

Tinmineralen door de eeuwen heen

door Erik Vercammen

erikvercammen49@gmail.com

Tin (het element met de kortste naam in het Nederlands) heeft het atoomnummer 50. Dat getal is bij mensen iets om te vieren, in het bijzonder het 50-jarig bestaan (en dan kan men in België als vereniging het epitheton 'koninklijk' aanvragen), of een gouden bruiloft. Gemeentebesturen in België overhandig(d)en bij die laatste gelegenheid nogal eens een gegraveerde tinnen schotel aan de jubilarissen. Dat lijkt een tegenstrijdigheid (tin voor een gouden jubileum) maar het komt veel beter uit dan de meeste betrokkenen zelf beseffen: het gaat om vijftig jaar huwelijk of werking als vereniging, en tin is element nummer 50 in de tabel van Mendeljev (goud is pas nummer 79).

Tin (Sn) is al lang bekend, al meer dan 5500 jaar. Na het 'kopertijdperk', toen alleen gedegen koper werd bewerkt, volgde de ontdekking van de legering brons. Die was beter dan zuiver koper, want ze is harder en kan goed gegoten worden in vormen. Ze komt tot stand door koper te legeren met andere metalen: eerst was dat arseen, want dit element komt al samen met koper voor in sommige ertsen, zoals tennantiet en enargiet. Arseen is echter giftig, en snel, in de vroege Bronstijd, werd ontdekt dat de legering met tin beter was. Daarom gingen men naar tinertsen zoeken.

Tinertsen zijn echter veel zeldzamer dan koperertsen. We weten niet precies welke ertsen er in die tijd beschikbaar waren, want mogelijk zijn een aantal kleine afzettingen in de loop van een paar duizend jaren volledig opgebruikt geraakt of vergeten. Maar het is zeker dat tin een product was dat heinde en verre gezocht werd en dat waardevol was, zodat er sprake was van een langeafstandshandel. Een voorbeeld van een tinerts is te zien in afb. 1.

Vroege tinwinning

Zo komt van de Grieken het verhaal van de Kassiteriden-eilanden, waar de Feniciërs tin gingen halen. De juiste plaats is niet bekend, maar klassiek wordt gedacht aan Cornwall of misschien de Scilly-eilanden, ten westen van de kust van Cornwall, waar tinontginningen te vinden zijn uit de Romeinse tijd en ook uit latere tijden, tot uit het midden van de 20^e eeuw. Maar het zou ook kunnen gaan om Bretagne, of misschien zelfs Noord-Spanje. De beschrijvingen zijn niet duidelijk, zeker ook omdat de Feniciërs hun handelsgeheimen liever voor zich hielden. Bovendien vernietigt moderne mijnbouw met zijn grootschalige karakter dikwijls de sporen van eerdere winningen. Die waren meestal ook maar erg beperkt: het ging vaak alleen om het rapen van ertsen, die bijeengespoeld waren in beddingen, of kleinschalig graven langs hellingen.



▲ Afb. 1. Kassiterietkristalgroep uit Pu'er, Yunnan, China. Grootte: 7,5x4,5x2 cm. Verz. en foto: Herman van Dennebroek.

Later werd dieper in de hellingen gegraven, en zo ontstonden er geleidelijk echte mijnen, met gangen en schachten. Hiervoor moesten technieken en instrumenten ontwikkeld en overgeleverd worden. De mijnwerkers uit de tinmijnen van Cornwall werden om hun vakkennis een begrip over de hele wereld.

Ijzer vervangt brons

Bronz is later grotendeels vervangen door ijzer omdat ijzer harder is en goedkoper om te maken; bovendien komen er wereldwijd veel meer ijzerafzettingen voor.



▲ Afb. 2. Bronzen beeldje van Minerva met helm. Helmboshouder in de vorm van een sirene of sfinx. Uit Romeinse tijd, 100-300 n.Chr. Hoogte 22,5 cm. Gevonden in de terp Wijnaldum, Harlingen, Friesland, Nederland. Foto ter beschikking gesteld door het Rijksmuseum van Oudheden, Leiden.



▲ Afb. 3. Tinnen gedenkschotel, door het stadsbestuur van Leuven overhandigd aan de grootouders van de auteur, ter gelegenheid van hun diamanten bruiloft (60 jaar).

Daar staat tegenover dat brons gemakkelijker kan worden gegoten, het een mooie kleur en glans heeft en niet roest. Daarom wordt het gebruikt voor beelden en voor voorwerpen die binnenshuis moeten gebruikt worden en mooi zijn. Omdat het kostbaar is en weinig oxideert, werd het steeds hersmolten. Dat is één van de redenen waarom er zo weinig bronzen beelden uit de Oudheid bewaard zijn gebleven. Afb. 2.

Het roven van bronzen voorwerpen gebeurde ook tijdens de wereldoorlogen, toen de bezetter de bevolking verplichtte om bronzen en koperen voorwerpen af te geven. Ook werden toen heel wat klokken, die immers eveneens uit brons zijn gegoten, uit de kerktorens gehaald, om afgevoerd te worden naar Duitse metaal-smelterijen. Bij de bezette bevolking zei men toen: "Wie met de klokken schiet, wint de oorlog niet".

Naast de legering brons wordt tin ook op zichzelf gebruikt, als gedegen metaal. Dat gebeurde in de middeleeuwen om kroezen, schotels en kannen te vervaardigen, voor gebruik in huis. Daarvan stamt nog de gewoonte om een tinnen bord (met gegraveerde beeltenis of spreuk) te overhandigen aan jubilarissen. Afb. 3. Om te weten of een voorwerp wel echt uit tin bestaat, is er een oud trucje: bij het buigen van een echt tinnen voorwerp geeft dit een karakteristiek krakend geluid, wat men de "tinschreeuw" noemt.

Vele toepassingen

Tin werd verder gebruikt als grondstof in glazuur voor aardewerk en in legeringen om drukletters te gieten. Het komt ook van pas bij solderen, en om "tinnen soldaatjes" van te vervaardigen. Blikjes bestaan uit staal met daarover een laagje tin, vanwaar de Engelse naam "tin can" daarvoor.

Een speciaal gebruik van tin is ook het maken van vlak vensterglas volgens het proces van Pilkington: daarbij wordt de gesmolten glasmassa uitgegoten op

een bed van vloeibaar heet tin, om daarop geleidelijk te stollen als vlakke platen. Dat werkt omdat glas bij hogere temperaturen stolt dan tin en het lichter is; het kan dus stollen op een vat vol gesmolten tin. Dat vloeibare tin heeft een vlakke bovenkant, zodat het glas plat zal zijn, en bovendien reageert tin niet met het glas. Iets gelijkaardigs vinden we in de keuken, waar zich gladde plaatjes van gestold vet kunnen vormen op soep die koud gezet wordt.

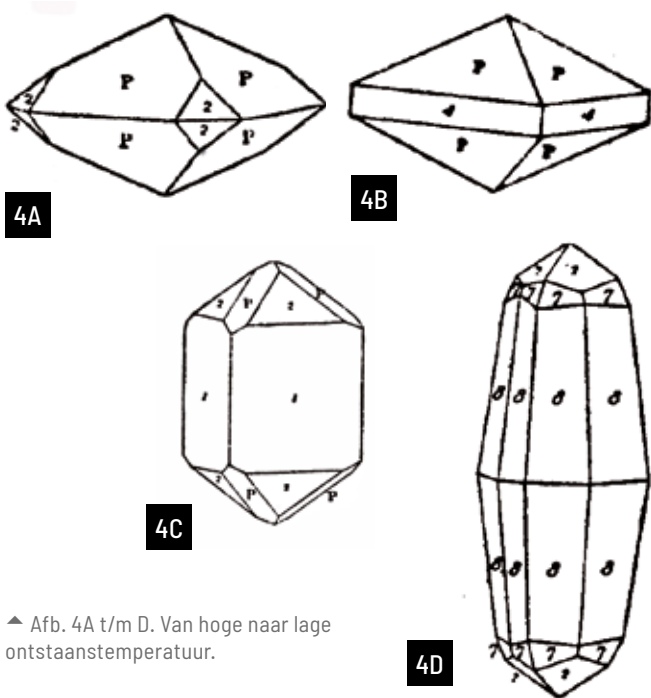
Tin werd tot recent ook verwerkt tot tributyltin, een giftige stof die op scheepsrompen werd gesmeerd. Hiermee werd de aangroei van wieren en andere organismen voorkomen. Wiergroei zorgt voor een toename van de waterweerstand (en dus het brandstofverbruik). Maar tributyltin verspreidde zich in het milieu en bleek erg giftig voor alle zeeleven, zodat het gebruik ervan al meer dan dertig jaar geleden verboden werd in de EU en vanaf twintig jaar geleden wereldwijd.

Zilverpapier en tinpest

Zeker oudere lezers kennen nog de verhalen over het verzamelen van 'zilverpapier' als steun voor de missies. Het moderne zilverpapier bestaat uit vliedun aluminiumfolie, en dat kan niet gerecycleerd worden, terwijl ook de waarde ervan heel laag is. Maar een eeuw geleden was aluminium nog niet zo algemeen en kon het niet zo dun gemaakt worden. Er werd toen verpakingspapier vervaardigd uit dun gewalst tin: dat heette "stanniool". En omdat tin een kostbare stof was, was het recupereren daarvan toen inderdaad een lonende bezigheid. Voor speciale toepassingen wordt er nu nog steeds stanniool gebruikt, bijvoorbeeld als wikkel rond de kurk en hals van (dure) wijn- en champagneflessen. De pijpen van kerkorgels worden ook uit tin gegoten. Vroeger gebeurde het soms dat die pijpen spontaan zwellingen vertoonden, om vervolgens uiteen te vallen. Dit verschijnsel noemde men de "tinpest", en natuurlijk werd het als "werk van de duivel" beschouwd. Het heeft een tijd geduurd vooraleer de kristallografie opheldering bracht: tin kan optreden in twee allotrope vormen (dit zijn stoffen met dezelfde samenstelling maar een andere kristallisatie). Bij lage temperatuur komt tin voor als grijs - alfa - tin, met een kubische kristalstructuur, vergelijkbaar met die van silicium en germanium. Bij temperaturen boven de 13,2 °C verandert het in wit - beta - tin, dat tot het tetragonale kristalstelsel behoort en bij afkoelen gaat het terug over tot het kubische stelsel. Daarbij gaat de samenhang van het tin verloren en valt het uiteen in stukjes. Dat gebeurde vroeger gemakkelijk in de kerken die niet te verwarmen waren, maar inmiddels weten we dat tinpest kan worden voorkomen door toevoeging van antimoon of bismut aan het tin.

Kassiteriet

Zo goed als alle tin wordt gewonnen uit één enkel mineraal, nl. kassiteriet, een tinoxide met als formule SnO_2 . Kassiteriet behoort samen met mineralen als pyrolusiet en plattneriet tot de rutielgroep. Er wordt daar-



▲ Afb. 4A t/m D. Van hoge naar lage ontstaanstemperatuur.

naast nog een handjevol verbindingen van tin met zwavel en andere metalen ontgonnen waar ze in voldoende hoeveelheden voorkomen, maar dat is erg beperkt; dergelijke mijnen liggen er vooral in Bolivia, Argentinië en China.

Kassiteriet behoort tot het tetragonale kristalstelsel. In holtes van ertsafzettingen komt het voor als goed gevormde en soms vlakkenrijke kristallen. Bovendien vertonen die kristallen een speciale eigenschap: bij dalende vormingstemperatuur worden de kristallen geleidelijk langer. De tekeningen (afb. 4A t/m D) gaan van de hoogste temperatuur (A) tot de laagste (D).

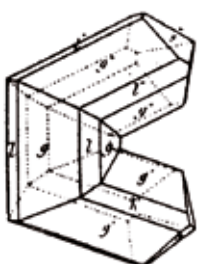
Zowel de hardheid op de schaal van Mohs als de dichtheid van kassiteriet bedragen zeven; vandaar de terecht bijnaam “het hardste van de zware en het zwaarste van de harde mineralen”. De kleur is meestal bruin tot bruinzwart, maar ook geel, rood, grijs en kleurloos komen voor. De strekkleur is ledergeel tot wit. Meestal is kassiteriet ondoorzichtig, maar soms wat doorschijnend, en dan meestal met een sterke glans, anders is die eerder “vettig” aandoend.

Kassiteriet komt ook voor als tweelingkristallen. Dat kunnen knietweelingen zijn zoals die vooral bij rutiel bekend zijn. Afb. 5.

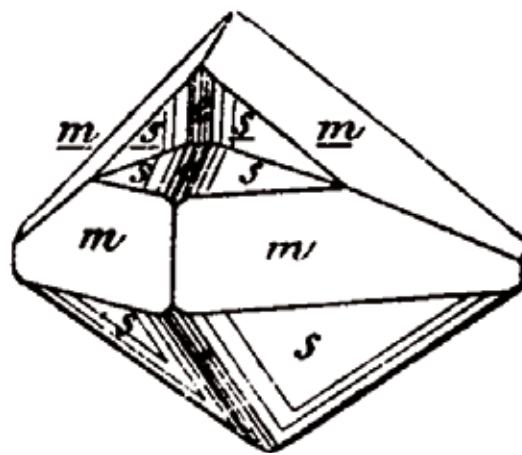
Kassiteriet heeft een eigen kenmerkende tweelingvorm, die naar zijn uiterlijk bekend staat als “viziertin”. Het zijn twee kristallen met daartussenin een opening in de vorm van een V, zodat het geheel lijkt op het vizier van een geweer; ook de naam “tinbek” wordt hieraan gegeven.

Afb. 6A&B.

Afb. 7 geeft een kristal weer waarbij die tweelingvorming een aantal malen herhaald wordt, zodat er ingewikkelde vormen tot stand komen. Afb. 8 ten slotte toont een kassite-



▲ Afb. 5. Knietweeling.

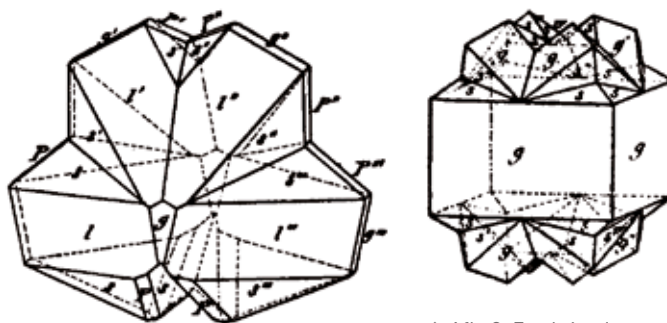


6A



6B

▲ Afb. 6. A. Kristaltekening viziertweeling. B. Kassiteriet, viziertweeling, Viloco-mijn, provincie Loayza, La Paz, Bolivia. Grootte: 2,9x1,9x1,9 cm. Verz. en foto: Herman van Dennebroek.



▲ Afb. 7. Meervoudige tweeling.

▲ Afb. 8. Een kristal met tweelingvorming op alle hoeken.

rietkristal waarbij zowel aan de boven- als onderkant telkens vier kleine kristallen vertweelnd zijn: zoets is natuurlijk het neusje van de zalm voor wie graag kristalvormen verzamelt. Maar zoals bij ongeveer alle mineralen het geval is, zijn dergelijke kristallen meer uitzondering dan regel. Deels gevormde kristallen, brokstukken en korrels zijn er veel meer te vinden. Twee bijzondere vormen van kassiteriet moeten hier zeker nog vermeld worden, zeker omdat ze een eigen (variëteits)naam gekregen hebben. De eerste ervan is “naaldtin” (afb. 9), een term die treffend het uiterlijk beschrijft van de vele dunne en langgerekte kristal-



▲ Afb. 9. "Naaldtin": lange dunne kristallen. Bolivia. Verz. auteur.

naalden. De tweede vorm is "houttin", die zo genoemd wordt vanwege de knollige vormen, zonder zichtbare kristallen. Een gezaagde en gepolijste doorsnede doet hier denken aan hout, wat nog versterkt wordt door de bruine kleur. Afb. 10.



▲ Afb. 10. "Houttin" uit Oruro, prov. Cercado, Bolivia. Grootte: 6x4x4 cm. Verz. en foto: Herman van Dennebroek.

Tinmijnen

Tinmijnen over de hele wereld lijken op elkaar, zowel wat betreft de gesteentes als de mineralen die er voorkomen. Die mijnen liggen meestal aan de rand van granietmassieven, en het gaat zowel om klassieke pegmatieten als om "greisens": gesteentes in of nabij het graniet-massief die zijn omgezet en verertst. Het gaat daarbij telkens om materiaal dat overblijft nadat de hoofdmassa van het graniet is gestold. Dat materiaal bestaat uit een mengsel van vluchtige stoffen met daarin elementen waarvan de atomen te groot of te klein zijn om te passen in het kristalrooster van de gewone granietmineralen (met name kwarts, veldspaat en glimmer). Die restoplossingen kunnen later uitkristalliseren als afzonderlijke massa's aan de rand van of vlak tegen het granietmassief aan: de pegmatieten met daarin de kenmerkende grote kristallen en zeldzame mineralen. Ze kunnen ook de buitenste laag van het graniet en/of de nevengeesteentes aantasten en omzetten en daarin dan nieuwe mineralen afzetten of bestaande mineralen omvormen: dat zijn de eerdergenoemde greisens, geheten naar hun dominante kleur. Tin is nu ook een element dat op deze manier aangrijkt kan worden. De voornaamste mijnen zijn dus

dergelijke pegmatieten en (vooral) greisens, en verder natuurlijk het afbraakmateriaal daarvan. Bij verwerking en erosie wordt kassiteriet geconcentreerd omdat het niet oplost of vergruizeld wordt, en omdat het als zwaar mineraal samenspoelt.

De voornaamste gebieden waar tin wordt gewonnen liggen verspreid over onze planeet, in:

- Europa: Portugal; Duits/Tsjechische Ertsgebergte; Frankrijk (Bretagne) en VK (Cornwall);
- Azië: China; Noord-Oost-Siberië; Birma; Thailand; Maleisië; Indonesië (de eilanden Bangka en Billington);
- Australië: Tasmanië; New South Wales;
- Afrika: Nigeria; Namibië; Congo;
- Zuid-Amerika: vooral Bolivia is rijk aan tinmijnen.
- Noord-Amerika: Mexico. Opvallend genoeg zijn er in de VS en Canada weinig of geen grote tinafzettingen gevonden, al is dat gebied bijna even groot als Zuid-Amerika en twee maal groter dan Europa.

De "tinreeks"

In deze afzettingen gaat kassiteriet telkens vergezeld van een reeks mineralen zoals fluoriet, arsenopyriet, zwarte toermalijn, topaas, scheeliet, wolframiet, muskoviet, apatiet. Dit is zo kenmerkend dat de middeleeuwse mijnwerkers deze paragenese al betitelden als de "tin-reeks". Sommige van deze mineralen worden tegenwoordig ook gezocht als ertsen van speciale metalen, zoals mineralen van de columbietgroep als ertsen van niobium en tantalium (coltan) en scheeliet en wolframiet voor het metaal wolfram. Dat laatste mineraal werd vroeger weggegooid omdat het schadelijk was voor het smelten van tin, maar in de 19^e eeuw werd wolfram ineens populair voor gloeidraden en speciale hittebestendige en harde staalsoorten. Men is toen de "haldes" (Duits voor 'storthopen') van de tinmijnen gaan afgraven om het wolframiet eruit te halen. En in sommige *placers* (plaatsen waar zware metalen samenspoelen) worden coltan en wolframiet mee gewonnen, naast het kassiteriet.

Tinmijnen zijn dus rijk aan mineralen, en die kunnen bovendien mooi gekristalliseerd zijn in holtes. Geen wonder dus dat de namen van tinmijnen dikwijls op etiketten van mooie mineraalspecimens staan vermeld. Hierbij denkt men in de eerste plaats aan groepen kassiterietkristallen, zwart of bruin en metalig glanzend, al dan niet met kwarts en sideriet. Ook komen sommige van de mooiste apatietkristallen ter wereld uit tinmijnen, zoals Ehrenfriedensdorf in Duitsland, vanwaar dat mineraal ook voor het eerst beschreven is.

Pseudomorfozes

Hierboven is al vermeld dat bij de vorming van *greisens* de bestaande mineralen omgezet kunnen worden, wat gebeurt door een chemische reactie met de agressieve vluchtige bestanddelen van de restoplossingen van het graniet. Op die wijze ontstaan pseudomorfozes:



▲ Afb. 11. Orthoklaaskristal omgezet in kassiteriet. 20x10x5 mm. Verz. auteur

mineralen die de uiterlijke vorm behouden van het vroegere mineraal, maar die nu een andere samenstelling hebben die niet bij die vorm hoort. Zo kunnen kristallen van veldspaat worden omgezet in kaoliniet of in topaas, en in Cornwall als grote zeldzaamheid zelfs in kassiteriet.

Afb. 11. Er kan ook massaal toermalijn nieuw gevormd worden, als vervanging van veldspaat of tussen kristallen daarvan: dergelijk omgezet gesteente heet luxullianiet, naar de plaats Luxulyan in Cornwall.

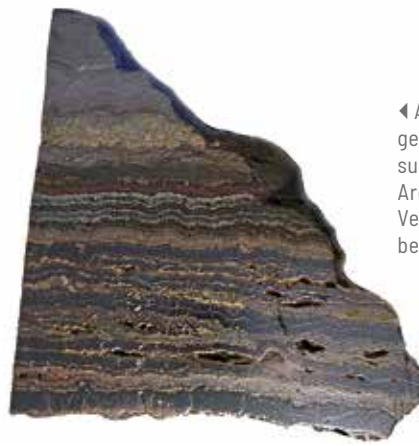
Andere tinmineralen

Er bestaan ook hydrothermale ertsgangen met tinmineralen, en deze bevatten bijna altijd ook lood en/of zilver. Plaatsen hiervoor zijn Cornwall, maar vooral Bolivia, Argentinië en China. Het meest opvallende mineraal hierin is zeker cilindriet, genoemd naar zijn vorm. Afb. 12. De erg ingewikkelde formule ervan luidt $\text{FePb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$. Verwante tinmineralen zijn suredaïet PbSnS_3 , toyohaiet $\text{Ag}^{1+}(\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{Sn}^{4+}_{1,5})\text{S}_4$ en zilver- tot loodgrijs tealliet PbSnS_2 . Afb. 13A&B. Nog zo'n mineraal is franckeïet $\text{Fe}^{2+}(\text{Pb},\text{Sn}^{2+})_6\text{Sn}^{4+}_2\text{Sb}_2\text{S}_{14}$; vroeger waren ook de mineralen potosiïet en incaïet erkend, maar die zijn "gedegradeerd" tot respectievelijk een tinarme en een tinrijke variëteit van franckeïet.

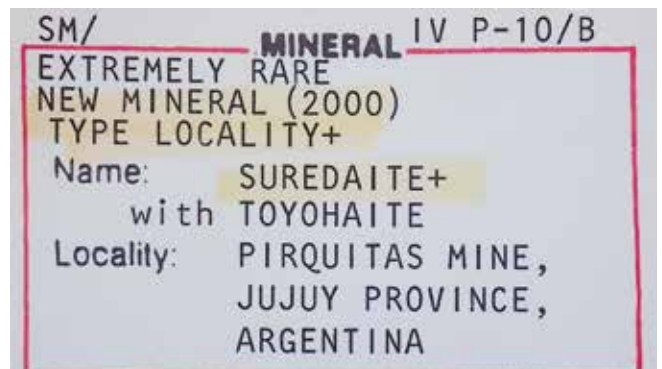
► Afb. 12. Cilindriet. Maria Francisca-mijn, provincie Poopó. Oruro, Bolivia. Grootte: 5x4 cm. Verz. en foto: Herman van Dennebroek.



Het mineraal kassiteriet werd genoemd naar het Griekse woord voor tin ($\kappa\alpha\sigma\acute{\iota}\tau\epsilon\rho\varsigma$), maar er is ook een mineraal genoemd naar het Latijnse woord voor tin, dat "stannum" luidt; vandaar ook dat Sn het scheikundige symbool is voor tin. Dat andere mineraal is stanniet, met de formule $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, dat ook tetragonaal is. Dit is waarschijnlijk het meest verbreide tinsulfide. Een hele reeks andere mineralen hebben dezelfde kristalstructuur als stanniet, maar dan met bijv. koper vervangen door zilver, of tin door germanium. Tezamen vormen ze de stannietgroep.



◀ Afb. 13 A. Laagsgewijs gevormde tin-zilver-loodsulfides uit Pirquitas, Argentinië. 5x5x1 cm. Verz. auteur. Onder: Het bijbehorende originele etiket.



Eén lid hiervan, kësteriet, moet hier nog vermeld worden, omdat het sinds enkele jaren op mineralenbeurzen wordt aangeboden als grote en goed gevormde kristallen uit China. De formule luidt $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, dus bijna hetzelfde als stanniet, maar dan met meer zink dan ijzer. De kristallen ervan zijn bedekt met een korst van mushistoniet, een geelgroen verweringsmineraal met de formule $(\text{Cu},\text{Zn},\text{Fe}^{2+})[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Er zijn weer een hele reeks (verwerings)mineralen die ook de groep $\text{Sn}(\text{OH})_6$ bevatten, maar dan met telkens andere metalen erbij; dat is de schoenfliesietgroep, met zowel kubische als tetragonale mineralen. Die zijn vooral interessant voor de fanatiekere verzamelaars, want ze zijn zeldzaam en klein, en dat geldt ook voor een reeks mineralen die naast tin ook elementen van de platinagroep bevatten. Verder bestaan er ook een aantal tinsilicaten, maar slechts één ervan is het vermelden waard: malayiet, met dezelfde bouw als het meer bekende titaniet, maar dan met tin i.p.v. titanium.

Gedegen tin komt ook voor als mineraal, zij het zeldzaam en in kleine hoeveelheden. Het wordt gevonden als korrels en nuggets, tot 1 cm groot, met uiteraard een tinwitte kleur. Het mineraal is tetragonaal, maar kristallen zijn er niet van gevonden. Het is zacht (te krassen met een vingernagel) maar wel zwaar: de dichtheid bedraagt iets meer dan zeven. Het komt voor op vele plaatsen, dikwijls samen met andere gedegen metalen in gesteentes, maar ook in placers en in vulkanische fumaroles. Het is zelfs aangetroffen op de Maan, zoals blijkt uit maanmonsters die door de Russische ruimtesondes Luna 16 en 24 naar de aarde zijn gebracht.

De oorspronkelijk versie van dit artikel is gepubliceerd in HONA 2015/3 (jaargang 50). Foto's van de auteur, tenzij anders vermeld. Herman van Dennebroek heeft alle foto's geoptimaliseerd voor publicatie. Alle kristaltekeningen komen uit de Atlas der Krystalformen van Victor Goldschmidt.