

Carbonaat-mineralen: hun determinatie via chemische analyse I

door Dr. R.A. Kühnel *)

Inleiding

In een voorgaand nummer van *Gea* (1984, vol. 17, nr. 3) is een uitvoerige handleiding gegeven voor het determineren van mineralen op basis van hun fysische eigenschappen. Wanneer we van ons monster zorgvuldig kleur, streep, hardheid, splijtbaarheid en glans bepalen, kunnen we met behulp van de "GEA-mineralenwijzer" op betrekkelijk eenvoudige wijze ontdekken met welk mineraal we te doen hebben, vooropgesteld dat het mineraal in de schijf voorkomt. Toch leert de ervaring dat, hoe goed de fysische eigenschappen ook bepaald zijn, we vaak met de vraag blijven zitten: "hebben we het bij het rechte eind?" Vooral is dit het geval met mineralen als b.v. calciet of aragoniet, die in zo veel verschillende kleuren en vormen gevonden worden. Menig amateur-mineraloog zal dan ook vaak de verzuchting-geslaakt hebben: "kon ik maar bepalen wat erin zit".

Welnu, met dit artikel willen we proberen op eenvoudige wijze enige, voor iedere handige amateur toegankelijke, chemische bewerkingen te beschrijven. Deze maken het mogelijk zonder veel gevaren of ingewikkelde apparatuur een groot aantal van de samenstellende elementen te bepalen. Natuurlijk zou het prettig zijn als we eveneens konden bepalen hoévél van deze elementen erin zit, maar dat is voor ons amateurs een onmogelijkheid, tenzij we over een groot uitgebreid analytisch laboratorium beschikken en wie heeft dat thuis?

Het blijft dus behelpen, maar ... toch kan de kennis van wat erin zit ons een heel eind verder brengen bij het identificeren van mineralen.

Wat is er nodig om de chemische samenstelling van een mineraal te bepalen?

Hier komen we direct op een van de moeilijkste punten van de door ons uitvoerbare analyse. Het mineraal moet namelijk ontsloten worden, bijvoorbeeld door oplossing, en voor vele mineraal-groepen is dit tamelijk lastig of gevaarlijk. Stel b.v. dat we met een silicaat te doen hebben. Silicaten kunnen alleen in geconcentreerd fluorwaterstofzuur opgelost worden. Dit is een bijzonder gevaarlijk en agressief zuur en het is voor chemisch ongeschoolde amateurs beslist onverantwoordelijk met dit zuur te werken. We hebben dan ook voor dit artikel gezocht naar een groep mineralen die zonder al te veel gevaar, op tamelijk eenvoudige wijze ontsloten kan worden. Onze keus viel hierbij op de CARBONATEN.

De wereld van de carbonaten

De carbonaten vormen een belangrijke groep mineralen. Het zijn zouten van koolzuur (H_2CO_3), die op geheel verschillende wijze in de natuur kunnen ontstaan. Alle carbonaten worden door zuren, bijv. zoutzuur, omgezet onder ontwikkeling van koolzuurgas (CO_2). In 1983 waren er door de "Joint Committee for X-ray Diffraction" 191 verschillende carbonaten als mineraal

geaccepteerd. Sommige hiervan komen slechts zeer sporadisch, in micro-hoeveelheden, alleen op bepaalde plaatsen van de aarde voor; enkele zijn zo nieuw dat ze nog geen officiële naam hebben.

Het aantal bekende carbonaten groeit nog steeds en is gedurende de laatste 20 jaar ongeveer verdubbeld. Jaarlijks worden er nieuwe carbonaten of afwijkende variëteiten ontdekt.

Afgezien van deze zeldzaamheden zijn carbonaten zeer algemeen in velerlei gesteenten van de aardkorst. Sommige zijn zeer rijk aan vormen: we kennen van calciet bijvoorbeeld maar liefst 600 verschillende kristalvormen en meer dan 2000 combinaties daarvan. Zie bijvoorbeeld de voorplaat. Ook in kleur en aggregaatvorm is er een grote verscheidenheid. Deze variatie is het gevolg van de sterk uiteenlopende geologische milieus waarin carbonaten gevonden kunnen worden. Zij komen voor in magmatische en vulkanische gesteenten; niet alleen als omzettingsproducten, maar ook als primaire magmatische mineralen, zoals in **carbonatieten**. In carbonaten uit deze laatste groep zijn vaak vrij grote hoeveelheden zeldzame-aarde-elementen geconcentreerd. Prachtige kristallen van carbonaatmineralen kunnen gevonden worden in postmagmatische hydrothermale aders.

Het meest algemeen komen carbonaten voor in sedimentaire gesteenten. Calciet en dolomiet zijn essentiële bestanddelen van kalkgesteenten. Omdat vooral calciet gemakkelijk in koolzuurhoudend regenwater oplost vinden we in kalkgesteenten vaak grotten. Aangezien calciet ook weer gemakkelijk uit het doorsijpelende water kan kristalliseren kunnen er in de loop van de eeuwen in deze grotten prachtige stalagmieten en stalagtieten ontstaan. Afb. 1.

Calciet en aragoniet worden ook in de levende natuur gevormd. De fascinerende vormen van bijv. parels, schelpen en korallen zijn opgebouwd uit aragoniet of calciet. Vele carbonaatrijke gesteenten ondergingen bij verhoogde temperatuur en druk metamorfose en rekristalliseerden, waardoor prachtige marmersoorten ontstonden. Dit is nog maar een greep uit de talrijke carbonaatvoorkomens.

Carbonaten vertonen overeenkomst in een aantal fysische eigenschappen, zoals hardheid, splijting en optische karakteristieken. Aan de andere kant zijn carbonaten door de enorme vormenrijkdom onderling moeilijk te herkennen. De chemische samenstelling is daarom de beste gids bij het determineren van deze mineralen.

*) Dr. Kühnel is verbonden aan de Technische Hogeschool, afd. Mijnbouw, Delft. Hij schreef zijn artikel voor *Gea* in het Engels. Nederlandse bewerking: J.M.A. Zwagemakers en J. Stemvers-van Bemmel.



Afb. 1. Druipsteenformaties, opgebouwd uit calciet. Jaskyna Slobody, Lage Tatra, Tsjechoslowakije.

De chemische elementen zijn onregelmatig over de carbonaten verdeeld. Sommige elementen worden vaak in de carbonaatstructuur opgenomen, andere worden nooit in deze groep gevonden. Tabel I geeft ons een beeld van de frequentie waarin bepaalde elementen uit het periodiek systeem in carbonaten voorkomen.

TABEL I

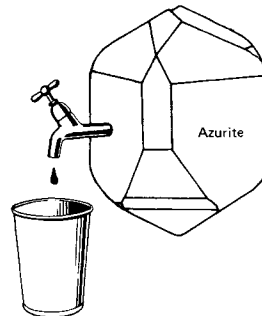
Zoals we uit tabel I kunnen opmaken zijn de meest voorkomende metalen die uit de Ia- en IIa-groep. Calcium en magnesium staan aan de top. Carbonaten vertonen een grote verscheidenheid in de ruimtelijke ordening van de atomen. Toch komen enkele symmetrieën en structuren het meest voor, wat blijkt uit enkele frequent voorkomende kristalvormen, zoals rhomboëders en skalenoëders met hexagonale (trigonale) symmetrie, of prisma's en piramides met orthorhombische symmetrie (afb. 2). Omdat kenmerkende kristalvormen de gevonden chemische resultaten kunnen aanvullen kan het zijn nut hebben een naslagwerk bij de hand te hebben.

Watervrije carbonaten

De eenvoudigste chemische samenstelling komt voor bij de carbonaten die bestaan uit een of meer metalen (kationen) en één anion: het carbonaation (CO_3)²⁻. Van deze groep noemen we: calciet - CaCO_3 ; sideriet - FeCO_3 ; rhodochrosiet - MnCO_3 ; dolomiet - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Zie verder Tabel III, IV en V.

Carbonaten met water

Vaak bevatten carbonaten echter chemisch gebonden water en/of kristalwater. Het watergehalte is een uitstekend criterium voor de identificatie van carbonaten. Afhankelijk van het aanwezige water kunnen carbonaten in verscheidene groepen onderverdeeld worden.



TABEL I

Elementen, die in carbonaten kunnen voorkomen

(de getallen duiden op het aantal malen dat deze elementen van een carbonaatmineraal deel uitmaken)

	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	
1	H 123															
2												B 6	C 191	N 1	O 191	F 16
3	Na 35	Mg 46										Al 29	Si 21	P 5	S 21	Cl 8
4	K 11	Ca 81		Ti 2		Cr 1	Mn 9	Fe 10	Co 3	Ni 9	Cu 12	Zn 7				As 1
5		Sr 9	Y 8										Cd 1			
6		Ba 11	La 7											Pb 12	Bi 3	
7																

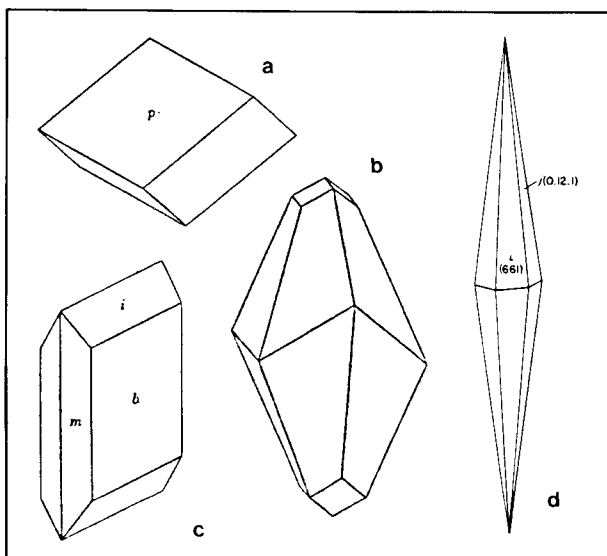
TABEL II					
Carbonaten	Groep		Voorbeeld	Mineraalnaam	
	Waterhoudend	Anhydrides (watervrij)		MgCO ₃	magnesiet
		Hydroxydes (hx)		Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	azuriet
		Hydraten (hy)		MgCO ₃ ·3H ₂ O	nesquehoniet
	Hydroxyhydraten (hy/hx)		Mg ₅ (OH) ₂ (CO ₃) ₄ ·4H ₂ O	hydromagnesiet	

De chemische formule geeft aan in welke vorm het water aanwezig is. De notatie (OH), de hydroxylgroep, kunnen we beschouwen als chemisch gebonden water, terwijl H₂O een aanduiding is voor het kristalwater, dat in hydraten aanwezig is. Zoals u ziet behoren ook mineralen met zowel chemisch gebonden water als kristalwater tot de mogelijkheden (hydroxy-hydraten).

Het kristalwater ontsnapt uit het mineraal bij betrekkelijk lage temperaturen (gewoonlijk tussen 100 en 200° C) terwijl het chemisch gebonden water pas bij veel hogere temperaturen verdwijnt (vaak > 300° C).

Op eenvoudige wijze kunnen we nagaan of het te onderzoeken mineraal water bevat. Daartoe verhitten we een kleine hoeveelheid goed fijn gewreven mineraal in een kleine reageerbuis, die we in een schuine positie boven de vlam houden (denk erom altijd de opening van u af te houden). Bevat het mineraal water, dan zal bij verhitting dit water verdampen en in de vorm van kleine druppels weer condenseren op het koele gedeelte van de reageerbuiswand. Als we enige ervaring met deze proef hebben is het mogelijk onderscheid te maken tussen kristalwater en gebonden water, namelijk door de afstand van het buisje en de vlam te variëren. Als er water ontsnapt terwijl de buis vrij ver van de vlam verwijderd is (dus bij lage temperatuur), dan hebben we te maken met kristalwater. Moeten we de buis dichterbij de vlam brengen en dus sterker verhitten voordat er water vrijkomt, dan hebben

Afb. 2. Enkele kristalvormen, algemeen bij carbonaten.
a. rhomboëder, en b. skelnoëder, beide trigonaal;
c. prisma, en d. bipiramide, beide orthorhombisch.



we te maken met chemisch gebonden water. Ook de hoeveelheid water geeft vaak een aanwijzing: die van kristalwater is meestal groter.

We moeten er wel op bedacht zijn dat fijn gepoederd mineraal zelfs in geval van de watervrije mineralen een klein beetje vochtig kan zijn, zodat enige damp, die in het begin van de lagere verhitting vrijkomt, niet altijd wijst op kristalwater. Enige ervaring met mineralen waarvan we de samenstelling goed kennen is dan ook wel gewenst voordat we duidelijke conclusies kunnen trekken.

De tabellen III, IV en V geven een overzicht van het merendeel van de carbonaatmineralen. Ze zijn gerangschikt volgens het aantal kationen en het watergehalte. Wie weet, hebt u een of meer zeldzame carbonaten in uw collectie. 26 van de meest voorkomende mineralen uit de carbonaatgroep worden in tabel VI uitgebreid behandeld. De naderhand te beschrijven chemische proeven zijn op deze selectie toegespitst.

Complexe carbonaten

Met de combinatie carbonaat-ion + water zijn de mogelijkheden in de carbonaatgroep nog niet uitgeput. Ook de combinatie van een carbonaat-ion (CO₃) met een ander anion (chlor, fluor) of een andere anionengroep is mogelijk, al of niet waterhoudend. Zo zijn er zelfs 21 carbonaat-silicaten bekend (b.v. scawtiet:

Ca₇(CO₃)Si₆O₁₈·2H₂O uit Ierland) en 20 carbonaat-sulfaten (b.v. leadhilliet: Pb₄(OH)₂(SO₄)(CO₃)₂ uit Schotland). Verder zijn er o.a. nog carbonaat-fosfaten, carbonaat-boraten, carbonaat-fluorides en carbonaat-chlorides. Van de laatsten noemen we fosgeniet:

Pb₂CO₃Cl₂, en bastnaesiet: (Ce,La)CO₃F, voor velen geen onbekenden. Uit de formule van bastnaesiet blijkt, dat er, behalve meer dan één anion, ook nog eens meer dan één kation kan zijn. Dit komt vooral bij de carbonaat-silicaten nog wel eens voor. Het analyseren van deze complexe verbindingen valt buiten het bestek van dit artikel.

Microchemische proeven

Onder de vele technieken voor mineraalidentificatie nemen de microchemische proeven ("spot tests") een speciale plaats in. Deze kunnen al direct in het veld worden toegepast. Slechts zeer kleine hoeveelheden mineraal en een minimum aan gereedschap en chemicaliën zijn nodig. Daarbij zijn de gevoeligheid en de selectiviteit voor bepaalde elementen zeer hoog. Tijdens het verzamelen en de voorlopige determinatie kunnen microchemische proeven al als een criterium of als een zeef dienen. De eenvoudige carbonaatmineralen kunnen zo door simpele en goedkope technieken worden gedetermineerd; de meer complexe mineralen vereisen evenwel geavanceerde en kostbare laboratoriumapparatuur.

TABEL III				
Carbonaten met één kation				
element	watervrij	hydraat	hydroxide	hydraat-hydroxide
Al			scarbroiet	
Ba	witheriet			
Ca	calciet, aragoniet vateriet	monohydrocalciet		
Cd	otaviet			
Co	sferocobaltiet			
Cu			azuriet, malachiet	
Fe	sideriet			
Mg	magnesiet	barringtoniet nesquehoniet		dipingiet, giorgiosiet hydromagnesiet, artiniet
Mn	rhodochrosiet			
Na		thermonatriet natron (soda) hellyriet		
Ni	gaspeiet			
Pb	cerussiet		hydrocerussiet plumbonacriet (PbO) hydroxyl-bastnaesiet lanthaniet (La)	otwayiet, zaratiet
Z.A.	naamloos mineraal	tengeriet (Y)		
Sr	strontianiet			
UO ₂	rutherfordien	joliotiet sharpiet		
Zn	smithsoniet		hydrozinkiet	
Bi	bismutiet			

TABEL IV												
Carbonaten met twee kationen												
elementen		watervrije mineralen	elementen		hydraten (met H ₂ O)	elementen		hydroxides (met OH)	elementen		hydraten-hydroxides	
Ba	Ca	alstoniet barytocalciet benstoniet norsethiet	Ca	REE UO ₂	lokkaïet wyartiet 17Å liebigiet metazelleriet zelleriet	Co	Cu	kolweziet glaucoferiet rosasiet loseyiet	Ca	Y	tengeriet	
Ba	Mg	benstoniet	Ca			Co	Ni		Co	Ni	comblainiet	
Ca	Bi	beyeriet				Cu	Zn		Ca	UO ₂	wyartiet 21Å	
Ca	Mg	dolomiet	Ce	La	calkinsiet	Mn	Zn		Ba	Al	hydrodresseriet	
		huntiet							Ca	Al	alumohydrocalciet	
Ca	Mn	kutnahoriet	Mg	UO ₂	bayleyiet					Pb	Al	hydrocalumiet
		manganocalciet	K	Mg	baylissiet					Mg	Al	dundasiet
Pb	UO ₂	widenmanniet	Na	Cu	chalconatroniet					Mg	Al	hydrotalciet
Ni	Mg	magnesium-gaspeiet										manasseiet
K	Ca	fairchildiet								Mg	Cr	indigriet
		buetschiïet								Mg	Fe	stichtiet
K	H	kalciniet										brugnatelliet
Na	Ca	natrofairchildiet	Na	Ca	gaylussiet							sjogreniet
		shortiet										coalingiet
Na	H	nahcoliet	Na	H	trona					Mg	Mn	pyroauriet
		wegscheideriet								Ni	Al	desaultelsiet
Na	Mg	eiteliet								Ni	Al	takoviet
										Sr	Al	reevesiet
										Na	Al	strontiodresseriet
										Zn	Cu	dawsoniet
												aurichalciet

Hoe maken we mineralen klaar voor micro-chemische analyse?

Voor we de chemische analyse kunnen uitvoeren zijn een paar bewerkingen noodzakelijk. Omdat we op zeer kleine schaal werken hebben we erg weinig materiaal nodig maar dat moet wel zo fijn mogelijk zijn en het moet vrij zijn van onzuiverheden zoals coating aan het oppervlak, insluitsels. Wanneer we te maken hebben met een aggregaat dan is het nodig om een klein beetje van het zuivere mineraal eruit te peuteren. Immers doen we dat niet dan bepalen we ook de "onzuiverheden" mee en wordt de interpretatie wel erg moeilijk. Het beste geschikt zijn kleine kristalletjes, stukken van kristallen of, in geval van niet-kristallijn

materiaal, zo zuiver mogelijke stukjes van de korst. Het is aan te bevelen om contact met de handen zo veel mogelijk te vermijden omdat er via de vingers altijd wat natrium-chloride meekomt wat beslist storend kan werken, bijvoorbeeld bij vlamreacties (natrium kleurt de vlam overheersend geel).

Hebben we een goed stukje materiaal verkregen dan moet dit zo fijn mogelijk gemaakt worden. Allereerst breken we het zo fijn mogelijk met een hamer of iets dergelijks en het verkregen grove mineraal brengen we over in een porseleinen of nog beter een agaart-mortiertje en wrijven het zo fijn mogelijk tot stukjes kleiner dan 0.5 mm. Het is verder aan te bevelen voor het overbrengen van materiaal rechthoekige stukjes glanzend (glad) papier te gebruiken.

TABEL V					
Carbonaten met drie en meer kationen					
elementen			mineraalnaam	water	andere anionen
Ca	Mg	Fe	ankeriet	—	(F)
Ca	Mn	Mg	magnesium-kutnahoriet	—	
Ca	Na	Z.A.	carbocernaïet	—	
Fe	Mn	Zn	manganosideriet	—	
Mg	Co	La	sahamaliet	—	
Na	Ca	Sr	burbankiet	—	
Ca	Ce	La	parisiet	—	
Ca	Mg	UO ₂	swartiet	Hy	
Ca	Cu	UO ₂	vogliet	Hy	
K	Na	UO ₂	grimseliet	Hy	
Na	Ba	Ca (Z.A.)	mckelveyiet	Hy	F
Na	Sr	Zr	weloganiet	Hy	
Ca	Cu	Pb	schuilingiet	HxHy	
Ca	Cu	Mg	callaghaniet	HxHy	
Ca	Mg	Al Fe	wermlandiet	HxHy	
Ca	Mg	UO ₂	rabbittiet	HxHy	
Ca	Sr	Ce La	ancyliet	HxHy	
Fe	Mg	Al	chlormanasseiet	Hy	
Na	Ca	Al	tunisiet	Hx	
K	Ca	Mg	naamloos mineraal	—	

N.B.: Hy = hydraat, Hx = hydroxide, HxHy = hydroxide/hydraat

Het uitzoeken van de korrels voor de proeven gebeurt bij voorkeur onder de (stereo)microscoop. (Ook bij sommige van de testen is een microscoop erg prettig.) Het zo fijn mogelijk gemaakte materiaal wordt met behulp van een pincet, platina draadje of uitgegloeide naald op een microscoopglasje, liefst met een klein holletje in het midden, gebracht en het monsterje wordt tot aan de test afgedekt met een dekglasje.

Aangezien we meerdere testen kunnen doen met het verkregen monster bewaren we het fijngewreven materiaal in schone microtestbuisjes, die we afsluiten met een stukje aluminiumfolie.

Het ontsluiten van carbonaten

Om mineralen langs (micro)chemische weg te kunnen determineren is het noodzakelijk dat zij chemisch "ontsloten" worden. Pas dan is het mogelijk, er reacties mee uit te voeren, waaruit hun samenstelling kan worden opge maakt. Dit houdt vaak in, dat de stof in vloeibare toestand moet worden gebracht.

Deze vloeibare toestand zou een oplossing in water kunnen zijn. Maar carbonaten gaan over het algemeen niet snel in water in oplossing; natron (soda) is een uitzondering.

Heel goed bruikbaar voor ons doel is echter de eigenschap van carbonaten, een reactie aan te gaan met zuren, bijvoorbeeld zoutzuur (HCl). Wanneer we op een van onze carbonaatkorrels een druppel zoutzuur doen, zal het mineraal hevig gaan bruisen — het gas dat bij dit proces ontstaat is CO₂, kooldioxide of koolzuurgas, dat in de lucht ontwijkt. Het mineraal wordt tijdens de loop van deze reactie ontleed en er wordt een nieuwe stof gevormd. Er ontstaat uit bijvoorbeeld calciet (CaCO₃) met zoutzuur (2HCl) via een tussenfase : calciumchloride (CaCl₂) + water en kooldioxide. Bij een voorbeeld met een andere carbonaat zou een chloride gevormd zijn waarvan de metaalionen dezelfde zijn als die in het oorspronkelijke mineraal.

Behalve loodchloride zijn de zo verkregen chlorides over

het algemeen goed oplosbaar in water.

Ook andere zuren kunnen met carbonaten reageren, eveneens onder vorming van o.a. CO₂. Zo worden bij reacties met zwavelzuur sulfaten gevormd en bij reacties met salpeterzuur nitraten.

Heeft men door afdampen op een warmteplaatje de overmaat aan reactiezuur verwijderd, dan ontstaat een residu (dat is dus het betreffende chloride, sulfaat, enz.), dat doorgaans in water oplosbaar is (bariumsulfaat is een welbekende uitzondering bij de sulfaten). Voor dit water nooit kraanwater gebruiken, dit bevat o.a. calciumionen, die de proeven zouden kunnen verontreinigen, maar gedestilleerd of gedemineraliseerd water. Omdat we de oplossing voor verscheidene microtesten nodig hebben zal de hoeveelheid uitgangsmateriaal daarop moeten worden afgestemd.

Alle verschijnselen kunnen worden versneld door de reactie op een elektrische plaat of boven een vlam te verwarmen. Ook reageert een fijngemalen monster beter dan een grover.

Testmethoden

Er zijn verscheidene manieren om mineralen (micro)chemisch te testen.

Wrijftest: Het mineraal wordt in vaste toestand in een mortiertje samen gewreven met de desbetreffende chemische reactiestof: het reagens. Er kan dan een mechanochemische reactie optreden (vaste-stofreactie). Hierbij wordt een nieuwe fase gevormd met meestal een karakteristieke kleur.

Voorbeeld: Loodhoudende mineralen samengewreven met vast kaliumjodide (KJ) en kaliumbisulfaat (KHSO₄) geven een geel produkt. In geval van carbonaten is geen KHSO₄ nodig.

Kleurtest: Het mineraal wordt in vaste toestand blootgesteld aan verschillende reagentia, die meestal in oplossing zijn gebracht. Aan het oppervlak van het mineraal ontstaat dan een laagje met een kenmerkende kleur of de vloeistof neemt een andere kleur aan.

Voorbeeld: Calciet gekookt in een oplossing van kopersulfaat wordt blauw gekleurd; dolomiet blijft ongekleurd.

Druppeltest: Het mineraal wordt via reactie met een zuur omgezet in een in water oplosbaar zout (zie vorige paragraaf). Een druppeltje van de oplossing wordt op een druppelplaat gebracht of op een stukje filtreerpapier; hierbij wordt een oplossing van het reagens gevoegd. De ontstane kleur of gekleurde neerslag is kenmerkend voor bepaalde elementen.

Voorbeeld: Na omzetting van het mineraal met 10% salpeterzuur wordt het reactieprodukt in water opgelost. Aan een druppel van deze oplossing wordt een druppeltje natriumbismuthaat toegevoegd. Bij aanwezigheid van mangaanionen ontstaat een violette kleur.

Kristallochemische test: Het mineraal wordt met een zuur (bijv. zoutzuur) omgezet in een zout (in dit geval een chloride), dat in water oplost. Een druppel van deze oplossing brengt men op een microscoopglasje. Hieraan voegt men een druppel reagens of vast reagens toe. Er ontstaat een specifiek kristallijn neerslag. Vorm en kleur

vervolg op pag. 32

TABEL VI. Enige eigenschappen en voorkomens van bekende carbonaatmineralen

mineraalnaam, formule	kristal- systeem	habitus	kleurloos									luminescentie	enige bekende herkomstgebieden		
			wit	grijs	geel	oranje	rose	rood	blauw	groen	bruin			zwart	
*) ankeriet $\text{Ca}(\text{FeMg})(\text{CO}_3)_2$	H	rhombisch massief	x	x	x										Erzberg, Oostenrijk; Lancashire, Engeland
*) aragoniet CaCO_3	O	prismatisch massief	x	x	x	x		x	x	x	x	x	groen, geel, rose-, blauwachtig	Molina de Aragon, Spanje; Sicilië, Italië	
*) azuriet $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	M	tab. prism., aardachtig									x			Chessy, Frankrijk; Sardinië, Italië; Laurium, Griekenland	
barytocalciet $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$	M	prism., massief	x	x	x							x	bleekgeel	Alston Moor, Engeland; Långban, Zweden	
bastnaesiet $(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)\text{F}$	H	tab. prism.				x	x	x						Bastnäs, Zweden; Finbo (Fahlum), Zweden	
*) calciet CaCO_3	H	rhomb., massief aardachtig	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	groen, geel blauw, rood	Kongsberg, Noorwegen; Cornwall en Cumberland, Engeland en vele andere	
*) cerussiet PbCO_3	O	tabulair, tweelingen, massief	x	x	x						x	x	geel	Poni en Monte Vecchio, Sardinië, Italië; Leadhills, Schotland	
dawsoniet $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$	O	naald/bladv., massief	x	x										Siena, Italië; Drin Valey, Albanië	
*) dolomiet $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	H	rhomb., massief	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		Navarra, Spanje; Lengenbach, Zwitserland; Traversella, Italië	
gaspeiet $(\text{Ni,Mg,Fe})\text{CO}_3$	H	rhomb., massief										x		Canada; Australië	
hydrocerussiet $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	H	tabulair	x	x	x									Somerset, Engeland; Laurium, Griekenland; Långban, Zweden	
hydromagnesiet $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	M	naald/bladv., aardachtig	x	x										Kraubath, Oostenrijk; Predazzo, N-Italië; Sasbach, B.R.D.	
hydrozinkiet $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3$	M	aardachtig	x		x									Bleiberg, Oostenrijk; Oberschle- sien, B.R.D.; N-Spanje; Sardinië	
kutnahoriet $\text{Ca}(\text{Mn,Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$	H	massief	x					x	x					Kutna Hora, Tsjechoslowakije	
*) magnesiet MgCO_3	H	massief aardachtig, (rhomb.)	x	x	x	x								Oberdorf, Oostenrijk; Euboëa, Griekenland; Toscana, Italië	
*) malachiet $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	M	naaldv., mass., colloform										x		Chessy, Frankrijk; Betzdorf, B.R.D.; Cornwall, Engeland	
manganocalciet $(\text{Ca,Mn})\text{CO}_3$	H		x	x				x					rood, oranje	Příbram, Tsjechoslowakije; Vester Silfberg en Långban, Zw.	
natron (soda) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	M	aardachtig	x	x	x	x								Etna, Sicilië en Vesuvius, Italië	
otaviet CdCO_3	H	rhomb.	x		x			x						Tsumeb, Namibië	
rosasiet $\text{Ca,Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	M	aardachtig vezelig									x	x		Sulcis, Sardinië	
*) rhodochrosiet MnCO_3	H	rhomb., massief		x	x	x	x	x				x		Harz, B.R.D.; Vielle Aure, Frankrijk; Moët-Fontaine, België	
*) sideriet FeCO_3	H	rhomb., massief		x	x			x	x		x	x	x	Erzberg, Oostenrijk; Gemer, Tsjechosl.; Val Tavetsch, Zwitserl.	
*) smithsoniet ZnCO_3	H	massief aardachtig	x	x	x	x		x		x	x	x		Laurium, Griekenland; Moresnet, België; Bleiberg, Oostenrijk	
sferocobaltiet CoCO_3	H	vezelig, mass., aardachtig						x	x					Schneeberg, D.D.R.; Liguria, Italië	
*) strontianiet SrCO_3	O	prism., naaldvormig massief	x	x	x	x				x		x		Hamm en Münster, B.R.D.; Brixlegg, Tirol, Oostenrijk; Strontian, Argyllshire, Schotland	
*) witheriet BaCO_3	O	piramidaal, tweelingen, massief	x	x	x	x						x	x	Cantal, Frankrijk; Peggau, Oostenrijk; Alston Moor, Engeland	

N.B.: H = hexagonaal/trigonaal; O = orthorhombisch; M = monoklien;
De met een *) gemerkte mineralen zijn ook opgenomen in de GEA-mineralenwijzer (Gea, 1984 - nr. 3).

van de gevormde kristallen zijn kenmerkend voor bepaalde metalen.

Voorbeeld: Voeg aan een druppeltje calciumchloride een druppel 5% H_2SO_4 (zwavelzuur) toe. Er worden dan naaldvormige kristallen van gips ($CaSO_4$) gevormd. Afb. 3. Voor dit type testen is uiteraard een microscoop nodig.

Contact-afdruk test: Door middel van een druppeltje zuur wordt het oppervlak van het te onderzoeken mineraal "geëet". Hierbij zal een klein beetje in oplossing gaan. We maken nu een afdruk van het natte mineraal op een stukje filtreerpapier, laten het drogen (dit drogen hoeft niet altijd) en voegen aan de gevormde vlek een druppel reagens toe. Ook hier zullen met bepaalde metalen, afhankelijk van het reagens, specifieke kleuren ontstaan. We kunnen voor het gemak het filtreerpapier reeds vooraf doordrenken met bepaalde reagentia en dit laten drogen. Het enige wat we dan moeten doen is het stukje mineraal met het zuur op dit filtreerpapier drukken.

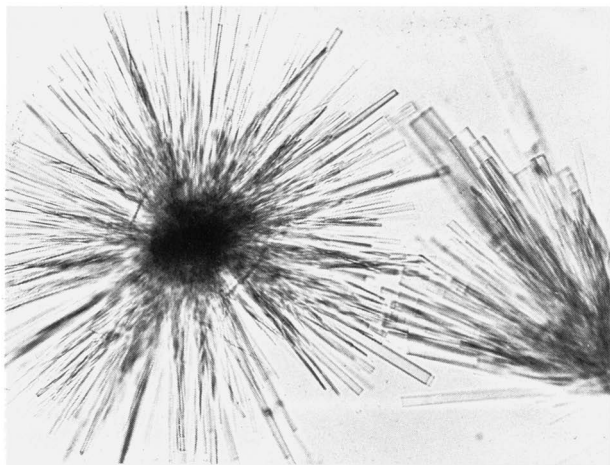
Voorbeeld: Een filtreerpapier wordt doordrenkt met kaliumferricyanide-oplossing (rood-bloedloogzout). Aan het mineraal, bijv. ankeriet of sideriet, wordt een druppel 10% zoutzuur toegevoegd. Wanneer dit op het gedroogde, aldus voorbehandelde filtreerpapier wordt gedrukt ontstaat een blauwe vlek, die tweewaardig ijzer aantoont.

Vlamtest: Aan fijn gepoederd mineraal wordt een druppeltje zuur (zwavelzuur of zoutzuur 10%) toegevoegd. Met behulp van een platinadraad of een grafietstaafje wordt een weinig van het natgemaakte mineraal gepakt en in een niet-gekleurde vlam gebracht. Met sommige metalen ontstaat zo een vlam met een bepaalde kleur. (N.B.: een spiritus- of waxinelicht-vlam is ongeschikt, wel kan men het in een gasvlam steken.)

Voorbeeld: Strontiumhoudende mineralen geven met zuur een roodviolette kleur aan de vlam, bariumzouten een fel groene.

Pareltest: Een kleine hoeveelheid van het fijngepoederde mineraal wordt samengesmolten met een weinig borax of soda (natriumcarbonaat). Sommige metalen geven in de reducerende (gele) of oxyderende (blauwe) vlam een karakteristieke kleur van de smelt (parel).

Afb. 3. Aggregaten van gipskristallen onder de microscoop ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).



Voorbeeld: Mangaanhoudende mineralen geven een prachtig blauw-groene parel wanneer ze met wat soda samengesmolten worden.

Nu we kennis hebben genomen van de algemene technieken zullen we in de volgende paragrafen een aantal testen beschrijven die speciaal gericht zijn op het onderzoek van de verschillende metalen die in onze carbonaten voorkomen. We moeten er wel op bedacht zijn dat in carbonaten meer dan één metaal kan voorkomen, wat mogelijk storend werkt op de uitgevoerde bepaling. In deze gevallen zullen we een extra testje moeten uitvoeren om zeker te zijn.

Ook moeten we er op bedacht zijn dat, hoe eenvoudig de testen ook zijn, enige ervaring noodzakelijk is. Het zoeken van de optimale condities, zoals de juiste concentratie, reactietemperatuur is een kwestie van ervaring. Het is dan ook altijd nodig om een z.g. "blinde proef" mee te nemen. Dit is een test waarin alle reagentia en omstandigheden uitgevoerd worden zonder het mineraal zelf. Parallelproeven en proeven op u bekende mineralen zijn eveneens aan te raden.

Is ons mineraal een carbonaat?

We beginnen met het bepalen of een mineraal inderdaad een carbonaat is. In het algemene overzicht hebben we gezien dat een carbonaat altijd onder bruisen in 10% zoutzuur reageert. In de meeste gevallen zal dit bij kamertemperatuur het geval zijn. Toch zijn er sommige carbonaten, zoals dolomiet, die bij kamertemperatuur slechts weinig reactie geven. Is dat het geval dan moeten we even verwarmen. Bij verhoging van temperatuur zien we snel het bekende opbruisen.

Hoe weten we nu dat we met een carbonaat te doen hebben en wat gebeurt er eigenlijk. We nemen als voorbeeld calciet. Chemisch is dit calciumcarbonaat of in symbolen $CaCO_3$. In aanwezigheid van zoutzuur (HCl) ontleedt dit volgens de volgende chemische vergelijking: $CaCO_3 + 2 HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3$.

Daar H_2CO_3 niet kan bestaan in een oplossing ontleedt dit tijdens de reactie in water en koolzuurgas (CO_2): $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$.

Het is dan ook het CO_2 -gas dat we zien vrijkomen tijdens de reactie. In principe kunnen we deze reactie bij alle carbonaten toepassen.

Enkele kleurproeven bij carbonaten

Voordat we gaan beginnen met de analyse van de verschillende metalen geven we een aantal kleurtesten die gebruikt kunnen worden om het verschil aan te tonen tussen de vier meest voorkomende carbonaten, namelijk calciet, aragoniet, dolomiet en magnesiet.

Is het calciet of aragoniet?

Beide mineralen hebben dezelfde chemische samenstelling maar de opbouw van de kristalroosters is verschillend. Als geen duidelijke kristallen te zien zijn, wat erg vaak voorkomt, is het moeilijk calciet van aragoniet te onderscheiden. Hiervoor is een eenvoudige kleurtest ontwikkeld die duidelijk verschillen aangeeft, namelijk de reactie van Meigen.

Een aantal mineraalkorrels worden gedurende 1-2 minuten gekookt (reageerbuis) in een 10% oplossing van kobalt-nitraat. De aragonietkorrels krijgen een duidelijke blauw-

violette kleur terwijl calcië alleen blauw wordt, en dan nog veel lichter, bij lang koken.

Een andere test is de volgende. Aan een vers bereide oplossing van ijzervulfaat of ijzerammoniumsulfate voegen we een paar korrels van het te onderzoeken mineraal toe. In geval van aragoniet zal bij enig schudden een neerslag ontstaan van donkergroen ijzerhydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), terwijl bij schudden met calcië slechts een lichtbruine verkleuring van de oplossing ontstaat.

Is het calcië of dolomiet?

Gewoonlijk zal het hevige opbruisen wanneer we calcië met 10% zoutzuur in aanraking brengen voldoende zijn om een onderscheid tussen beide mineralen te maken. Dolomiet bruist namelijk niet op in 10% zoutzuur bij normale temperatuur. Maar in veel gevallen twijfelt de analist. Een duidelijk onderscheid is mogelijk in de volgende test:

Aan een 10% oplossing van ijzer(III)chloride (ferri-chloride) wordt een stukje mineraal toegevoegd. In geval van calcië ontstaat enige CO_2 -vorming, terwijl er in de oplossing een oranje-bruin neerslag ontstaat. Dolomiet geeft geen of pas na lange tijd een zeer zwakke reactie in deze oplossing.

Een goed verschil geeft ook de volgende test te zien. Als we een stukje mineraal 30 seconden koken met een 10% oplossing van kopersulfate zal de calcië fraai blauw gekleurd worden terwijl dolomiet niet van kleur verandert.

Een derde test is de volgende: kook enkele carbonaatskorrels gedurende 30 seconden in een 10% zilvernitraat-oplos-

sing. Giet vervolgens de zilvernitraatoplossing weg en was de korrels enige malen met gedestilleerd water. Wanneer dan een 10% oplossing van kaliumchromate aan het mineraal wordt toegevoegd zal, in geval van calcië, het mineraal een roodbruine kleur krijgen terwijl dolomiet ongekleurd blijft.

Oppassen bij het werken met zilvernitraat. Wanneer dit op de huid komt en men wast het niet direct zeer goed af zal er een zwarte verkleuring ontstaan die pas na lange tijd verdwijnt.

Bij bovenstaande testen moet men er natuurlijk wel op verdacht zijn dat de originele kleur van het mineraal de kleur van de reactieproducten beïnvloedt. Het is dan ook het beste om het onbehandelde mineraal naast het chemisch gekleurde mineraal tegen een witte achtergrond te bekijken.

Is het dolomiet of magnesiet?

Een snelle methode om het verschil tussen deze beide mineralen aan te tonen is de reactie van Feigl. Het gepoederde mineraalmonster wordt gekookt met een alkalische oplossing van difenylcarbazine. Deze kleurstof hecht zich selectief aan het magnesiumcarbonate (magnesiet). Aangezien het magnesium in dolomiet complex gebonden is, zal dolomiet niet reageren terwijl het magnesiet intensief rood gekleurd wordt.

In de volgende aflevering van dit artikel zullen we ons bezig houden met het bepalen van de meest voorkomende metalen in carbonaten.

Glazen micromortiertjes: een (half) ei van Columbus

door W.F.K. Mann

Een van de chemische determinatieproeven is de wrijftest, waarmee vastgesteld kan worden of er koper, ijzer, aluminium, mangaan of lood voorkomt in het te testen mineraal. Hierbij is het handig, een of meer micromortiertjes bij de hand te hebben. Het idee daarvoor zagen we toegepast bij Dr. R.A. Kühnel. Deze micromortiertjes zijn gemakkelijk zelf te maken. U kunt als volgt te werk gaan.

Bij de glashandel bestelt u een tiental stukjes spiegelglas van 8 mm dik op formaat van 4 x 4 cm. De kostprijs zal ongeveer f 2,50 bedragen.

Met een carborundumsteen (wetsteen) worden de scherpe kanten van de 8 lange en 4 korte ribben verwijderd. De steen wordt daartoe in een bakje met water (bijv. afwasbakje) onder de waterspiegel gezet en het glas per ribbe enkele malen (4 à 5 x is voldoende) over de steen gehaald en afgespoeld.

Een boormachine op boorstandaard (in ons geval was dit geïmproviseerd) wordt voorzien van een slijptol met bolvorm van minimaal 15 tot maximaal 30 mm diameter. Een drupwatervoorziening is noodzakelijk. U kent deze wel van mineralenslijpers. Zo niet, dan plastic fles nemen, gaatje onderin, pijpje vastlijmen, slangetje eraan en aan het eind daarvan weer een pijpje. Dat knijpt u bijna dicht. Op de slang een klem. Een originele laboratorium-slangafsluiter is daarvoor het mooiste, maar u kunt er echt zelf wel iets op vinden; probeer het eens met een wasknijper.

U regelt de watertoevoer vlak naast de slijptol; u kunt de

waterstraal richten met een stuk soepel ijzer- of koperdraad.

Het stukje glas moet u fixeren op een ondergrond. Als u geen serieproductie beoogt, gebruikt u een goed stukje multiplex en zet daarop 4 stripjes van datzelfde hout met

