw toonde Davy echter aan dat het geen elementen, maar oxiden waren. De twee nieuwe elementen werden toen yttrium en cerium gedoopt. Vervolgens werden na verder onderzoek van ceria en yttria meer nieuwe oxiden ontdekt: lanthana + didymia en erbia + terbia, oxiden van de elementen lanthaan, erbium en terbium. (Alle 'aarden' zijn dus oxides; alles wat eindigt op –ia is ook een oxide; alles wat eindigt op –ium is een element. Yttria is dus het oxide van het element yttrium, dat tot de groep van de Zeldzame Aarden hoort.)

Afb. 2. Een Finse postzegel met Gadolin. Behalve Gadolin hebben ook o.a. Berzelius, Hisinger, Klaproth en Mosander belangrijke ontdekkingen op het gebied van Zeldzame Aarden op hun naam staan.



Na de uitvinding van de spectroscopie in 1859 werden in het oxide didymia achtereenvolgens de elementen samarium (1879), neodymium (1885), praseodymium (1885) en europium (1901) ontdekt. In terbia en erbia ontdekte men ytterbium (1878), holmium (1878), thulium (1879), dysprosium (1886) en lutetium (1907). Het element gadolinium werd in 1880 ontdekt in didymia en (het silicaat) gadolinit. Gadolinia werd in 1886 verkregen; het element gadolinium in zuivere vorm is pas recentelijk geïsoleerd. Het element promethium kent geen stabiele vorm en komt dus niet in mineralen voor. Het is moeilijk en duur de ZA, die vaak samen in een mineraal voorkomen, van elkaar te scheiden.

Oorspronkelijk werd de naam 'Zeldzame Aarden' dus voor een groep verbindingen gebruikt; tegenwoordig wordt de naam gebruikt voor de elementen zelf. Zeldzame Aarden zijn helemaal niet zo zeldzaam als eerst gedacht werd, sommige bijvoorbeeld zijn veel minder zeldzaam dan lood of zilver. Ze komen echter over het algemeen niet in grote concentraties voor, maar sterk verspreid in de gesteenten van de aardkorst.



Afb. 3. Noorse postzegel voor thortveittiet ((Sc,Y)₂Si₂O₇). Dit mineraal komt o.a. voor in de granietpegmatieten van Iveland (Evje-gebied), Noorwegen.

De namen van een aantal lanthaniden stammen uit Scandinavië, waar diverse van deze elementen ontdekt zijn; de Zweedse plaats Ytterby heeft zelfs vier namen geleverd: yttrium, erbium, ytterbium en terbium. Het Noorse Thortveit heeft zijn naam gegeven aan thortveittiet (afb. 3).

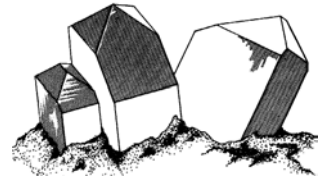
Eigenschappen van de ZA

Karakteristiek voor de ZA is dat de absorptie van licht slechts in zeer smalle zones van het lichtspectrum optreedt. Dit is een goede determinatiehulp – je kunt een spectroscopie op de microscoop monteren. Het licht dat uit het mineraal komt, vertoont een reeks zeer dunne, karakteristieke lijnen (banden) in de spectroscopie.

Met behulp van een kwartslamp (die zit in onderwetsse hoogtizonen met ongefiltreerde UV-straling) is het mogelijk om sommige ZA-mineralen van andere mineralen te onderscheiden. Het zijn dus niet de (onzichtbare) UV-stralen die dit verschijnsel oproepen. De kwartslamp zendt ook zichtbaar licht uit, maar slechts in enkele, relatief smalle banden. Een van deze banden (golflengtes) komt overeen met een van de spectrale absorptielijnen van Neodymium (Nd). Dat wil zeggen dat deze lichtstralen

door Nd geabsorbeerd worden en wij dus de complementaire kleur (groen tot blauwgroen) zien. Neodymium is in Ce-mineralen bijna altijd aanwezig.

Monaziet-(Ce) wordt dan ook felgroen; titaniet, dat in kleur en uiterlijk identiek aan monaziet kan zijn, behoudt zijn eigen kleur, evenals anataas. Gaspariet-(Ce), dat evenals chernoviet-(Y) groen tot bruinig kan zijn en dezelfde habitus kan vertonen, wordt felgroen; chernoviet-(Y) wordt dat niet, evenmin als xenotiem-(Y) (afb. 4), want Y-mineralen bevatten meestal geen noemenswaardige hoeveelheid Nd.



Afb. 4. Xenotiem, tekening Jan Schilthuisen.

Ook vertonen de mineralen verschillende kleuren, afhankelijk van het soort licht dat erop valt. Heeft een mineraal in zonlicht een andere kleur dan in kunstlicht, onder de microscoop, of op de foto, dan komt dit vaak door de aanwezigheid van ZA. Gaspariet bijvoorbeeld is in zonlicht groen, maar ziet er onder de microscoop in halogeenlicht bruinig uit. Fluoriet bevat, evenals apatiet, vaak bijzonder veel ZA. Het alexandriet-effect (dat is kleurverschil bij verschillend licht) van sommige fluorieten heeft dezelfde verklaring. De aanwezigheid van ZA in fluoriet veroorzaakt ook de kleur van het kristal zelf en kleurverschillen in verschillende zones van het kristal.

Een andere eigenschap van de ZA is dat een kleine hoeveelheid van deze elementen de interne elektrische weerstand van een materiaal sterk verhoogt. Deze eigenschap wordt toegepast in vele (deels high-tech) zaken, zoals het gloeikousje van gaslamp (cerium), vuursteentje, permanente magneet, kwiklamp, fluorescentielamp, vliegtuigmetaal, brillenglaskleur, kleuren-tv, cameralens en laser.

De petrologie (gesteentekunde) gebruikt de absolute en relatieve concentraties van ZA voor de reconstructie van de processen die in een magma gespeeld hebben, om de herkomst of aard van het gesteente vóór metamorfose te bepalen en om het verloop van de vorming van een hydrothermale mineralisatie te achterhalen.

Naamgeving

Als het ZA-element 'solo' in de formule staat, of als het tussen haakjes staat (maar wel op de eerste plaats!) samen met elementen waardoor het gedeeltelijk vervangen wordt, dan wordt achter de 'kale' mineraalnaam een achtervoegsel gezet, met tussen haakjes het belangrijkste ZA-element. Dit zijn de ZA-mineralen in engere zin.

Voorbeelden:

Xenotiem-(Y)	YPO ₄
Allaniet-(Ce) (afb. 5)	CaCeFe ²⁺ (Al,Fe ³⁺) ₂ [O,OH,SiO ₄ ,Si ₂ O ₇]
Aeschyniet-(Y)	(Y,Ce,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆



Afb. 5. Verzamelaarsetiket voor allaniet met bastnäsiet, Trimouns, Franse Pyreneeën.

Als het ZA-element in een (tussen haakjes gezette) groep niet op de eerste plaats staat, dan wordt dit mineraal wel tot de ZA-mineralen (in wijdere zin) gerekend, maar krijgt het geen achtervoegsel.

Voorbeelden:

Vigezziet $(Ca,Ce)(Nb,Ta,Ti)2O_6$
Branneriet $(U,Ca,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$

Aan de voluit geschreven mineraalnaam, inclusief het ZA-ach-tervoegsel, herkent men dus meteen een ZA-mineraal in engere zin. Deze naamgeving is echter pas in de jaren '90 van de 20e eeuw afgesproken en wordt ook nu nog niet overal consequent toegepast. Meestal wordt de 'kale' naam, bijvoorbeeld 'monaziet' gebruikt. Strikt genomen, volgens de IMA (International Mineralogical Association), is dit fout, tenzij de mineraalgroep bedoeld wordt. Voorbeelden zijn xenotiëem en monaziet, waar het achtervoegsel duidelijk moet maken welke ZA erin zit. Zelfs in de mineralogische literatuur wordt hier nog wel eens slordig mee omgesprongen.

Voorkomen in gesteenten

Zeldzame-Aardenmineralen komen vooral voor in:

Pegmatieten met granitische en syenitische samenstelling, bv. Mont Saint Hilaire (Quebec, Canada); Mozambique (monaziet, afb. 6); Iveland, Noorwegen (thortveitiet, afb. 3 en euxeniet, afb. 7).

Hydrothermale afzettingen, o.a. Alpiene rekspleten (Klütfe): in granieten, gneizen en kristallijne schisten, bv. Binntal (Cervandone / Cherbadung (I/CH). Zie deel II van dit artikel (in voorbereiding).

Oxidatiezone van ertsvoorkomens: met name mineralen van de agardiet-groep, bv. Lavrion (Griekenland), Schwarzwald: Grube Clara (D). Zie de voorplaat: agardiet-(La).



Afb. 6. Monazietkristal op postzegel van Mozambique.

Rhyolitisch gesteente (vulkanisch equivalent van granieten).

Bauxietvoorkomens.

Carbonatieten.

Andere carbonaatgesteenten, bv. dolomieten. Hierin ZA-carbonaten van de bastnäsiet-groep; bv. Trimouns (Franse Pyreneeën). (Allaniet en bastnäsiet, afb. 5).



Afb. 7. Euxeniet op plagioklaas, in pegmatiet. Afm. 7 x 11 mm. Tuftane bij Frikstad, Iveland, Noorwegen. Coll. Faculteit FALW van de VU, Amsterdam.