

Is het wel sideriet?

Een chemisch onderzoek aan een ijzercarbonaat *)

door Jan van den Koppel

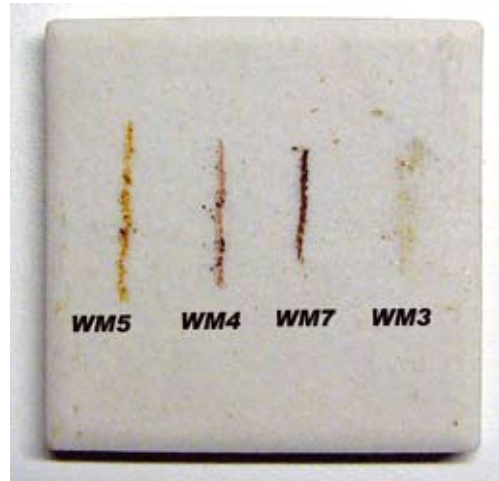
De carbonaatgroep telt ruim 100 mineralen, waarvan de meeste vrij zeldzaam zijn. Calciet, dolomiet en sideriet zijn de meest voorkomende carbonaten, waarbij calciet de boventoon voert en opvalt door de grote variëteit aan kristalvormen. Calciet en dolomiet zijn de samenstellende mineralen van de grote kalksteengebieden, terwijl sideriet meestal gevonden wordt in hydrothermale en in zuurstofarme sedimentaire afzettingen. Vooral dit laatste geeft al aan dat sideriet in aanwezigheid van voldoende zuurstof gevoelig is voor omzetting, waarbij ijzeroxiden en hydroxiden gevormd worden. Omzetting en verwerking komen ook bij andere mineralen voor, bij de een meer dan bij de ander. Maar sideriet is wel bijzonder gevoelig en de vraag doet zich voor of het stukje 'sideriet' in een mineralenverzameling wel sideriet is. Bij omzetting van een mineraal blijft vaak de kristalvorm behouden. Nog steeds zien de kristallen er bijvoorbeeld uit als rhomboëders met gebogen vlakken, zo kenmerkend voor sideriet. Maar ondertussen heeft zich een ander mineraal verstopt in het jasje van de sideriet!

De opzet van het onderzoek

Om erachter te komen hoe betrouwbaar de determinatie van sideriet is, heb ik acht siderieten uit verschillende locaties genomen. Ik was benieuwd of met onderzoek van de fysische en chemische eigenschappen aangetoond kon worden of het etiket nog steeds de lading dekt. Op de GEA-website staat een artikel waarin uitgebreid wordt ingegaan op de chemische analyses en determinatietechnieken die in dit artikel gebruikt worden.

	Mineraal	Vindplaats
WM1	Sideriet	Eagle mine, Gilman, Colorado, USA
WM3	Sideriet met bariet	Hüttenberg, Karinthië, Oostenrijk
WM4	Sideriet + calciet	California?
WM5	Sideriet	Turbenalp, Binntal, Zwitserland
WM6	Sideriet	Panasqueira, Castelo Branco, Portugal
WM7	Siderietconcreties	Maasoever, Venlo, Nederland
WM8	Sideriet met cryoliet	Ivigut, Groenland

Het onderzoek bestond uit een fysisch en een chemisch gedeelte. In het fysische deel werden, waar mogelijk, de standaard fysische eigenschappen zoals hardheid, streepkleur en dichtheid bepaald. Het fysische deel werd uitgebreid met een microscopisch onderzoek waarin het accent lag op de bepaling van de brekingsindex (zie website voor een uitgebreid artikel). In het chemische gedeelte onderzocht ik de aanwezigheid van de verschillende samenstellende metaalionen. Dit gebeurde met chemische druppelplaat reacties (spot-testjes). Op een porseleinen druppelplaat wordt een kleine hoeveelheid van het te onderzoeken mineraal in contact gebracht met verschillende chemicaliën. De bedoeling is om kwalitatief vast te stellen welke andere metalen dan ijzer in het mineraal aanwezig zijn. Literatuur over deze spot-testjes: Feigl (1939), Svehla (2002), Schuster (2007) en in Gea: Kühnel (1986).



Afb. 1. De streepkleur van enkele siderieten varieert met de samenstelling.

De eveneens gemeten brekingsindex (website) geeft bij de onderzochte siderieten een indicatie over de samenstelling die door de uitkomst van de spot-testjes in de meeste gevallen bevestigd werd.

De eigenschappen van sideriet

Sideriet is ijzercarbonaat (FeCO_3), hierin is ijzer als tweewaardig ion aanwezig. Maar zuiver sideriet komt in de natuur weinig of nauwelijks voor. De plaats van de tweewaardige ijzerionen in sideriet kan vrij gemakkelijk vervangen worden door tweewaardige mangaan- en/of door tweewaardige magnesiumionen. Sideriet mengt dus met magnesiet en met rhodochrosiet; het vormt zogenaamde vaste oplossingen (*solid solutions*). Sideriet ontstaat op plekken waar weinig zuurstof is en in een zuur milieu. Scheres (Gea nr. 1, maart 2007) beschrijft uitgebreid de vorming van siderietconcreties door reductie in sedimenten. Sideriet is gevoelig voor een oxiderende omgeving: blootgesteld aan de zuurstof van de lucht in een vochtige omgeving wordt sideriet omgezet in goethiet, vaak met behoud van de kristalvorm. Bij deze omzetting komen H^+ -ionen vrij waardoor het carbonaat nog eens versneld oplost. (Chang et al., p. 171). Het ziet er dus uit als sideriet maar het is het niet meer.

Het is duidelijk dat er veel variatie in de samenstelling van sideriet mogelijk is. Afb. 1 laat van een aantal siderieten de streepkleur zien. De streepkleur van een mineraal wordt vaak als een eenduidig kenmerk gezien. Die eenduidigheid is bij sideriet dus ver te zoeken. De variatie in samenstelling vindt ook zijn weerslag in de dichtheid en in de brekingsindex. De dichtheid van sideriet ligt tussen 3,8 en 3,9, maar neemt af als Fe^{2+} vervangen wordt door bijvoorbeeld Mn^{2+} . Zie tabel 1.

Sideriet is net als calciet trigonaal, het is optisch éénassig en bij éénassige mineralen kan, onafhankelijk van de stand van de optische as (die samenvalt met de kristallografische c-as), de brekingsindex ω gemeten worden. Afb. 2 toont een korreltje sideriet. De kenmerkende rhomboëdrische vorm is duidelijk zichtbaar.

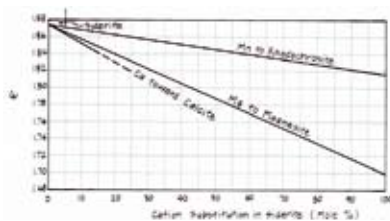
*) In dit artikel wordt eenvoudig chemisch onderzoek aan sideriet behandeld om tot een – zo goed mogelijke – identificatie te komen. De auteur voegde aan dit chemisch onderzoek ook optische hulpmiddelen toe. Gezien de omvang van deze benadering gaf de redactie er de voorkeur aan van het volledige artikel alleen het chemische aspect in Gea te plaatsen. Het integrale artikel wordt geplaatst op onze website onder de titel 'Is het wel sideriet? Een chemisch en optisch onderzoek'.

Redactie



Afb. 2. Korreltje sideriet vertoont een kenmerkende carbonaatvorm.

Zuiver sideriet heeft een brekingsindex ω van 1,88. Tabel 1 geeft de dichtheid en de waarden van ω voor de verschillende zuivere carbonaten. Het recept lijkt eenvoudig: meet dichtheid (soortelijk gewicht) en/of ω en je weet met welk carbonaat je te maken hebt. Maar zoals al gezegd, carbonaten die in de natuur voorkomen zijn niet zuiver en hebben dus veranderlijke brekingsindices. Afb. 3 laat dit zien voor sideriet: ω varieert met de samenstelling. Een ω van 1,82 kan een sideriet voorstellen met Ca^{2+} of met Mg^{2+} , al of niet met Mn^{2+} op de plek van een Fe^{2+} -ion. Om daar achter te komen gebruik ik spot-testjes om de aanwezigheid van mangaan of/ en magnesium aan te tonen. De intensiteit van de kleurreactie is dan een maat voor de hoeveelheid van het kation.



Afb.3. De brekingsindex ω varieert met de samenstelling.

Tabel 1

		ω	D
Calciet	CaCO_3	1,658	2,7
Dolomiet	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,679	2,9
Magnesiet	MgCO_3	1,700	3,0
Ankeriet	$\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$	1,721	3,5
Rhodochrosiet	MnCO_3	1,817	3,7
Sideriet	FeCO_3	1,875	3,9

Afb. 3 geeft aan dat met een minimale ω van 1,84 sprake is van bijna zuivere sideriet. Een hogere brekingsindex kan ik met de refractievloeistoffen die in mijn bezit zijn niet vaststellen. Indien er voldoende materiaal aanwezig is om een betrouwbare meting van de dichtheid uit te voeren, kan de gevonden waarde D gecombineerd worden met de brekingsindex ω . Is een dichtheidsbepaling niet mogelijk dan zal op chemische wijze mangaan of magnesium kwalitatief aangetoond moeten worden om vast te stellen of de sideriet zuiver is of niet. Hiervoor wordt met behulp van druppelplaatreacties (spot-tests) kwalitatief op tweewaardig en driewaardig ijzer getest (voetnoot 1, zie achteraan dit artikel). De aanwezigheid van Fe^{3+} is te verwachten, de bruine kleur van de meeste onderzochte siderieten wijst op een oxidatie van de

Fe^{2+} . Sideriet wordt langzaam omgezet in goethiet. Er wordt verder gekeken naar de aanwezigheid van mangaan (voetnoot 2) en magnesium (voetnoot 3).

De siderieten

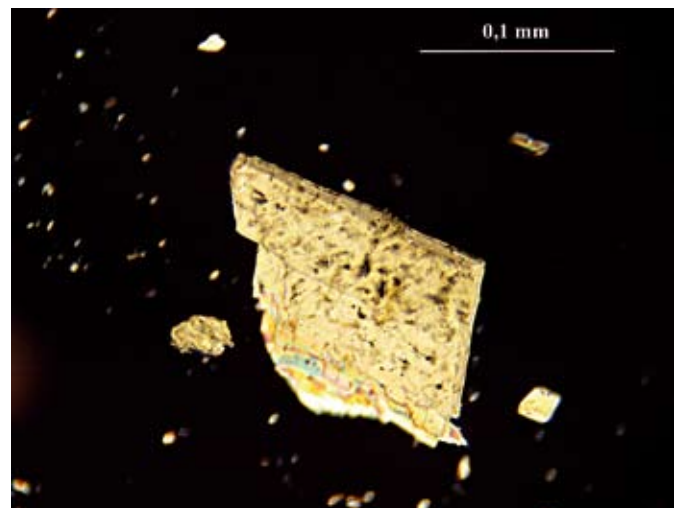
WM1: Sideriet uit Gilman, Colorado (Eagle mine)

De Eagle mijn bij het plaatsje Gilman in Colorado heeft vanaf eind 19e eeuw tot 1984 vele erts en mineralen geleverd waarvan zinkerts ongetwijfeld het belangrijkste is geweest (zie websites in het internetartikel). Het exemplaar WM1 dat ik in bruikleen kreeg (afb. 4) heeft aan de ene kant gebogen grijsbruine kristallen die vergruizeld onder de microscoop (afb. 5) de kenmerkende rhomboëdervorm van een carbonaat tonen.



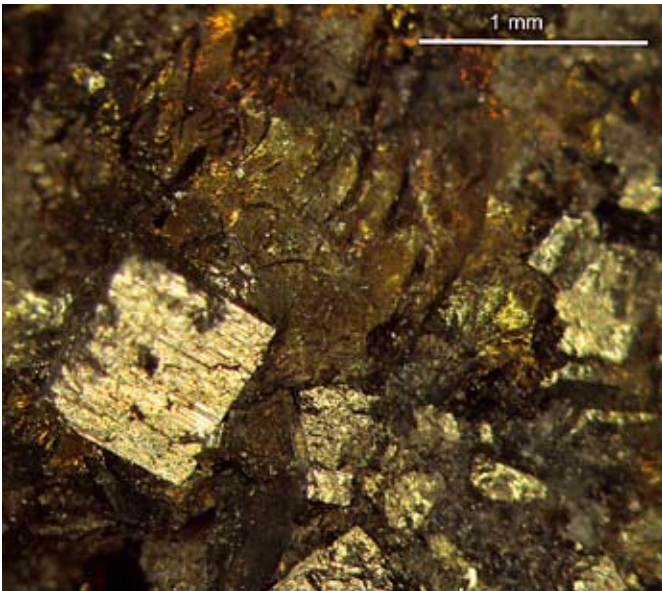
Afb. 4. WM1: Sideriet uit Gilman Colorado.

Tussen de sideriet zit hier en daar verspreid wat goudkleurig chalcopryiet (CuFeS_2) dat pas zichtbaar wordt als de dunne zwarte laag waarmee het is overgroeid is weggekrabt. Aan de andere kant van het handstuk zit weer chalcopryiet maar ook pyriet. Het verschil tussen deze twee is met de loep goed te zien, de



Afb. 5. Korreltje WM1 onder polarisatiemicroscoop. Polarisatoren zijn gekruist.

pyriet is aanwezig in de vorm van kleine kubussen met streping op de zijvlakken. Afb. 6 laat een pyrietkubus zien te midden van chalcopryiet. De chalcopryiet er omheen is wat donkerder van kleur en makkelijk te krassen met een stalen naald. De hardheid van chalcopryiet is 3,5-4. Pyriet is met deze naald niet te krassen, de hardheid is 6 tot 6,5. Aan dezelfde kant zit hier en daar verspreid wat kwarts. De kwarts kristallen zijn kleiner dan 1 mm, de habitus is duidelijk die van kwarts.



Afb. 6. Pyrietkubus te midden van chalcopyriet.

Het zwarte mineraal is onderzocht op zink. In het boek van Tambuyser (2003) staat hoe dit gedaan moet worden. Een kleine hoeveelheid van het mineraal wordt met wat natriumcarbonaat (soda) fijngewreven. Daarna met een druppel water bevochtigd zodat er een pasta ontstaat. Daarna wordt het op een houtskoolblok verhit met een reducerende vlam. Indien er zink in zit zal er bij verhitting een gele kleur ontstaan die bij afkoelen weer verdwijnt. Er is geen gele kleur waargenomen. Het residu wordt bevochtigd met een druppel kobaltnitrat en weer verhit. Als er zink aanwezig is zal er groen kobaltzinkaaf ontstaan (voetnoot 4). Nu is er wel een positieve reactie (zie afb. 7). Het residu is na verhitting sterk magnetisch geworden. Er zal behalve zink ook ijzer aanwezig zijn geweest dat nu in magnetiet omgezet is. De Zn^{2+} -ionen in sfaleriet kunnen o.a. door Fe^{2+} vervangen worden, tot wel 26 gewichtsprocent Fe. De streepkleur van deze met ijzer gesubstitueerde sfaleriet is zwart hetgeen ook wijst op een aanzienlijke hoeveelheid ijzer.



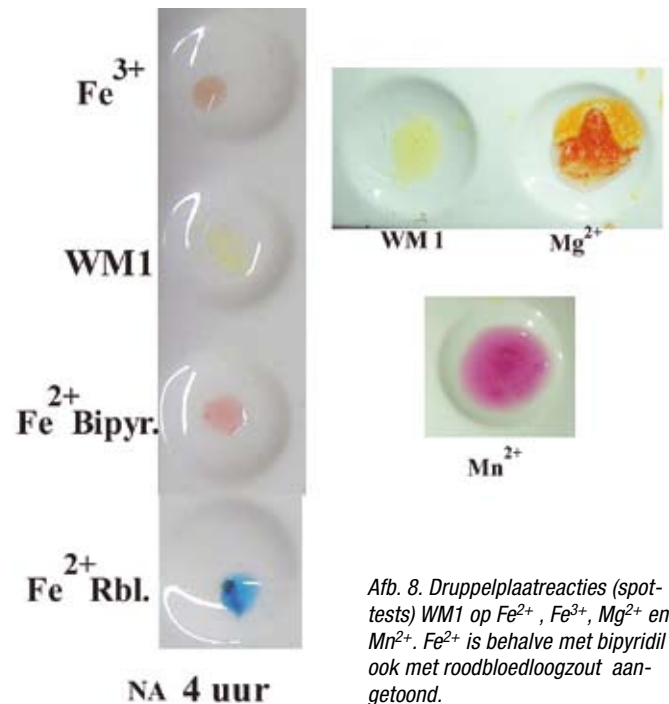
Afb. 7. Groen kobaltzinkaaf laat zien dat zink aanwezig is.

Chalcopyriet bevat koper en dit element kan behalve met de boraxparelproef ook via het houtskoolblok aangetoond worden. Door op houtskool te werken en een reducerende vlam te gebruiken, zal aanwezig koper gereduceerd worden tot het roodachtige metaal. Het resultaat was weinig overtuigend, er is geen zichtbaar koper gevonden. Koper in andere verbindingen is meestal

eenvoudig met deze technieken aan te tonen. Uitzondering is chalcopryiet, het aanwezige ijzer maskeert de koperkleuren die bij deze proeven ontstaan. (Schuster, 2007).

Optisch onderzoek (zie het artikel op de GEA-website) is aan enkele korreltjes met een uitgesproken rhomboëdrische vorm zoals in afb. 2 uitgevoerd. De gemeten brekingsindex ω is groter dan 1,84. Het is sideriet, misschien gemengd met wat mangaan- of magnesiumionen. De dichtheid is niet gemeten, het handstuk leent zich daar niet voor.

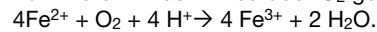
Een klein stukje werd fijngewreven en op een druppelplaat overgoten met koud zoutzuur. Zoals verwacht bruiste het niet, ogenschijnlijk gebeurde er niets. Na 4 uur zag de vloeistof er lichtgeel uit. Er werd getest op Fe^{2+} met bipyridil en ook met roodbloedloogzout (Rbl). Beide reacties gaven een positief resultaat. Fe^{3+} werd met thiocynaat aangetoond (afb. 8). De reactie op Mn^{2+}



Afb. 8. Druppelplaatreacties (spot-tests) WM1 op Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} en Mn^{2+} . Fe^{2+} is behalve met bipyridil ook met roodbloedloogzout aangetoond.

was eveneens positief, maar vergeleken met de andere siderieten die onderzocht zijn was er weinig aanwezig. De aanwezigheid van Fe^{2+} is natuurlijk essentieel daar het om sideriet gaat.

Fe^{2+} wordt in zuur milieu door O_2 geoxideerd:



De hoeveelheid Fe^{3+} zal in de tijd moeten toenemen, maar zolang de sideriet in het zoutzuur nog niet volledig opgelost is, zal er ook Fe^{2+} aangetoond kunnen worden. Na 24 uur is weer op Fe^{2+} getest, het was nog steeds aanwezig. Mg^{2+} was volgens de reactie met titaangeel aanwezig. Deze reactie is gevoelig voor veel andere ionen. Zo verandert de kleur al snel van rood naar bruin. Ik vermoed dat de $Fe(OH)_3$, die ongetwijfeld ook neerslaat, deze storing veroorzaakt.

Concluderend: WM1 is sideriet, maar met aantoonbaar mangaan en magnesium. Fe^{3+} is aanwezig.

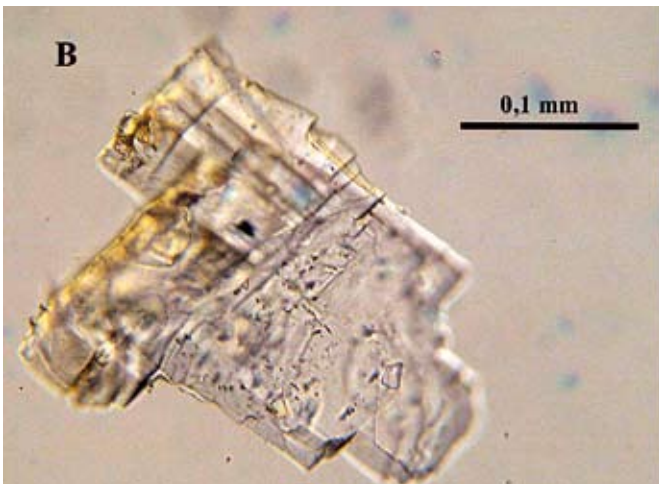
WM3: Sideriet met bariet uit Hüttenberg, Kärnten, Oostenrijk

Afb. 9A toont het handstuk, afb. 9B laat een korrel van de vermoedelijke sideriet onder de microscoop zien. De brekingsindex hiervan ligt boven de 1,78. De lijn van Becke (een witte lijn op de grens van een korrel die met het bewegen van het oculair aan de binnenkant of de buitenkant van de korrel komt te liggen; zie voor een uitgebreide uitleg het artikel op de website) gaat de korrel in zodat de brekingsindex in ieder geval boven de 1,84 ligt. De druppelplaatreacties op Fe^{2+} en Fe^{3+} zijn positief hetgeen op

A

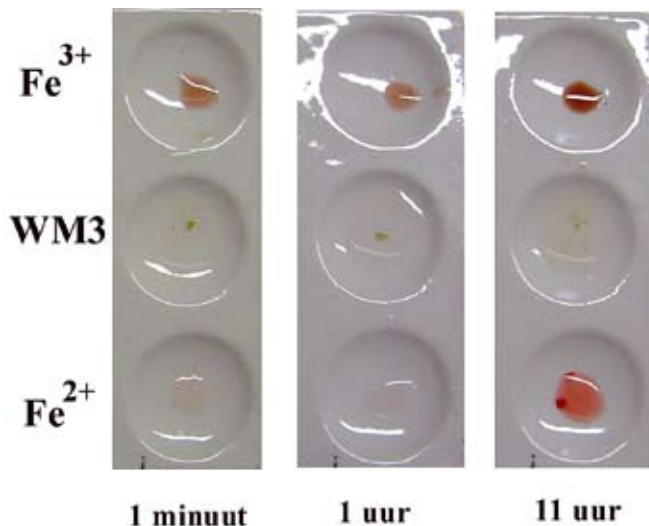


B



Afb. 9. (A) WM3: Sideriet met bariet uit Hüttenberg. (B) Korreltje WM3 onder de polarisatiemicroscop. Alleen de polarisator is ingeschakeld.

afb.10 te zien is. De concentratie van beide ijzerionen neemt in de tijd toe. De reactie op Mn^{2+} was positief. De paarse kleur van het permanganaat is intenser dan bij WM1. Ook de reactie op Mg^{2+} is positief. Concluderend: WM3 is sideriet, niet zuiver, mangaan en magnesium zijn aanwezig. De onmiddellijke aanwezigheid van Fe^{3+} (afb.10) wijst op een korst van goethiet of limoniet. In het artikel op de website wordt ook aangetoond dat bariet aanwezig is.



Afb. 10. WM3: verandering van de Fe^{2+} en Fe^{3+} concentraties in de tijd.

WM4 Sideriet en calciërgens uit Californië

Kalksteen reageert hevig met verdund zoutzuur onder vorming van CO_2 dat bruisend ontwijkt. Het is een beproefde methode om dit gesteente te herkennen. Calciet ($CaCO_3$) is het belangrijkste mineraal in kalksteen, maar de calciet die in de natuur voorkomt is bijna nooit 100% zuiver. Calciet bevat vaak sporen van tweewaardige metaalionen die op de plek van een tweewaardig calcium-ion komen te zitten. IJzer, mangaan en magnesium doen dit, maar ook zink en kobalt. WM4 is volgens het etiket sideriet met daarop als suikerkorreltjes kleine kristallen van vermoedelijk calciet (gemiddelde lengte is ongeveer 0,8 mm) (afb.11 A en B).

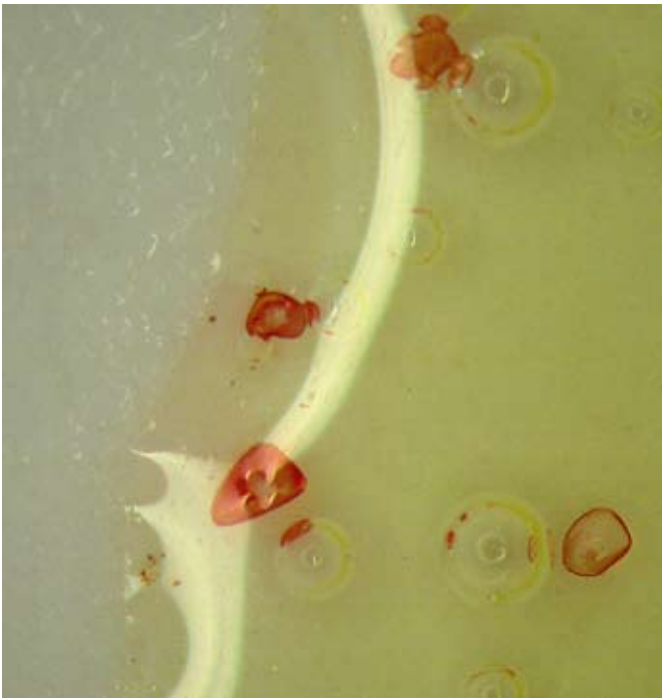


Afb. 11(A). WM4: Sideriet met calciërgens uit Californië.



Afb. 11(B). Calciërkristal op WM4. Het grote kristal op de voorgrond heeft een lengte van 0,8 mm.

De vindplaats is onbekend, ergens in Californië. Een paar van die kleine kristalletjes werden los gepeuterd en daarna vergruizeld. Met die minimale hoeveelheid werd een aantal chemische testjes uitgevoerd en ook de brekingsindex bepaald. De reactie met verdund zoutzuur verliep hevig. De vorm van de kristallen sluit dolomiet welhaast uit. Deze hevige reactie wijst natuurlijk op calciet. De reactie met Alizarinrood S opgelost in verdund zoutzuur was positief: de roze tot roodbruin verkleuring van de bruisende kristalletjes wijst op calciet. (voetnoot 5) (afb. 12) Alizarinrood S kleurt die carbonaten die goed oplossen in verdund HCl. Dat zijn



Afb. 12. Alizarienrood S opgelost in verdund zoutzuur geeft met calciëten een rood verkleuring.

behalve calciëten ook aragoniet, witheriet en cerussiet. De carbonaten die slecht met het verdunde zuur reageren: dolomiet, sideriet, magnesiet en rhodochrosiet, kleuren niet (Tucker, 1988). De brekingsindex is 1,66 (zie website) dit is ook de waarde van zuiver calciëten. De kristalletjes zijn verder onderzocht op Fe^{2+} en Fe^{3+} . Geen zichtbare kleurreactie. Ook de reactie op Mn^{2+} en Mg^{2+} was negatief. De kristalletjes zijn blijkbaar heel zuivere calciëten. Het onderzoek naar de sideriet verliep verrassend. In de eerste plaats begon een fragmentje van de vermoedelijke sideriet in koud HCl hevig te bruisen, dit in tegenstelling tot alle andere siderieten tot nu toe. Na het bruisen bleef er een residu achter dat bruin gekleurd was. De reactie op Fe^{3+} was na 1 minuut al positief, maar er was dan nog geen spoor van Fe^{2+} . Na 12 uur werd er weer op ijzer getest, toen bleek er behalve Fe^{3+} ook Fe^{2+} aanwezig. Er bleek geen tot zeer weinig Mn^{2+} aanwezig te zijn, de reactie op Mg^{2+} was weer negatief. Tot zover geen afwijking van de tot nu toe onderzochte siderieten. Echter, de brekingsindex ω is 1,678 en dat komt eerder in de buurt van calciëten of dolomiet dan van sideriet.

Concluderend: Het is twijfelachtig of men dit nog sideriet kan noemen. De brekingsindex is veel te laag, de reactie met zoutzuur is te hevig om van sideriet te spreken. De Fe^{2+} die aangetoond is geeft aan dat niet alle sideriet verdwenen is. Het ijzer



Afb. 13. WM5: Sideriet uit het Binndal.

van de sideriet is voor het grootste deel omgezet in goethiet of limoniet. Het zou kunnen dat resten van sideriet, alsmede limoniet/goethiet gecementeerd zijn door calciëten. De kleine kristalletjes op het handstuk bestaan uit zuivere calciëten.

WM5 sideriet afkomstig uit het Binntal (Turbenalp)

Mooie bruine rhomboëden van sideriet met enkele doorzichtige kristalletjes op het oppervlak (afb.13). Het stuk ziet er (los van die paar kleine kristallen) homogeen uit. Is het sideriet zoals op het etiket staat? Ik heb van dit stuk de dichtheid gemeten. Deze is slechts 2,52. De meting twee maal herhaald om fouten uit te sluiten. Dit is een veel te lage dichtheid voor sideriet. Even wat opgezocht in Schwanz, Schulpbach en Gorsatt, 1994 'Das Binntal und seine Mineralien'. Op bladzijde 127 staat dat alle daar gevonden 'sideriet' volledig in goethiet omgezet is; die een pseudomorf vormt van van sideriet. De dichtheid van goethiet is echter 4,3. Het goethietgehalte van mijn stukje is dus niet groot. Ook limoniet heeft een grotere dichtheid dan sideriet. Onder de microscoop blijkt dat de op het oog gladde rhomboëden bedekt zijn met talrijke kristalletjes die als een ouderwets bestrate weg met kinderhoofdjes het oppervlak een hobbelig uiterlijk geven. Een klein stukje (0,8 mm) afgebroken (afb. 14) en in 10% HCl gebracht. Er



Afb. 14. Fragmentje WM5 voordat het in verdund zoutzuur gebracht wordt.



Afb. 15. Residu dat overblijft van het fragmentje na reactie met zoutzuur.



Afb. 16. Veldspaatkristal in WM5.

trad meteen hevig bruisen op. Dat kan niet anders dan calciëten zijn, de enige carbonaat die meteen zo heftig met zoutzuur reageert. Na enkele ogenblikken hield het bruisen abrupt op en bleef er een residu achter dat ogenschijnlijk niet verder oplost (afb. 15). Pas na 1,5 dag was alles opgelost en was een lichtbruin gekleurde vloeistof overgebleven. Met ammoniumthiocyanaat is weer op Fe^{3+} getest. Het kenmerkende dieprode complex verscheen ogenschijnlijk. Er is volop Fe^{3+} hetgeen ook wel te verwachten was. Is er Fe^{2+} ? Immers er staat sideriet op het etiket en dat bevat twee-

waardig ijzer. Daarvoor bracht ik opnieuw een korreltje 'sideriet' in HCl. Na het stoppen van het bruisen testte ik op Fe^{2+} . Resultaat: geen aantoonbare Fe^{2+} , niet na 1 minuut en ook niet na 4 uur. Alle Fe^{2+} is blijkbaar verdwenen. Er is ook geen mangaan aangetoond. De bepaling van de brekingsindex is niet betrouwbaar. Een fragmentje van de bruine 'sideriet' ziet er onder de microscoop opaak uit. Soms is aan de randen een doorzichtig fragment te zien. Dat heeft een grootste brekingsindex van 1,66. Maar het bruin gekleurde deel is natuurlijk niet te gebruiken voor een brekingsindex bepaling. Ik ging er vanuit dat de kristalletjes die het bobbelig oppervlak vormen calciet zijn. Om daar zeker van te zijn heb ik er een paar vergruizeld, uitgestrooid op een microscoopglasje, afgedekt met een dekglasje en een druppel refractievloeistof met brekingsindex 1,66 tegenaan geplaatst. Het resultaat van deze optische meting bevestigde het vermoeden: het is inderdaad calciet. Het bruisen met zoutzuur gaf eveneens voldoende bevestiging dat het hier om calciet gaat. Het lijkt erop dat het stukje Binntal-sideriet voornamelijk uit calciet bestaat, bijeengehouden door een cement van goethiet. De dichtheid van zuiver calciet is 2,7, nog steeds hoger dan de gemeten dichtheid van 2,52.

Chang et. al. (1996, p. 170 e.v.) zegt over de verwerking van sideriet het volgende: Sideriet verweert meestal tot goethiet ($\text{FeO}(\text{OH})$), tweewaardig ijzer is geoxideerd tot driewaardig ijzer) of de amorf vorm hiervan: limoniet. Zuurstof en water tezamen zijn dus funest voor sideriet en het hangt dus van de geschiedenis van een stukje af of het nog als zodanig genoemd mag worden. De kleine doorzichtige kristallen (afb. 16) die zich op het stukje bevinden heb ik eveneens onderzocht. Met zoutzuur geen reactie, het is dus geen carbonaat. Ik heb een klein korreltje tussen twee microscoopglasjes gelegd om het te vergruizelen. Je loopt het risico dat de glaasjes breken, zeker als het korreltje te groot is en ook nog eens harder dan glas. Ik probeerde een korreltje niet groter dan 1 mm te nemen. De fragmentjes zijn met het blote oog dan nauwelijks te zien maar toch nog voldoende groot voor optisch onderzoek onder de microscoop. Het korreltje heeft de glaasjes niet kapot gemaakt maar wel krassen in het glas veroorzaakt. Ik weet nu dat de hardheid groter is dan 6. Het zou een veldspaat kunnen zijn of misschien kwarts. Optisch onderzoek in combinatie met de gevonden hardheid maakt de veldspaat adu-laar zeer aannemelijk. (zie verder website)

WM6 Sideriet uit Panasqueira, Castelo Branco, Portugal

Volgens het etiket is het sideriet uit de Panasqueira mijn die bij het plaatsje Castelo Branco in Portugal ligt. Een mooi, enigszins



Afb. 17. WM6: Sideriet uit Castelo Branco, Portugal.



Afb. 18. WM6: Na 9 uur is er nog steeds Fe^{2+} aanwezig.

iriserend stukje mineraal (afb.17). De witte matrix waar het donkere mineraal zich op bevindt, bestaat voornamelijk uit calciet. Het hevig bruisen, veroorzaakt door een druppeltje zoutzuur, laat geen twijfel hierover bestaan. Ik heb een korreltje van de sideriet in zoutzuur gebracht. Er vond geen zichtbare reactie plaats. Negen uur na het toevoegen van het zoutzuur is de oplossing nog kleurloos, maar de reactie op Fe^{2+} en Fe^{3+} is positief (afb.18). Mangaan is ook aanwezig, maar in een zeer kleine hoeveelheid. In tegenstelling tot de andere siderieten is de permangaanaat kleur heel zwak aanwezig. De

brekingsindex ligt boven de 1,84, de witte lijn van Becke gaat de korrel in. (zie website) Dit laatste in combinatie met de geringe hoeveelheid mangaan is voldoende reden om aan te nemen dat het hier inderdaad om heel zuivere sideriet gaat.

WM7 Siderietconcreties uit Venlo

Ik heb de dichtheid bepaald van twee siderietconcreties uit Venlo (afb.19). De ene is enigszins langwerpig en heeft een dichtheid van 3,49. De andere bestaat uit aaneengesloten knolletjes en heeft een dichtheid van 3,51. Zuiver sideriet zal het niet zijn daar de dichtheid dan tussen 3,8 en 3,9 moet liggen. Piet Stemvers heeft in Gea nr. 2 van juni 2007 de dichtheid van enkele siderietknollen gemeten. Hij vond waarden van 3,35, 3,38, 3,48, 3,96 en 3,97. Het stuk met de waarde van 3,97 kreeg hij van Scheres, die in Gea nr. 1 van maart 2007 een artikel schreef over de siderietconcreties langs de Maas te Venlo. De buitenkant van deze knollen zal geen sideriet zijn maar limoniet of goethiet. In deze beide mineralen komt ijzer in driewaardige vorm voor, terwijl sideriet ijzer in tweewaardige vorm heeft. In een oxiderende omgeving, waarvan sprake is als de knollen aan vochtige buitenlucht blootgesteld zijn, zal tenminste de korst uit driewaardige ijzerverbindingen bestaan. Dat dit proces snel kan gaan liet Stemvers zien met zijn doorgeslagen knollen. Na 14 dagen is de aan de lucht blootgestelde binnenkant verkleurd. Ik heb mijn stukjes niet van binnen bekeken, ik heb ze te leen en wil zo ook weer intact aan de eigenaar retourneren.

Afb. 19. WM7: Siderietconcreties uit Venlo.



Fe³⁺ is vanaf het begin aanwezig is, de reactie op Fe²⁺ met bi-pyridil was negatief. Dit is niet zo verwonderlijk, ik heb een klein stukje van de *buitenkant* onderzocht en die bestaat natuurlijk uit ijzeroxide. De binnenkant van deze knollen zal zeker nog Fe²⁺ bevatten. Mangaan kon niet worden aangetoond. Geen van de korrels was doorzichtig, zelfs niet in geringe mate zodat de brekingsindex niet gemeten werd. Conclusie: De siderietconcreties zijn ten dele omgezet in ijzeroxide, mangaan is aan de buitenkant niet aanwezig. Bij de websites in het webartikel staat een site voor WM7 die verwijst naar drie artikelen waarin de samenstelling, textuur en vorming van siderietconcreties afkomstig uit verschillende locaties werden onderzocht.

WM8 Sideriet met cryoliet uit Ivigtut, Groenland

Volgens het etiket moet dit sideriet met cryoliet zijn, afkomstig uit Ivigtut in Groenland (afb. 20). De cryolietmijn heeft het mineraal tot 1987 geproduceerd. Cryoliet, natriumhexafluoroalmetaat (Na₃[AlF₆]) heeft ooit als grondstof voor de aluminiumbereiding gediend, maar fungeerde al snel als een smeltpuntverlagende stof bij de bereiding van aluminium uit de grondstof bauxiet. (Zie: Websites WM8) De sideriet uit Ivigtut komt het dichtst bij de ideale samenstelling, het bevat geen calcium en magnesium, alleen een spoortje mangaan (Chang, 1996, pg 165,166). Onder



Afb. 20. WM8: Sideriet met cryoliet uit Groenland.

de microscoop zie ik de bekende ruitvorm. Het kristal is éénassig en de brekingsindex is groter dan 1,84. Dit is weer een overduidelijke aanwijzing dat we met sideriet te maken hebben. Alleen rhodochrosiet heeft een omega groter dan 1,78. De test op mangaan zal moeten uitmaken of er veel mangaan aanwezig is. Eerst weer testen op ijzer. Een korreltje gebracht in wat zoutzuur gaat niet bruisen maar dat er een reactie optreedt blijkt uit een langzame geel-groene verkleuring van de HCl. Een test op Fe³⁺ is na 20 minuten al positief, Fe²⁺ is dan nog niet in aantoonbare hoeveelheid aanwezig. Na 9 uur weer getest en nu blijkt er ook Fe²⁺ te zijn naast de overduidelijke Fe³⁺ (afb. 21). Ik heb een vers korreltje op mangaan getest. De reactie op mangaan was positief

Afb. 21. WM8: Na 9 uur is er nog veel Fe²⁺ aanwezig.

al is de hoeveelheid gevormde permanganaat niet groot. De reactie op Mg²⁺ was negatief. Mijn conclusie is dat er inderdaad sprake is van sideriet met een geringe hoeveelheid mangaan. De sideriet uit de pegmatiet van Ivigtut wordt als een van de zuiverste siderieten beschouwd. Mijn chemische analyse komt hiermee overeen in die zin dat er kwalitatief overeenstemming is met het lage gehalte aan mangaan en de afwezigheid van magnesium. De permanganaatreactie is een goede kwalitatieve indicator voor de hoeveelheid mangaan. In de gepubliceerde chemische analyses varieert het MnO-gehalte in de siderieten van 0,05 tot 23%.

Het artikel op de GEA website beschrijft uitvoerig het optisch onderzoek naar cryoliet.

De resultaten

Niet altijd dekt het etiket de lading, zo blijkt uit tabel 2. In twee van de zeven onderzochte siderieten is er eigenlijk geen sprake meer van sideriet. In één geval bestaat er twijfel (WM7). De beslissing of er nog van sideriet gesproken kan worden heb ik in dit geval genomen op basis van de gemeten brekingsindex. De bruine kleur van de meeste onderzochte siderieten wijst op een omzetting naar ijzeroxiden, limoniet en/of goethiet.

Chemische aantonningsreacties

1. Teststripreacties

Al jaren zijn er teststrips in de handel die op een heel eenvoudige wijze de aanwezigheid van een element kunnen aantonen. De firma Merck levert deze strips onder de naam Merckoquant Teststrips. Alle hieronder besproken aantonningsreacties via de

Tabel 2. De resultaten van het chemisch (en optisch) onderzoek samengevat:

	etiket	ω	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	sideriet ?
WM1	Sideriet	> 1,84	ja	ja	+	+	ja
WM3	Sideriet met bariet	> 1,84	ja	ja	+++	+	ja (a)
WM4	Sideriet + calcië	1,68	ja	ja	--	+	nee (b)
WM5	Sideriet	1,66	nee	ja	--	--	nee (c)
WM6	Sideriet	> 1,84	ja	ja	--	--	ja
WM7	Siderietconcreties	?	nee	ja	--	--	nee (d)
WM8	Sideriet met cryoliet	> 1,84	ja	ja	+	--	ja (e)

(a) In het op internet aanwezige artikel: Die Sideritlager in den Paragneisen von Bärenbach bei Hüttenberg, Kärnten (website WM3) is de samenstelling van deze sideriet gegeven: De percentages betreffen hier niet de oxiden!

Fe : 36,85%; Mn: 2,08%; Mg: 1,85%; Ca: 0,30%.

Er werd daar een brekingsindex van 1,842 gemeten.

(b) Kleine suikerkorrelachtige calciëkristalletjes aangetoond.

(c) Sideriet zo goed als verdwenen. Adulaarkristalletjes aangetroffen.

(d) De brekingsindex kon niet gemeten worden. Gezien ook de resultaten van Scheres en Stemvers (2007) zou de eindconclusie moeten zijn: de binnenkant is nog voor een groot deel sideriet, maar de dikke korst zeker niet meer.

(e) In Chang, 1999, op pag. 165 en 166 staan chemische analyses van een aantal siderieten uit verschillende locaties. Ivigtut (WM8) is ook geanalyseerd: FeO: 59,08; MnO: 2,95; MgO: ---; CaO: ---; CO₂ : 37,88; totaal 99,97
Cryoliet werd optisch aangetoond.

druppelplaatmethode zijn met deze strips veel eenvoudiger uit te voeren. Teststripreacties vereisen ook geen ervaring met het chemisch practicum en zijn daarom ook veiliger dan het werken met chemicaliën. Moorer (Gea: 1995 en 1996), heeft het gebruik van deze strips besproken en heeft er ter illustratie koper en zink in verschillende mineralen mee aangetoond. Ik gebruik deze strips niet. Ze zijn tegenwoordig behoorlijk prijzig, 100 koperstrips kosten in 1996 30 gulden, nu betaal je er exclusief verzenden al 45 euro voor. Maar, de prijs van 45 eurocent per test hoeft eigenlijk geen belemmering te zijn, zeker als het gaat om je eigen veiligheid!

2. Druppelplaatreacties

De chemicaliën die ik gebruik en die ik bij de beschrijving van mijn analyses noem zijn voor een groot deel jaren geleden door Gea verkocht. Het werken met chemische stoffen vereist de nodige voorzichtigheid, de stoffeïenschappen die tegenwoordig uitgebreid op internet te vinden zijn maken een afweging van de risico's mogelijk. Een bekende leverancier van chemicaliën is Sigma Aldrich http://www.sigmaldrich.com/Area_of_Interest/Europe_Home/Nederland.html

In Gea verschenen in 1986 twee artikelen waarin de chemische analyse van carbonaatmineralen uitgebreid besproken werden (Kühnel, R.A.). Druppelplaatreacties, die bij deze auteur microchemische proeven worden genoemd, komen eveneens aan bod. Kühnel gaat ondermeer in op de praktijk van het 'ontsluiten' van mineralen. Om een element in een mineraal aan te kunnen tonen moet het uit het mineraal in oplossing worden gebracht. Dat wordt het ontsluiten van het mineraal genoemd.

Het belang van een studiecollectie

Bij al deze chemische analyses moet men er op bedacht zijn dat specifieke aantonningsreacties altijd plaatsvinden in de aanwezigheid van de andere samenstellende ionen van het mineraal. Deze kunnen de aantonningsreactie storen zoals al een paar keer is vermeld. Een studiecollectie met bekende mineralen is bij dit werk belangrijk. Men kan daarmee onderzoeken of een bepaalde aantonningsreactie 'werkt'. Heeft men bij een onbekend mineraal een vermoeden wat het is, dan kan een zelfde aantonningsproef met een mineraal uit de studiecollectie het vermoeden bevestigen of doen verwerpen. Bij de optische analyses is een studiecollectie voor mij zonder meer onmisbaar.

In Gea verschenen artikelen over het herkennen en determineren van mineralen

Burke, E.J., e.a., Mineralen-determinatie. Themanummer, 1984, nr. 3
Dunn, P.J., Het thuis identificeren van mineralen 1993, nr. 4
Kühnel, R.A., Carbonaat mineralen: hun determinatie via chemische analyse I 1986, nr. 1
Kühnel, R.A., Carbonaat mineralen: hun determinatie via chemische analyse II 1986, nr. 2
Moorer, W.R., Bevat dit mineraal zink? 1996, nr. 3
Moorer, W.R., Bevat dit mineraal koper? Chemische sneltest, geschikt voor de huiskamer. 1995, nr. 4
Tambuyser, P., Determinatie van mineralen, mogelijkheden en beperkingen, 1981, nr. 2.

In het artikel op de website staat een lijst met internetadressen voor de verschillende monsters en een literatuurlijst.

Voetnoten

(1) Test op Fe^{2+} en Fe^{3+} (Svehla, 2002, p. 111-116).

Roodbloedloogzout is een reagens op Fe^{2+} . Er ontstaat een donkerblauw neerslag; Turnbulls blauw. Geelbloedloogzout is een reagens op Fe^{3+} . Ook hier verschijnt een donkerblauw neerslag; Berlijns blauw. Probleem is echter dat Fe^{2+} met geelbloedloogzout een lichtblauw neerslag geeft zodat er verwarring kan ontstaan.

Om Fe^{3+} en Fe^{2+} duidelijk van elkaar te onderscheiden gebruik ik 2,2'-bipyridil. Met Fe^{2+} geeft dit een helderrood complex. Fe^{3+} reageert niet met bipyridil zodat er geen verwarring kan ontstaan. Fe^{3+} toon ik aan met ammoniumthiocyanaat. Er ontstaat een dieprood ijzerthiocyanaatcomplex. Met Fe^{2+} gebeurt dit niet. Toch moet men in dit laatste geval bedacht zijn op een geringe kleurreactie: Zelfs een vers bereide ijzer(II)-oplossing bevat al een spoortje Fe^{3+} . Ik gebruik bij voorkeur de bipyridilthiocyanaatmethode in plaats van rood- en geelbloedloogzout. Gevoeligheid van de reacties: Minimaal kan 0,3 μg Fe^{2+} met bipyridil worden aangetoond. Minimaal 0,25 μg Fe^{3+} is met de thiocyanaatmethode aan te tonen.

(2) Test op Mn^{2+} (Svehla, 2002, p. 138)

Mn^{2+} reageert met natriumbismuthaat ($NaBiO_3$) opgelost in verdund salpeterzuur. Het bismuthaat-anion is een krachtige oxidator die het tweewaardig mangaan oxideert naar mangaan met een hogere waardigheid. Er ontstaat dan het paarsachtige permanganaat-ion. Het Cl^- -ion afkomstig van het zoutzuur wordt door het bismuthaat geoxideerd tot chloorgas. Dit zou storend kunnen werken. Om dit te voorkomen kan een korreltje van het te onderzoeken mineraal in een paar druppels geconcentreerd salpeterzuur gebracht worden. Na een uur of 10 is er genoeg opgelost om het eventueel aanwezige mangaan aan te tonen. Ik heb beide methoden geprobeerd en heb gemerkt dat in de onderzochte gevallen de vorming van chloorgas de identificatie niet negatief beïnvloed. (Chloorgas is een gevaarlijk gas. Met de druppelplaat wordt met zulke kleine hoeveelheden gewerkt dat het ontstane chloorgas nauwelijks waarneembaar is. Niettemin is het zaak om dit soort reacties in goed geventileerde ruimtes uit te voeren.) Gevoeligheid van de reactie: Minimaal kan 0,25 μg Mn^{2+} met deze reactie worden aangetoond.

(3) Test op Mg^{2+} (Svehla, 2002, p. 155)

Titaangeel (Thiazole Yellow G) is een in water oplosbare gele kleurstof. Een oplossing die magnesiumionen bevat wordt gemengd met titaangeeloplossing. Na toevoegen van 2M NaOH ontstaat een neerslag van $Mg(OH)_2$ dat het titaangeel absorbeert en rood kleurt. Er zijn veel ionen die deze reactie storen. O.a. Fe^{2+} en Fe^{3+} . Beide ionen geven met NaOH een neerslag. Is echter ook Mg^{2+} aanwezig dan zal de felrode kleur toch zichtbaar zijn. Het is alleen de vraag wat er met de gevoeligheid gebeurt. Zonder enig storend ion is de minimale hoeveelheid die met deze reactie aangetoond kan worden 1,5 μg Mg^{2+} .

(4) Test op Zn^{2+} (Svehla, 2002, p. 142)

Rinmanns test: Gevoeligheid van de reactie: Minimaal kan 0,6 μg Zn^{2+} met deze reactie worden aangetoond. Zink kan ook met Dithizon worden aangetoond. Dat is de werkzame stof in de Merckoquant teststrip. De gevoeligheid in basisch milieu met deze strip is 0,9 μg Zn^{2+} .

(5) Alizariën rood -S (natrium alizariënsulfonaat)

Alizariën rood -S wordt gebruikt om calciet van dolomiet te onderscheiden.