
Zeldzame Aarden

Deel 3: Zeldzaam is maar betrekkelijk

door Wilfred Moorer

Je ziet ze niet, maar je gebruikt ze dagelijks! Het werd al even aangestipt in deel 1 (Gea, juni 2008) dat die Zeldzame Aarden worden gebruikt in aanstekers, TV-schermen, ovens, magneten, keramiek, zonnebrillen en auto's. In gewone dagelijkse producten. Zeldzaam kunnen ze dus niet zijn, en de grondstoffen of de ertsen ervan evenmin. We zullen zien hoe dat zit en hoe rekbaar het begrip 'zeldzaam' dan wel is.

Vuursteentjes

In aanstekers, of het nu de wegwerptypes zijn of dure designmodellen, zitten doodgewone vuursteentjes. En die bestaan voor een groot deel uit een mengsel van ZA-metalen. Voor het functioneren van vuursteentjes is het niet nodig een vaste verhouding van de diverse metalen na te streven (allerlei mengsels voldoen). Daarom gaat men gemakshalve uit van de diverse ZA-metalen zoals ze in het beschikbare erts (bijvoorbeeld monaziet) zitten. De samenstelling in vuursteentjes varieert dan ook en ligt zo ongeveer bij 40-60% cerium, 15-35% lanthaan, 10-20% neodymium, 4-6% praseodymium, 1-2% samarium en (zeer) kleine hoeveelheden van de andere ZA-metalen. Een min of meer direct en collectief gebruik van de voorhanden zijnde grondstof dus. Dat is makkelijk en goedkoop. Door de sterke wrijving met het wieltje worden zeer fijn verdeelde ZA-deeltjes van het steentje losgemaakt. Dat fijne ZA-mengsel heeft de eigenschap spontaan te ontbranden en steekt daardoor het gas of de benzinedamp aan. Met een aansteker in de hand ben je dus in het bezit van een complex mengsel van die Zeldzame Aardmetalen, met z'n alle in dat onooglijke vuursteentje.

In olieraffinaderijen worden ZA gebruikt bij het kraken van ruwe olie tot bruikbare benzine en kerosine.

Voor de meeste toepassingen, dagelijkse en hightech, moeten de ZA-metalen van elkaar worden gescheiden. Vroeger was dat zeer moeilijk en tijdrovend omdat ze zoveel op elkaar lijken, maar met de tegenwoordige chemische technieken gaat dat sneller en makkelijker, hoewel toch nog een complexe en dure onderneming. We zetten de toepassingen van de individuele ZA-elementen op een rij:

Lanthaan

De naam komt uit het Grieks en betekent zoiets als 'verborgen houden', omdat lanthaanoxide voor de toenmalige chemici en mineralogen heel lang onherkend in ceriumoxide verborgen of ondergedoken zat.

De eerste en aanvoerder van de 15 ZA-mineralen: lanthaan, komt in ZA-ertsen (lanthaniet, monaziet, bastnaesiet, ceriet en allaniet) in behoorlijke hoeveelheden voor. Er zijn ook veel toepassingen. Sommige autobussen en vrachtwagens rijden, zonder enig spoor van roet of schadelijke uitlaatgassen, op het superschone waterstofgas. Diverse lanthaan-nikkellegeringen kunnen enorme hoeveelheden van dat waterstofgas opslaan (en desgewenst ook makkelijk weer afgeven), tot wel 500 keer het eigen volume. De 'benzinetank' bevat dan ook aan lanthaan gebonden waterstof als brandstof. Ook absorbeert lanthaan specifiek waterstof uit een gasmengsel en kan dus dienst doen bij de zuivering en winning van waterstof. In de uitlaat van gewone auto's dienen diverse lanthaanoxiden als katalysator voor een schoner uitlaatgas. Deze lanthaanverbindingen zijn goedkoper dan de platina- en palladium-katalysatoren.

Elektroden van batterijen, van brandstofcellen en van elektronenmicroscopen worden bij toevoeging van lanthaan sterker en

beter corrosiebestendig. Sterke permanente magneten worden met lanthaan-kobalt gemaakt.

In optisch glas voor camera's, brillen, contactlenzen en allerlei apparatuur verleent de toevoeging van lanthaan een hogere brekingsindex en minder kleurschifting. Kleurentelevisies regelen rode en groene kleuren met lanthaanoxiden als fosforescerende stof. In lampen voor de filmindustrie en in kristallen voor lasers (en voor de bekende laserpointers) zit vaak lanthaan, terwijl in keramiek voor hoge-temperatuurovens lanthaan wordt verwerkt. In chemisch, medisch en tandheelkundig laboratoriumonderzoek: bij de nauwkeurige bepaling van fosfaat in weefsels en organen voor bot- of tandonderzoek, wordt lanthaan als reagens gebruikt. Tenslotte wordt lanthaanchloride toegepast als remmer van aderverkalking.

Cerium

Het meest voorkomende ZA-element is genoemd naar de planeet Ceres. Ceriumoxide is een uitstekend polijstmiddel voor hoogwaardig glas, inclusief het glas van autoruiten, edelstenen en andere materialen. In beeldbuizen beschermt het tegen schade door elektronenbundels. Het wordt toegepast in lampen voor een hoge kleurtemperatuur, het ontkleurt groene pigmenten in glas, het absorbeert restgassen in vacuumbuizen en kan dienen bij het drogen van verf. Onze 'zelfreinigende' ovens bevatten het om te helpen bij het wegbranden van restjes aan de ovenwand. Eveneens gebruikt in keramiek, katalysatoren, magneten en als bestanddeel van allerlei metaallegeringen ten behoeve van een grotere sterkte, taaiheid of bestendigheid tegen corrosie.

Praseodymium

Volgens Mosander (1797-1858), een befaamd chirurg, apotheker, chemicus en mineraloog, zat er een nieuw element verborgen in lanthaan. Hij noemde het didymium ofwel de 'onafscheidelijke tweelingbroer' van lanthaan (wij schrijven 1843). Ruim 40 jaar later bleek didymium zelf weer uit twee elementen te bestaan. Ze werden praseodymium 'lichtgroene tweeling' genoemd (vanwege de op jong gras lijkende groene kleur van het oxide) en neodymium 'de nieuwe tweeling'.

Ook praseodymium wordt gebruikt voor sterke permanente magneten en als katalysator. Het geeft een intens gele kleur aan glas en keramiek. Praseodymium absorbeert UV-licht en wordt mede daarom toegepast in lasbrillen, soms in zonnebrillen en als filtermateriaal. Ook zit het in lichte (magnesium) vliegtuigmetalen. Een nikkel-praseodymium magneet wordt toegepast bij het koelen tot een duizendste graad of minder van het absolute nulpunt.

Neodymium

Komt bijna vier maal meer voor dan praseodymium en is na cerium en lanthaan het derde ZA-element in de aardkorst. Ook hier toepassingen in sterke magneten, in TV's (rode kleuren), in lasers (Nd:YAG lasers), brillen voor glasblazers en lenzen voor astronomische kijkers. In condensatoren. Geeft mooie roze en violette kleuren aan glas, email en porselein. Gebruikt bij het brandschilderen van glas en bij het kleuren van synthetische edelstenen. Isotopen van neodymium worden in de geologie gebruikt om de herkomst van vulkanische gassen en ook oceaanstromingen te achterhalen.

Promethium

Van Prometheus, de titaan die het vuur uit de hemel stal om het door de mensen te laten gebruiken. Een gevaarlijk karwei. Promethium is radioactief en komt niet in de aardkorst voor, behalve in minieme hoeveelheden in uraniummineralen, waar het

gevormd wordt door radioactief verval van het uranium. Met zeer veel moeite uit uraniummineralen vrij te maken. Het gaat makkelijker bij de opwerking van brandstofstaven (kernafval) uit kernreactoren. Op deze manier zijn enkele kilogrammen bereid. Is gebruikt als lichtgewicht energiebron in ruimtevaartuigen. Dichter bij huis zit een beetje promethium in sommige pacemakers. De bètastraling van promethium-147 wordt gebruikt bij diktemetingen (bijvoorbeeld van dunne plastic laagjes op metaal). Zelfs in technische horloges en beeldbuizen is promethium gebruikt.

Samarium

Genoemd naar het mineraal samarskiet waarin het voor het eerst werd aangetroffen. Samarskiet werd genoemd naar de Russische mijnningieur kolonel Erafowitsj von Samarski-Bychovets. Ook hier weer bestanddeel van permanente magneten, keramische condensatoren en masers (fluorielasers). Voor de bereiding van infrarood absorberend glas. Samariumoxide voor het maken van etheen uit alcohol. In de kernreactortechniek als regelmechanisme voor het absorberen van neutronen.

Europium

Werd (in Europa) ontdekt in ruwe preparaten van samarium. Astronomen zien in het spectrum van sommige sterren betrekkelijk grote hoeveelheden europium. In beeldbuizen als fel rode, maar ook groene en blauwe fosforen (er zit ongeveer een halve gram europium in zo'n scherm). De groene kleur van röntgenschermen is te danken aan europiumoxide. Ook in kwiklampen en TL-buizen kan europium voor diverse kleuren zorgen. Net als samarium absorbeert het neutronen. In meekleurend glas en als halfgeleider in elektronica. In de tandheelkunde bij het nabootsen van de fluorescentie van natuurlijk tandglazuur in kunststanden en kronen.

Gadolinium

Ter ere van de ontdekker van yttrium in de ZA-mineralen van Ytterby: de Finse chemicus Johan Gadolin (zie deel 1). Behalve als extreem sterke neutronenvanger vindt gadolinium toepassing in chroomstaal, als supergeleider, in computergeheugens en bijzondere elektronica. In röntgendetectoren verhoogt het de contrasten en maakt het mogelijk de patiënt met minder straling te belasten. Dat geldt ook voor gadolinium als verbetering van MRI-scans. Nog experimenteel is het gebruik in (huis-)koelkasten en airconditioning-systemen.

Terbium

Genoemd naar Ytterby, vindplaats van ZA-mineralen en bakermat van veel onderzoek. In poolschoenen van magneten, in röntgenschermen, lasers, en fluorescerende lampen. Als luminiserende stof in chemisch, biologisch en medisch onderzoek.

Dysprosium

De naam is afgeleid van het Griekse woord *dysprositos* dat 'moeilijk te verkrijgen' betekent. In lasers, magneten, optisch/magnetische informatieverwerking. Als toevoeging in magnesiumlegeringen voor de vliegtuigbouw. Als stralingsschild in kernreactoren.

Holmium

Afgeleid van Holmia, de Latijnse naam voor Stockholm, de geboorteplaats van een van de ontdekkers en tevens vlak bij Ytterby. Er zijn maar weinig toepassingen voor holmium. Beperkt gebruik in lasers, halfgeleiders, experimentele elektronica.

Erbium

Evenals terbium genoemd naar Ytterby. Samen met terbium en yttrium ontdekt in het mineraal gadolinit. Gebruik in vanadiumstaal, en in staal ten behoeve van de kernenergie. Verder in beeldschermen, lasers, brillen en in vezeloptiek voor transatlantische communicatiekabels. In glas en plastics geeft het een zacht roze kleur.

Thulium

De naam is afgeleid van Thule, een oude benaming voor Noordland ofwel Scandinavië. Samen met lutetium het minst voorkomende, 'zeldzaamste' ZA-element. In microgolfapparatuur en kathodebuizen. Kunstmatig radioactief gemaakt thulium voor draagbare röntgenapparatuur en als warmtebron.

Ytterbium

Kunstmatig radioactief gemaakt ytterbium als stralingsbron in de geneeskunde. Verder nog beperkte toepassingen als bij thulium.

Lutetium

Het laatste ZA-element. De naam is afgeleid van de Latijnse naam (Lutetia Parisorum) voor Parijs, de woonplaats van de ontdekker. In luminescentielampen, in geavanceerde elektronica, als katalysator in de chemische industrie. Lutetium wordt gebruikt bij ouderdomsbepalingen, o.a. van meteorieten. In experimentele behandeling tegen kanker.

ZA in de aardkorst

De ontdekkingsgeschiedenis van de ZA begon in 1751 met de beschrijving van enkele eigenaardige Zweedse mineralen en eindigde met de identificatie van het laatste ZA-element lutetium in 1905. (Het bestaan van het instabiele promethium was voorspeld in 1902, maar werd voor het eerst in een kernreactor bereid in 1942. In 1947 werd het gevonden in o.a. uraanerts). Sindsdien is er veel gebeurd op het gebied van de mineralogie, de ontginning en de toepassing van deze bijzondere metalen. Allereerst werd duidelijk dat die ZA helemaal niet zeldzaam zijn. Kijken we naar het vóórkomen in de aardkorst dan blijkt dat vertrouwde en al veel langer bekende metalen als koper, lood en tin minder voorkomen dan respectievelijk cerium, neodymium en samarium. Zilver, bismut en kwik zijn zeldzamer dan het zeldzaamste ZA-metaal.

Het volgende lijstje laat zien hoeveel gram per ton gesteente er gemiddeld in de aardkorst zit (bovenste 15 km van de aardkorst):

(Scandium	22)		
(Yttrium	22)		
Lanthaan	30	Terbium	0,6
Cerium	64	Dysprosium	3,5
Praseodymium	7	Holmium	0,8
Neodymium	26	Erbium	2,3
Promethium	--	Thulium	0,3
Samarium	4,5	Ytterbium	2,2
Europium	0,9	Lutetium	0,3
Gadolinium	4		

Dat is dus best veel, vergeleken met

Zink	70	Bismut	0,2
Koper	55	Kwik	0,08
Lood	13	Zilver	0,07
Tin	2		

Dat we de oude vertrouwde metalen al zo lang goed kennen komt natuurlijk omdat ze makkelijk herkenbare en geconcentreerde ertsenvormen, waaruit ze bovendien eenvoudig zijn te winnen en te zuiveren. Dat was en is wel anders met de ZA.

Ertsen

Van de ruim 265 (!) verschillende ZA-mineralen komen er maar enkele in aanmerking voor de grootschalige en commerciële winning van ZA. Enorme afzettingen van monaziet, al of niet in de vorm van recent of geologisch zeer oud (strand)zand, werden of worden geëxploiteerd in Australië, Brazilië, China, India en Zuid-Afrika. De bodem van een groot drooggevalen meer bij Mountain Pass in Californië bevat(te) een enorme voorraad bastnaesiet en leverde een aanmerkelijk deel van de wereldproductie. In

Zeldzame-Aardenmineralen uit de Eifel

Alle mineralen vindplaats groeve In den Dellen (Wingertsberg-Krufter Ofen), omgeving Laacher See; collectie Willi Schüller, foto's Fred Kruijen.



A. Allaniet, 3,3 mm



B. Britholiet op allaniet, 6 mm

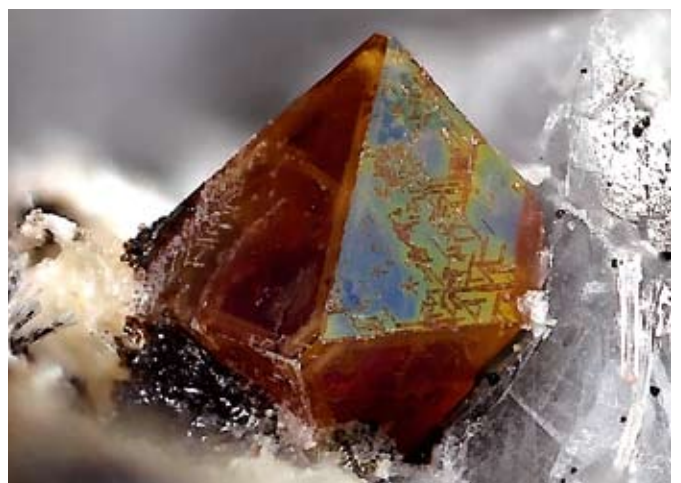


C. Britholiet, 3 mm



D. Fergusoniet, 1,5 mm

E. Pyrochloor-groep, met doorschijnende sanidien, 1,5 mm



F. Pyrochloorkristal met aanloopkleuren, 3 mm

Maleisië is xenotiem en in Rusland is lopariet de bron. Lokaal kunnen nog enkele andere mineralen zoals samarskiet, allaniet en ZA-houdende fluorieten en apatieten dienen als erts. Enorme mijnen in Mongolië (bastnaesiet en monaziet) en voorkomens van speciale klei-afzettingen (ook in China) leveren tegenwoordig het grootste deel van de wereldproductie. In Canada wint men ZA uit de resten van de uraniumwinning. De wereldproductie van de ZA-metalen ligt op ongeveer 100.000 ton per jaar.

De mineralen

Zo'n 10, hoogstens 20 van het grote aantal van de ZA-mineralen (inclusief yttrium dat altijd wel ZA bevat zijn het er 265) komen veel voor, de andere zijn betrekkelijk zeldzaam tot uiterst zeldzaam omdat ze alleen maar in bijzondere geochemische milieus en in zeer kleine hoeveelheden gevormd kunnen worden. Ook hier zien we hoe lastig het begrip zeldzaam is: de ZA zelf komen gemiddeld toch ruim voor in de aardkorst, maar de meeste van de mineralen die er van hen bestaan zijn uitgesproken rareiteiten. (Toen de IMA besloot de achtervoegsels -(Ce); -(La); -(Nd) en dergelijke aan bepaalde namen van ZA-mineralen te koppelen (zie deel 1) werd dat nog 'erger'. Er kwamen toen plotseling 50 officiële mineraalnamen bij; daarvoor waren er 215 ZA-mineralen). Als we wat orde willen scheppen in al die mineralen kunnen we ze zoals gebruikelijk indelen in groepen en komen dan tot de volgende onderverdeling:

groep	aantal ZA-mineralen
I elementen	-
II sulfiden	-
III halogeniden	5
IV oxiden	49
V carbonaten	60
VI sulfaten,.....	3
VII fosfaten,.....	49
VIII arsenaten, vanadaten	19
IX silicaten	94
IX oxalaten	3

We kunnen ook eens kijken naar een indeling op grond van de belangrijkste elementen zoals die in de officiële chemische formules van de mineralen voorkomen:

La	95	Tb	-
Ce	170	Dy	7
Pr	2	Ho	-
Nd	50	Er	5
Pm	-	Tm	-
Sm	6	Yb	7
Eu	-	Lu	-
Gd	8		

Bedenk wel dat er meestal een heel rijtje ZA in een ZA-mineraal zit en dat hier alleen naar de hoofd-elementen, zoals in de formule gegeven, is gekeken. Er is natuurlijk een flinke overlapping omdat bijvoorbeeld veel Ce-mineralen ook Nd bevatten en andersom. We zien dat, analoog aan de getallen die het voorkomen in de gehele aardkorst kwantificeren, ook hier de ZA met oneven rangnummers (La, Pr, Pm, Eu, Tb, Ho, Tm en Lu) lager scoren dan hun burens, of helemaal geen zelfstandige mineralen vormen en als het ware altijd ondergedoken zitten bij hun meer voorkomende verwanten. Op websites zoals www.mindat.org kan de geïnteresseerde heel makkelijk lijstjes maken van alle of van een specifiek deel van de ZA-mineralen. Maar ja, wat moeten we met die lijstjes, behalve ons verbazen dat er blijkbaar zoveel ZA-mineralen zijn?

De verzamelaar

Volgens www.mindat.org zijn er wel duizend vindplaatsen van ZA-mineralen. In deel 2 (Gea sept. 2008) hebben we tien foto's van mooie ZA-mineralen uit diverse vindplaatsen in de Alpen



afb. 1. Oranje-gele rozet van synchysiet-Y op clinochloor, 1,3 mm, Cuasso al Monte, Italiaanse Zuid-Alpen, omgeving Comomeer, prov. Varese.

afgedrukt. In dit artikel zien we enkele ZA-mineralen uit o.a. de Eifel (afb. A tot F) en de Pyreneeën (afb. G tot K). Een wereldwijd overzicht van de vindplaatsen, laat staan foto's, is vrijwel onmogelijk, hoewel het eerder genoemde www.mindat.org een heel eind komt.

Welke ZA-mineralen zou de verzamelaar of de ZA-liefhebber nu aan zijn collectie kunnen toevoegen? Dat valt nog niet mee. Men kan zoeken of vragen, al of niet op buitenlandse beurzen, of bij handelaren, naar een aantal veel voorkomende ZA-mineralen (ik laat de achtervoegsels hier weg), zoals de oxiden: aeschyniet; branneriet; ceriopyrochloor; davidiet; euxeniet; Fergusoniet; lopariet; polycraas; samarskiet; yttrobetafiet. Of naar de carbonaten: lanthaniet; bastnaesiet; parisiet (zie de voorplaat!); synchysiet (afb. 1 en K); ancyliet. Of naar de fosfaten: churchiet; monaziet; rhabdophaan; vitusiet; xenotiem; agadiet. Of de silicaten: allaniet; britholiet; ceriet; chevkiniet; gadoliniet; mosandriet; steenstrupien; thortveitiet.

Een betrouwbare bron, of kenmerkend materiaal van vindplaatsen waarvan goede gegevens beschikbaar zijn is bij dat zoeken en vragen erg belangrijk. Vormen al die ZA een moeilijk onderwerp? Ja, veelomvattend en best lastig. Maar geweldig interessant!

Literatuur

- Considine, G.D. (ed.), 2005. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. Wiley-Interscience, New Jersey.
- Spronsen, van, J.W. en Donk, L. (ed.), 1992. Periodiek Systeem der Elementen. VNCI, Leidschendam.
- The Mineralogical Record, 2004 (vol. 35 nr 3): Rare Earths! Le Regne Minéral, 2002 (hors série VIII). Les Minéraux de Terres Rares de Trimouns (Ariège).
- Gea, 2008, nr. 2: Zeldzame Aarden. Deel 1: elementen en mineralen, door A. v.d. Burgt.
- Gea, 2008, nr. 3: De Zeldzame-Aardenmineralen. Deel 2: De Alpen, door A. v.d. Burgt.

www.mindat.org (2008)

Zeldzame-Aardenmineralen uit de Pyreneeën en het Zwarte Woud

Vindplaats van de mineralen uit de Franse Pyreneeën: talkgroeve Luzenac, Les Trimouns, Ariège
Alle mineralen uit de collectie van Wilfred Moorer, foto's Fred Kruijen.



G. Bastnaesiet, 8 mm, Pyreneeën



I. Xenotiem, 2 mm, Pyreneeën

K. Synchysiet, 4,5 mm, Pyreneeën



H. Allaniet-Ce, 13 mm, Pyreneeën



J. Parisiet-Ce, 3,3 mm, Pyreneeën

L. Agardiet, naaldengroep, 1,5 mm, Groeve Clara, Oberwolfach, Zwarte Woud

