

FLUORIET: kristallografie en mineralogie

drs. E.A.J. Burke
*Instituut voor Aardwetenschappen
 Vrije Universiteit Amsterdam*

Nomenclatuur

De naam van het mineraal fluoriet is afgeleid van het Latijnse "fluere", dat "vloeien" betekent; dit slaat terug op twee betekenissen: in de oudheid werden van fluoriet allerlei namaak-edelstenen vervaardigd die in tegenstelling tot de echte snel vloeibaar werden bij verhitting; ook reeds vanaf de oudheid werd fluoriet als "flux" toegevoegd aan allerlei ertsen om ze bij een lagere temperatuur te kunnen smelten. Beide betekenissen werden ook door Agricola in 1529 vermeld. De naam fluoriet als zodanig wordt pas sinds het einde van de 18e eeuw gebruikt; daarvoor werd het mineraal met de naam "spaat" of "vloeispaat" aangeduid (vgl. het Duitse "Fluss-spat"). Naast de officiële naam fluoriet is er een groot aantal variëteitsnamen in gebruik; de meest bekende daarvan zijn antozoniet of stinkspaat, chlorophaan of pyrosmaragd voor fluoriet die fel groen fluoresceert bij verhitting, Blue John of Derbyshire spar voor fluoriet uit die streek, yttr-fluoriet en yttroceriet voor fluoriet die rijk is aan resp. yttrium en cerium, ratofkiet voor een niet-kristallijne variëteit uit Rusland.

Kristalstructuur

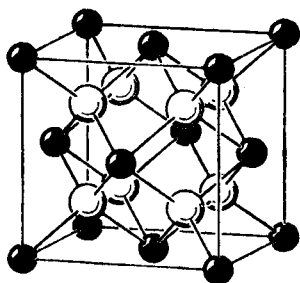
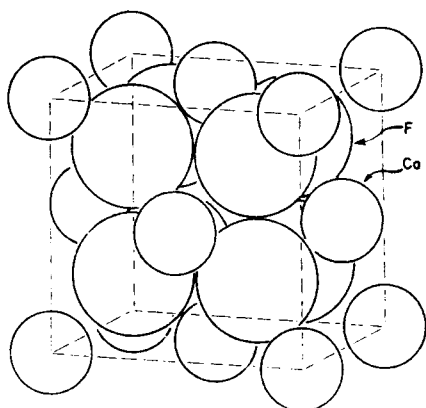


Fig. 1: Kristalstructuur van fluoriet met relatieve grootte van de ionen (boven) en in schema gebracht (onder, zwart = calcium, wit = fluor).

Fluoriet kristalliseert in de kubisch-hexoktaëdrische klasse ($4/m\bar{3}2/m$), en heeft dezelfde symmetrie-elementen als een kubus: drie viertallige assen, vier drietallige inversie-assen, zes tweetallige assen, negen symmetrie-vlakken, en een symmetrie-centrum. In Fig. 1 is de interne kristalstructuur van fluoriet afgebeeld op twee verschillende wijzen; de kleine calcium-ionen worden in een kubische stapeling omringd door acht fluor-ionen, en de grote fluor-ionen worden in een tetraëdrische stapeling omringd door vier calcium-ionen. Mineralen met een soortgelijke verdeling van ionen zijn uraninit, thorianiet en cerianiet.

Kristalmorfologie

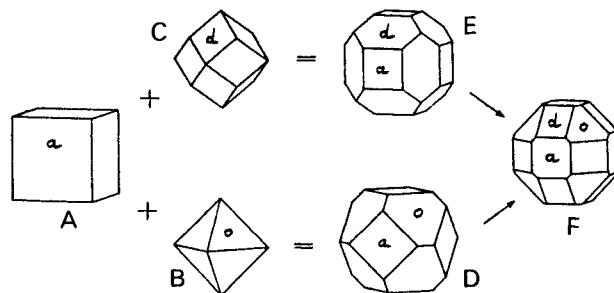
Als fluoriet als kristallen groeit neemt het meestal de kubus-vorm $\{100\}$ a aan (Fig. 2-A); verder vormt het oktaëders $\{111\}$ o (Fig. 2-B) en meer zelden dodekaëders $\{110\}$ d (Fig. 2-C); deze vormen komen vaak in combinatie met elkaar voor: kubus en oktaëder (Fig. 2-D), kubus en dodekaëder (Fig. 2-E, meer zeldzaam), en kubus, oktaëder, en dodekaëder (Fig. 2-F).

Karakteristiek voor fluoriet-kristallen is het "afstompen" van de eenvoudige vormen kubus en oktaëder door kleine vlakjes van meer ingewikkelde vormen: de tetrahexaëders $\{210\}$ e, en $\{310\}$ f, de trapezoëder $\{311\}$ m, de trisoktaëder $\{221\}$ n en de hexoktaëder $\{421\}$ t. In de Figuren 3 en 4 worden daar enkele voorbeelden van gegeven.

De afgebeelde figuren stellen ideaal ontwikkelde kristalvormen voor; door ongelijke ontwikkeling van de verschillende vlakken kunnen zeer sterk misvormde kristallen ontstaan die vaak nogal moeilijk te herkennen zijn (Fig. 5).

Nog een paar details: in natuurlijke kristallen hebben de kubus-vlakken a een gladder oppervlak en een iets hogere glans dan de oktaëder-vlakken o (zie verder bij splijting); door makro-mozaiekbouw van de interne structuur kunnen kubus-vlakken soms een parket-achtig oppervlak hebben.

Fig. 2: De eenvoudige vormen van fluoriet (A, B, C) en de meest voorkomende combinaties daarvan (D, E, F); zie tekst voor de aanduiding van de vormen.



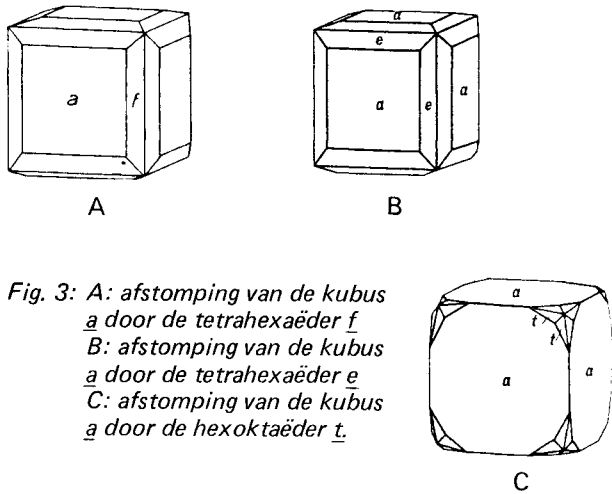


Fig. 3: A: afstomping van de kubus \underline{a} door de tetrahexaëder \underline{f}
 B: afstomping van de kubus \underline{a} door de tetrahexaëder \underline{e}
 C: afstomping van de kubus \underline{a} door de hexoktaëder \underline{t} .

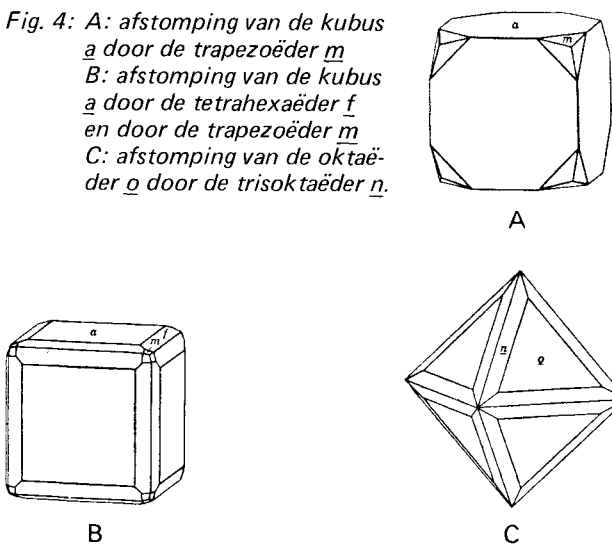
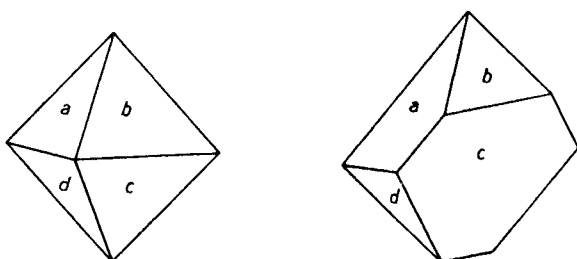


Fig. 4: A: afstomping van de kubus \underline{a} door de trapezoëder \underline{m}
 B: afstomping van de kubus \underline{a} door de tetrahexaëder \underline{f} en door de trapezoëder \underline{m}
 C: afstomping van de oktaëder \underline{o} door de trisoktaëder \underline{n} .

Fig. 5: Ideaal ontwikkelde oktaëder (links) en sterk misvormde oktaëder (rechts); de letters geven aan welke vlakken met elkaar overeenkomen in beide kristallen.



Een zeer bijzondere en fraaie morfologie vertonen de zogenaamde "pyramidenfluoriet"-kristallen. Zij komen regelrecht overeen met de tekeningen van Haüy over de opbouw van kristallen uit eenheidscellen: het lijkt er op dat kleine kubussen op een zodanige manier zijn gestapeld dat het gehele kristal de vorm van een oktaëder heeft (Fig. 6). In feite is het een bijzondere vorm van parallel-groei: het kristal is een aggregaat van een groot aantal evenwijdig met zichzelf gegroeide kleine kubussen. De typische opbouw doet deze kristallen lijken op de pyramiden van Egypte. In de Franse literatuur worden ze "cristaux polysynthétiques" genoemd.

Fig. 6: Tekening van een pyramidenfluoriet uit Naica, Chihuahua, Mexico.

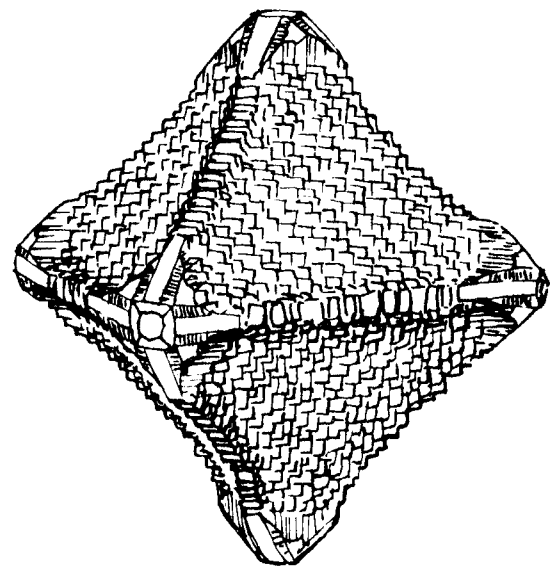
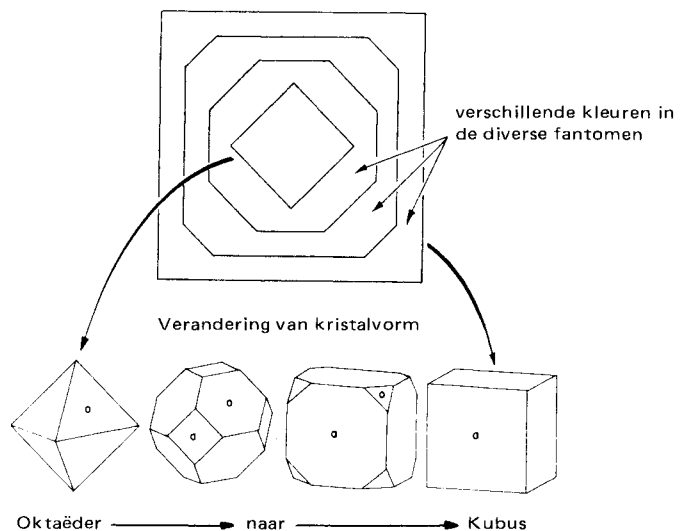


Fig. 7: Vorm- en kleurphantomen in fluoriet.

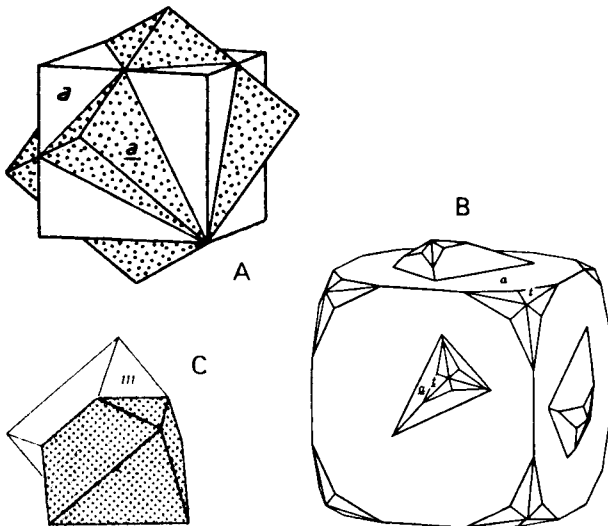


Een relatief veelvuldig voorkomend verschijnsel bij fluoriet-kristallen is de zonaire opbouw, de zogenaamde fantoom-kristallen. In heldere of doorzichtige kristallen kan men dan in het inwendige omtrekken onderscheiden van eerdere groeistadia. Dit verschijnsel ontstaat doordat de groei van het kristal niet geleidelijk gebeurde (er waren periodes van stilstand), en omdat de omstandigheden tijdens de groei veranderden: onzuiverheden werden afgezet op eerdere kristalvlakken, hoeveelheid en aard van sporenelementen veranderden, wijziging van de groeisnelheid van de diverse kristalvlakken. Bijzonder gezocht zijn de kristallen met fantomen van verschillende kleur en met wijzigingen in de morfologie (Fig. 7). Afzetting of neerslag van sulfiden op eerdere groeivlakken doet prachtig glanzende fantomen ontstaan.

Tweelingen

Een wetmatige (geörienteerde) vergroeiing van twee individuen van eenzelfde mineraal noemt men een tweeling. Bij fluoriet is het voorkomen van tweelingen niet ongevoel. De tweeling-wet van fluoriet is de spinel-wet: twee individuen zijn met elkaar vergroeid via een draaiing van 180° langs een drietallige as van de afzonderlijke kristallen; deze as loopt door twee tegenover elkaar liggende hoekpunten van een kubus, en staat loodrecht op oktaëder-vlakken.

Fig. 8: Fluoriet-tweelingen.



Bij fluoriet ziet men meestal doordringings-tweelingen van 2 kubussen; daarbij kunnen de kubussen even groot zijn (Fig. 8-A) of verschillen in grootte (Fig. 8-B). Aanrakings-tweelingen volgens de spinel-wet van twee oktaëders van fluoriet (Fig. 8-C) zijn vrij zeldzaam.

De wetmatige vergroeiing van twee verschillende mineralen noemt men *epitaxie*; fluoriet vormt dergelijke geörienteerde vergroeiingen o.a. met kwarts, sideriet, pyriet en scheeliet.

Pseudomorfose

Als een mineraal door vertering of andere omstandigheden vervangen wordt door een ander mineraal met behoud van de kristalvorm van het eerdere mineraal spreekt men van een pseudomorfose (= valse vorm). Pseudomorfozen van kwarts of chaledoon met de kristalvorm van fluoriet zijn zeer bekend: zij vertonen alle eigenschap-

pen van het mineraal kwarts (hardheid, dichtheid, etc.), maar met de kubische kristalvorm van fluoriet! Ook mangaan- en ijzeroxiden vormen pseudomorfozen naar fluoriet; zelf vormt fluoriet pseudomorfozen naar calciet, bariet en galeniet.

Chemische samenstelling

Chemisch is fluoriet calciumfluoride, CaF_2 , en wordt daarom in de mineraal-systematiek gerangschikt bij de halogeniden. Vaak kunnen niet geringe hoeveelheden van de zeldzame aarden- (Z.A.-) elementen yttrium (Y) en cerium (Ce) de plaats van calcium innemen in de kristalstructuur; andere Z.A.-elementen als erbium (Er), lanthanium (La), samarium (Sm), dysprosium (Dy), en europium (Eu) komen vaak slechts in sporen voor, maar zijn wel belangrijk voor o.a. de kleur van fluoriet. Antozoniet of "stinkspaat" van b.v. Wölsendorf in Beieren is chemisch een bijzonder geval. Deze donkerpaarse tot zwarte fluoriet bevat kleine hoeveelheden uraniumhoudende mineralen; door het radioactief verval van uranium ontstaat o.a. radium en de straling daarvan ontbindt fluoriet in calcium en fluor. Door krassen of openbreken komt deze vrije fluor in aanraking met de lucht; fluor reageert met de in de lucht aanwezige waterdamp waardoor HF en ozon ontstaan, die het "stinken" veroorzaken. In deze fluoriet kan men onder de microscoop ook pleochroïtische halo's zien die ontstaan zijn door de verkleuring van fluoriet door de straling van uranium en zijn vervalproducten. Fluoriet kan echter ook stinken als het veel insluitsels bevat van organisch materiaal.

Kleur

Volledig zuivere fluoriet (zonder chemische of fysische bijmengingen) is kleurloos en waterhelder. Deze kristallen worden gebruikt voor speciale optische toepassingen (mikroscoop-objektieven). Verder vertoont fluoriet een zeer groot aantal kleurtinten. De meest voorkomende daarvan zijn diverse kleuren violet, paars, blauw en groen, terwijl ook gele tinten vrij algemeen zijn; minder algemeen zijn wit, grijs, hemelsblauw, diep-paars tot zwart, blauw-zwart en bruin; meer zeldzaam zijn de kleuren oranje, roserood, paarsrood en vooral rose. De zeldzame kleur rose gekombineerd met de minder voorkomende oktaëdervorm maakt deze kristallen (bekend uit de Alpen) tot nogal dure verzamelstukken.

Voor de verklaring van de diverse kleuren van fluoriet is een groot aantal oorzaken beschreven die hier niet uitgebreid aan de orde kunnen komen. Een belangrijke rol spelen de "kleurcentra" in de kristalstructuur van fluoriet. Deze kunnen op diverse manieren ontstaan, o.a. door insluitsels als koolwaterstoffen, en door de aanwezigheid van sporen van verschillende Z.A.-elementen met verschillende valentie; verder kan de kleur beïnvloed worden door absorptieverschijnselen en door de natuurlijke straling van ingesloten uranium; tenslotte kunnen allerlei kleine insluitsels een kleur bepalen. Belangrijk is dat een aantal van deze mechanismen enerzijds blauwe en paarse tinten geeft, en andere gele tinten, terwijl het samenspel van beide uiteraard groene tinten geeft; dit verklaart tevens waarom deze kleuren van fluoriet de meest voorkomende zijn. Verschil in werking van de diverse effecten geeft de vaak subtiel variaties in groen, blauw en paars die men ook in de gebande massieve variëteiten van fluoriet terugvindt. De "Blue John" fluoriet uit Derbyshire is bekend om deze prachtige kleurwisselingen.

Luminiscentie

Bestraling van fluoriet met (lange golf) ultraviolet licht heeft als gevolg dat veel fluoriet-monsters zichtbaar licht uitstralen, meestal van blauwe of paarse kleur, soms wit, geel of roodachtig. Dit verschijnsel noemt men fluorescentie (dat genoemd is naar het mineraal fluoriet). Soms kan men ook fosforescentie waarnemen: het mineraal blijft licht uitstralen nadat de bestraling met UV-licht is stopgezet. Fluorescentie en fosforescentie zijn vormen van foto-luminiscentie: uitzenden van licht door bestraling met (onzichtbaar) licht. Fluoriet kan ook thermo-luminiscentie vertonen: dan wordt er licht uitgezonden onder invloed van verhitting van de fluoriet tot ongeveer 300°C (uiteraard in het donker omdat de lichteffecten nogal zwak zijn). Fluoriet die door verhitting een helder groen licht uitstraalt noemt men chlorophaan of pyrosma-ragd. De luminiscentie-verschijnselen in fluoriet staan in verband met diverse bijmengingen, vooral van de Z.A.-elementen. Niet alle fluoriet-specimens vertonen dit verschijnsel; de donker-violete fluoriet van Wölsendorf bv. vertoont geen foto-luminiscentie, maar daarentegen wel thermo-luminiscentie.

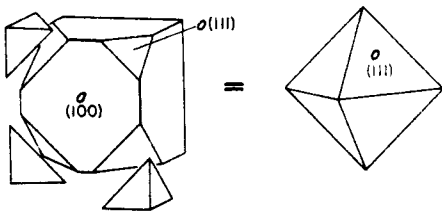
Hardheid

In de relatieve hardheidsschaal van Mohs is fluoriet opgenomen als nummer vier. Fluoriet krast dus calciet, maar wordt op zijn beurt gekrast door apatiet. Bij de determinatie is het van belang te weten dat een koperen muntstuk (H = 3) door fluoriet gekrast wordt, terwijl men fluoriet kan krassen met een stalen zakmes (H = 5).

Splijting

Fluoriet heeft een perfecte en zeer gemakkelijk uit te voeren oktaëdrische $\{111\}$ splijting (Fig. 9). Kristallen van fluoriet, bv. een kubus, splijten dus in vier richtingen evenwijdig aan de oktaëder-vlakken in de structuur. Deze richting van splijting is een direct gevolg van de kristalstructuur: de $\{111\}$ vlakken in de structuur zijn alleen bezet met fluor-ionen (Fig. 10);

Fig. 9: Oktaëdrische splijtrichtingen in fluoriet (links) en splijtvorm (rechts).



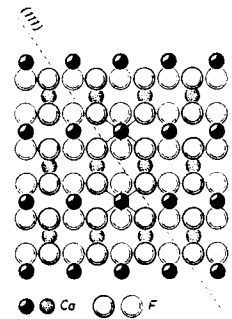
deze vlakken hebben een relatief zwakkere binding en een grotere afstand t.o.v. elkaar dan andere mogelijke richtingen in de structuur.

De oktaëdrische *splijtvlakken* van fluoriet zijn veel gladder van oppervlak en hebben een hogere glans dan de oktaëdrische *kristalvlakken*! De meeste "oktaëder-kristallen" die in de handel worden aangeboden zijn splijt-oktaëders, en daarom meestal aanzienlijk goedkoper dan echte oktaëdrische kristallen. Praktisch alle "oktaëders" uit de Ardennen zijn splijtoktaëders!

Vaak kan men in het inwendige van fluoriet-kristallen de splijtsproten zien; de perfecte splijting en de relatief lage

hardheid dwingen de verzamelaar uiterst voorzichtig met zijn fluoriet-monsters om te gaan, vooral bij opeenstapelen tijdens het vervoer.

Fig. 10: Kristalstructuur van fluoriet met splijtrichting.



Voorkomen

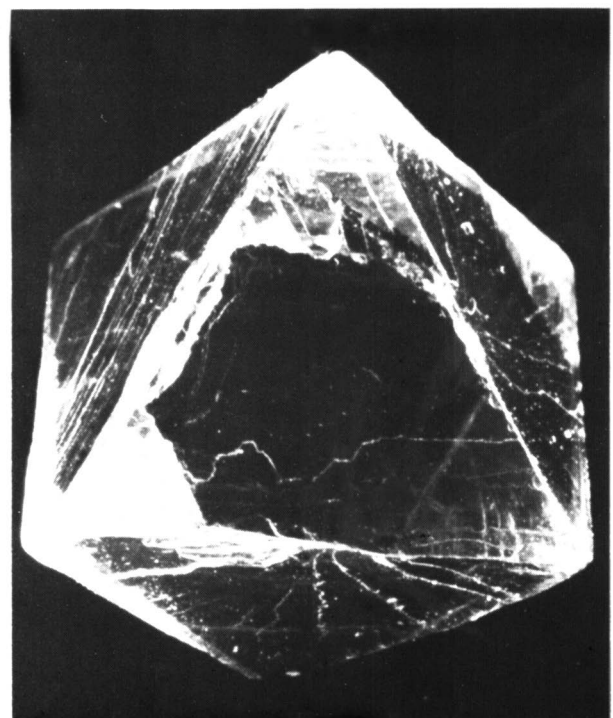
Fluoriet komt in bijna alle geologische omstandigheden voor (zie artikel elders in dit nummer), en in bijna alle landen van de wereld. In 1976 is in de hele wereld ongeveer 4.200.000 ton fluoriet ontgonnen. De grootste producenten zijn in volgorde: Mexico, Sovjet-Unie, Frankrijk, China, Zuid-Afrika, Spanje, Groot-Brittannië, Italië, Thailand en de V.S.A.

Fluoriet wordt gebruikt voor de productie van fluor en fluorwaterstof (HF) voor allerlei chemische toepassingen (concentratie van uranium en drijfgassen in spuitbussen, om maar eens twee minder gewenste toepassingen te noemen), echter vooral als flux bij smeltprocessen, en

foto:

splijtoktaëder van fluoriet. Lengte van de ribben: 18 mm, coll. drs. W.R. Moorer.

Fluoriet splijt gemakkelijk volgens de richting van de oktaëdervlakken. Vandaar dat de hoeken van de kubussen vaak schuin zijn afgebroken en er nogal eens schuine barsten door de kristallen lopen. Door deze eigenschap is het ook gemakkelijk om van kubussen oktaëders te splijten. Deze hebben gladde vlakken, in tegenstelling tot de natuurlijke oktaëders, die ruw zijn (kleurenfoto's 2 en 8).



FLUORIET - ertsafzettingen

door Dr. M.A. Zakrzewski

I Het ontstaan van fluoriet en zijn begeleidende mineralen

In kleine hoeveelheden komt fluoriet vaak voor. Ertsc concentraties van dit mineraal zijn daarentegen relatief zeldzaam. Vaak begeleidt fluoriet andere erts en, maar het vormt ook eigen ertsafzettingen, die soms zelfs monomineraal zijn. Fluoriet-afzettingen komen voor als gangen, lenzen, nesten en lagen in magmatische, metamorfe en sedimentaire gesteenten. Zij kunnen als volgt opgebouwd zijn:

- massief, grofkristallijn
- gelaagd, in lagen met verschillende korrelgrootte of kleur, en met verschillende geassocieerde mineralen
- als concreties en schaalachtig
- als breccie of breccie-achtig, waarin de brokstukken van het nevengeesteente met fluoriet gecementeerd zijn of als erts dat gevormd wordt door brokstukken van fluoriet
- gedissemineerd in de vorm van korreltjes en kleine aggregaten

(vervolg van pagina 5)

verder bij de porselein- en glasproductie. Slechts een zeer kleine fractie komt op de markt in de vorm van kristallen voor verzamelaars. In Europa zijn de bekende vindplaatsen van kristallen: in Engeland Waerdale in Durham, Alston Moor en Cleator Moor in Cumberland, de Wheal Mary-mijn in Menheniot in Cornwall, de Beer Alston-mijn bij Tavistock in Devonshire, de Blue John-mijn in Treak Cliff bij Castleton in Derbyshire; in Duitsland Stolberg in de Harz, Liebenstein in Thüringen, Wölsendorf in Beieren, Ölsnitz in Vogtland, en de bekende fel-gele kubussen van Gersdorf in Saksen; de Alpen zijn bekend om de rose oktaëders. In Frankrijk zijn vooral de fluorieten van het Massif Central (zie *Gea*, vol. 8, p. 14 e.v.) en van het Mont Blanc-massief bekend. In België wordt fluoriet door de hele Ardennen heen gevonden, met name in Gimnée, Matagne-la-Grande, Doische, Villers-en-Fagne, Ave-et-Auffe, Marche-les-Dames en Namèche.

Uiteraard zijn de mooiste fluoriet-kristallen en kristalgroepen te vinden in musea; hier volgen de voornaamste met hun pronkstukken op het gebied van fluoriet: Naturhistorisches Museum in Bern (rose oktaëder van de Grimsel, 10 x 10 x 5 cm), Muséum d'Histoire Naturelle in Grenoble (rookkwarts-groep van 30 x 30 cm bezaaid met rose fluorietkristallen van 1 cm), Ecole Nationale Supérieure des Mines in Parijs (ongelooflijke "pyramiden-fluoriet" van Le Beix, Puy de Dome, met een ribbe van 25 cm), Muséum National d'Histoire Naturelle in Parijs (rose oktaëder van 15 x 13 x 11 cm van de Aiguille des Pelerins in de Haute-Savoie en een kristal met een ribbe van 50 cm uit Peyrebrune in de Tarn en natuurlijk het British Museum of Natural History in Londen voor de talrijke Engelse vindplaatsen; daarnaast, in het Geological Museum in Londen, de enorme vaas van "Blue John" fluoriet. Ook het Rijksmuseum van Geologie en Mineralogie te Leiden bezit enkele bijzonder fraaie stukken.

Studies van mineraalparagenesen bieden de mogelijkheid om de geologische geschiedenis van een ertsafzetting te bepalen. Zo kan men aan de hand van bepaalde karakteristieke mineraal-associaties de oorsprong van een ertsafzetting afleiden. Sommige afzettingen, vooral die welke ontstaan zijn bij een relatief lage temperatuur, hebben geen typische associaties en om bij deze de genese te ontcijferen, moet men complexe structureel-petrologische en geochemische onderzoeken verrichten. De meest voorkomende fluoriet-afzettingen zijn bijvoorbeeld geassocieerd met kwarts en/of bariet. Als deze ertslichamen het nevengeesteente snijden, of als zij zich in magmatische gesteenten bevinden, dan zijn zij hydrothermaal gevormd.

Als zij daarentegen als concordante lagen in sedimentaire gesteenten voorkomen, dan bestaat de mogelijkheid dat deze ertslichamen ook sedimentair zijn.

(Zie tekening op pagina 7).

II Magmatische fluoriet-afzettingen

Fluoriet is een typisch mineraal voor granitische magma's. Het kan voorkomen in graniet zelf, maar vormt daarin geen ertsc concentraties van belang. In Rapakivi-graniet van Scandinavië en in zwerfstenen daarvan in morene-afzettingen in Nederland komt tot 1% fluoriet voor. In Zuid-Afrika zijn er fluoriet-afzettingen gevonden aan de Bushveld-graniet.

Pegmatieten

Als de hoofdmassa van een granitisch magma gekristalliseerd is, blijft een restmagma over dat rijk is aan waterdamp en waarin onder hoge druk een aantal bestanddelen is opgelost. Dit restmagma vormt het pegmatitisch-pneumatolytisch stadium. Bij daling van de temperatuur kristalliseren pegmatiet-gangen, waarin *kaliveldspaat*, *kwarts* en *muskoviet* de hoofdmassa vormen; fluoriet is een van de nevenbestanddelen. Minder vaak is fluoriet daarin geassocieerd met beryllium-mineralen zoals *beryl*, *chrysoberyl*, *phenakiet*, *helvien* en *taaffeiet*. Een andere pegmatitische associatie van fluoriet is die met fluorcarbonaten van zeldzame aarde (Z.A.) elementen, zoals *parisiet*, *bastnäsiet* enz. De grootste fluorietafzetting van pegmatitische oorsprong is die van Crystal Mountain in Montana, U.S.A. Fluoriet is hier geassocieerd met *biotiet*, *kwarts* en *veldspaat*. Ook in Oost-Beieren komt fluoriet in verschillende pegmatieten voor.

Aan de randen van een graniet-massief kunnen greisen-afzettingen gevormd worden. Daarin is een *fluoriet-cassiteriet* associatie met *topaas*, *wolframiet* en lichte mica's (*muskoviet*, *lepidoliet*) karakteristiek; soms komen er ook *toermalijn*, *kryoliet*, *molybdeniet*, *arsenopyriet* en andere hoog-temperatuur mineralen in voor (zie ook de *fluoriet-calciet-silikaten* paragenese in hydrothermale afzettingen).

Skarn

Als een graniet-lichaam in contact komt met kalksteen of dolomiet worden skarn-afzettingen gevormd met typische