

De verdere scheiding geschiedt tijdens het kweken van een kristal. Van de gewonnen stoffen worden met vers water (of, efficiënter, met een deel van de moederloog) twee afzonderlijke oplossingen gemaakt. Als we tijdens het kweken het uitgekristalliseerde materiaal verder scheiden, kristalliseert na een paar keer nog maar één stof uit elke oplossing.

15 (apthitaliet) kunnen we maken uit patentkali en soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Los ca. 125 gram (niet verdroogde) soda en 250 gram patentkali afzonderlijk op in niet te veel heet water. Giet dan de sodaoplossing geleidelijk en onder voortdurend roeren bij de patentkali. Er ontstaat een neerslag, dat we uitsiltreren en bewaren; het nog niet gefilterde deel intussen goed heet houden. Uit het afgekoelde filtraat (de vloeistof die door het filter is gelopen) kristalliseert apthitaliet, terwijl de oplossing verzadigd raakt; zonodig nog wat indampen. Bij 125 gram soda zijn in het, nog hete, filtraat de verhoudingen ongeveer $\text{Mg}:\text{K}:\text{Na} = 1:3:2$. In de formule is die 0:3:1, maar dit blijkt al prima te werken. Meer soda geeft minder Mg en meer Na en omgekeerd. De exacte verhouding krijgen we alleen door ook K_2CO_3 of KOH te gebruiken, maar dat is niet erg voordelig meer. Het neerslag is magnesiet (MgCO_3), soms ook wat (hydr)oxyde; grondstof voor de bereiding van nr. 10 en 16.

27, 29 en 30 (Cu-carbonaat). De voor de nrs. 27, 29 en 30 benodigde hoeveelheid Cu-carbonaat kan ook worden verkregen door 25 gram Cu-sulfaat (nr. 8) en 29 gram soda afzonderlijk op te lossen en daarna te mengen. Het Cu-carbonaat slaat neer en kan worden uitgefilterd. Er blijft een kleurloze oplossing van natrium-sulfaat over, die we kunnen bewaren.

Elektrolyse

Metalen als aluminium, zink en ijzer lossen redelijk snel op in zuur (nu onder waterstofontwikkeling), maar veel metalen kunnen beter eerst worden omgezet in hun hydroxyde, door elektrolyse in water met een vleugje soda (afb. 7). Gebruik een lage spanning en een zo groot mogelijke stroom. Het metaal van de anode (+) lost langzaam op, maar slaat direct weer neer als hydroxyde. Aan de kathode (-) wordt water ontleed in waterstofgas en hydroxyde(ionen). De kathode mag niet tot in het neerslag hangen, omdat er dan weer reductie tot metaal kan optreden. Af en toe dus het hydroxyde uitsiltreren; het filtraat blijft

bruikbaar voor de elektrolyse. Nu en dan wat water toevoegen, om verlies door verdamping en ontleding te compenseren. De eindproducten hebben een veel lagere dichtheid en nog veel andere bestanddelen en daardoor een tientallen malen groter volume dan de opgeloste metalen. De netto winningsnelheid is dan ook heel redelijk: voor dubbelsulfaten theoretisch 90-175 gram per ampèredag, maar in de praktijk wel minder wegens warmteontwikkeling en nevenreacties (bv. hogere oxydatie). Mooie mengzouten waren zo te winnen uit munten, magneten, staalsoorten en andere legeringen.

Afvalverwerking

Overgebleven schadelijke oplossingen en chemicaliën spoelen we natuurlijk niet zomaar door de gootsteen. Gebruik bij het overschenken van vloeistoffen een extra bak om gemors en eventuele glasbreuk op te vangen. Restanten van chemische stoffen bewaren en inleveren of, als u daarvoor over de nodige kennis beschikt, onschadelijk maken.

De zouten van de meeste metalen zijn giftig, hier met name die van zink, kobalt, chroom, nikkel, koper, zilver en lood. Maar ook die van strontium, barium, tin, molybdeen en vanadium zijn verre van gezond. Alleen verbindingen van lithium, kalium, natrium, magnesium, calcium, mangaan, ijzer en aluminium zijn niet of nauwelijks giftig te noemen. Giftige dampen komen, bij een normale werkwijze met water als oplosmiddel, niet vrij, maar soms wel bij droog verhitten of lukraak mengen van niet-verwante stoffen. Uit hete oplossingen van acetaten, formaten en enkele chloriden kunnen er dampen van azijn-, miere- resp. zoutzuur ontwijken. U ruikt wel wanneer wat ventilatie gewenst is.

Literatuur

Alders (?): Scheikunde thuis; uitg. Thieme.
Alan Holden en Phylis Singer (1961): Het wondere kristal; Elseviers natuurwetenschappelijke pocket U 105.
Handbook of Chemistry & Physics (58th edition, 1977/78); uitg. CRC-press Cleveland Ohio (elk jaar verschijnt een nieuwe editie).
E.A.J. Burke: Kristalvormen; Gea, 1985, nr. 3.

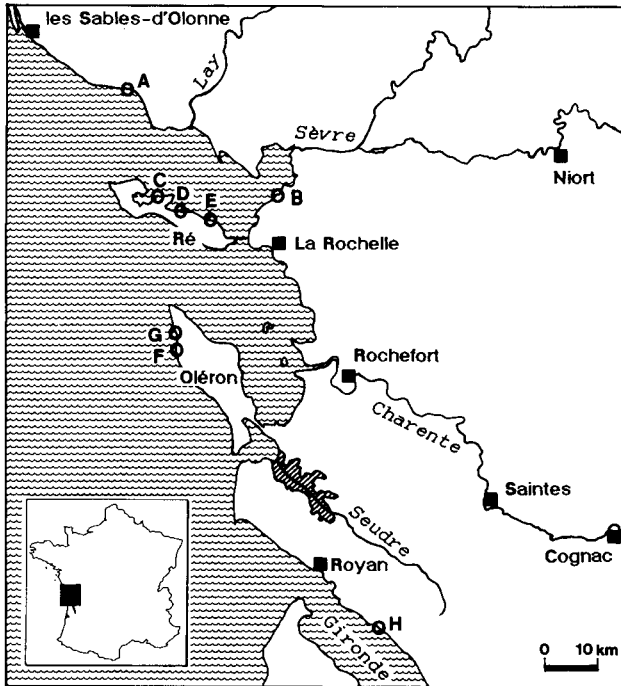
Het adres van de auteur luidt:
Hugo Perdeck, Van Slingelandtstraat 135,
9716 GM Groningen. Tel. 050-716619.

Pyriet en markasiet aan de Atlantique: *diverse vormen van zwavelijzer aan de Middenfranse kalkkusten*

door J. Stemvers-van Bommel en P. Stemvers

Stelt u zich voor: de kust van de Atlantische Oceaan in Midden-Frankrijk, in september van dit jaar. Bij eb is er een vlakte zo ver het oog reikt, met blubberige klei, waarop door de zich terugtrekkende vloed grote plakaten wier in slierten zijn achtergelaten. Na enige tijd in de zon gelegen te hebben, verspreiden ze een weinig opwekkende geur. Het prachtige nazomerweer, zonder atmosferische storingen, heeft iedere golfslag verstomd. Bij vloed is er geen naderend gebulder van golven, maar alleen een

zacht geklots van een telkens iets opschuivende waterlijn. Het klif van kalksteen, dat in tijden van zwaar weer door de golven wordt afgeslagen, wordt nu bij hoog water lang niet bereikt. De getijdzone voor het klif ligt bezaaid met afgeronde kalkstenen; hier en daar vormen flauw naar zee duikende kalklagen een abrasievlak: zij zijn de laatste weerstand van het gesteente tegen de golven, die hen tot bij de waterspiegel hebben afgeknagd. Ook hierop liggen plakaten zeewier.



Afb. 1. Kaartje van de Middenfranse Atlantische kust, met de in de tekst genoemde lokaties. Tekening: J.G. Schilthuizen.
 A = St.-Vincent bij Jard-sur-Mer; B = Pointe St.-Clément; C = kust ten NW van Loix-en-Ré; D = W van St.-Martin-en-Ré; E = La Flotte-en-Ré; F en G = Côte Sauvage, Oléron; H = Talmont.

Het oproepen van dit zeegezicht dient niet om u in een literaire stemming te brengen. Het dient om een beeld te vormen van de omstandigheden, waaronder een interessant geologisch gebeuren zich zou kunnen hebben voltrokken: het ontstaan van een van de vele verschijningsvormen van pyriet.

Jard-sur-Mer en Pointe St-Clément

Het was in de eerste helft van september, dat wij een deel van de Franse Atlantische kust bezochten, namelijk daar, waar lagen uit Jura- en Krijt-periode aan zee ontsloten zijn (departementen Vendée en Charente Maritime, afb. 1). Ammonieten zoeken, was dan ook het devies.

Bij Jard-sur-Mer en St-Vincent (afb. 1 A) bleken de door de zee geërodeerde kalkbanken, die bij eb droog vielen, tamelijk fossielrijk: behalve verscheidene soorten Jura-ammonieten vonden we o.a. een stuk gefossiliseerd hout. Een beschrijving van dit bij Frankrijks eigen bevolking zeer geliefde vakantieoord zou zeker de moeite waard zijn, maar blijft hier achterwege.

Op weg naar een tweede doel van onze reis: het eiland Ré, passeerden we een uitgestrekt moerasgebied: de Marais de Poitevin. Destijds een weinig bruikbaar gebied voor de mens, is het in de loop der eeuwen door Hollands aandoende voorzieningen als dijken, sluizen, duikers, molens, voor landbouw en veeteelt geschikt gemaakt. Interessant, maar niet erg spannend; we stelden onze picnic dan ook uit tot de eerste verhevenheid die uit de vlakte opstak: het klif bij Pointe St-Clément, ten westen van Esnandes. Deze kaap, die bestaat uit kalken van Krijt-ouderdom (afb. 1 B), geeft uitzicht op het moeras en bij eb op immense moddervlakten voor de kust. Iets voorbij de punt, aan een bij het klif doodlopend zijpad, inspecteerden we - het was gelukkig eb - de kalkwand op fossielen. Er was niets te zien, ook de witte, krijtachtige kalkstenen waarmee de strandvlakte bezaaid was, gaven niets bijzonders prijs. Wel lagen hier en daar tussen deze stenen donkere

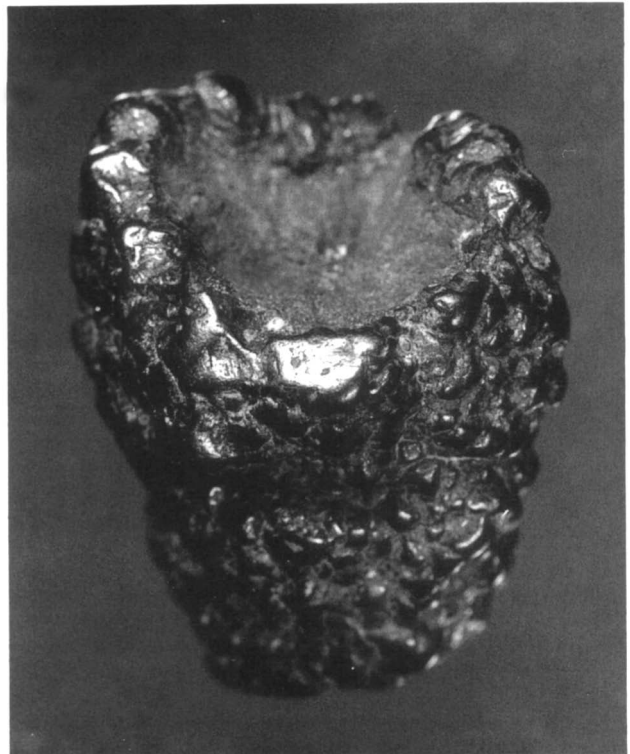
voorwerpen in allerlei vorm. Het bleken pyriet- en/of markasietconcreties te zijn, die aan het oppervlak in zwarte of bruine ijzer-oxiden waren overgegaan. Sommige waren plaatvormig, andere knolvormig, cilindervormig (afb. 2) of vertakt. Het oppervlak was ofwel glad, of bobbelig, of voorzien van kristalvlakjes; soms waren er afdrucken van fossielen te zien. Ook waren er combinaties van deze structuren: één exemplaar bestond uit een kristalgroep die aan de onderkant een schelpafdruk had. Enkele hadden rechte zijden en bleken kristallen in kubusvorm, al of niet in aggregaten, met geschubde oppervlakken, doorgroeiingen en gebogen ribben door groeianomalieën. Deze opvallende kristallen hebben een duidelijke pyrietvorm en zijn (gedeeltelijk?) in ijzeroxide omgezet. Afb. 3 A en B.

Uiteraard werden vele concreties verzameld; steeds bleken zij te liggen op plekken, waar ook zwarte modder voorkwam. Eén exemplaar, dat bij de vluchtige inspectie extra opviel, bleef onze gedachten vasthouden: een langwerpige, 7 cm lang stuk, met vijf evenwijdige, in elkaar gedraaide strengjes. Het leek een stuk kabel, met limoniet overtrokken en, hoewel wat licht, wellicht ook gepyritiseerd.

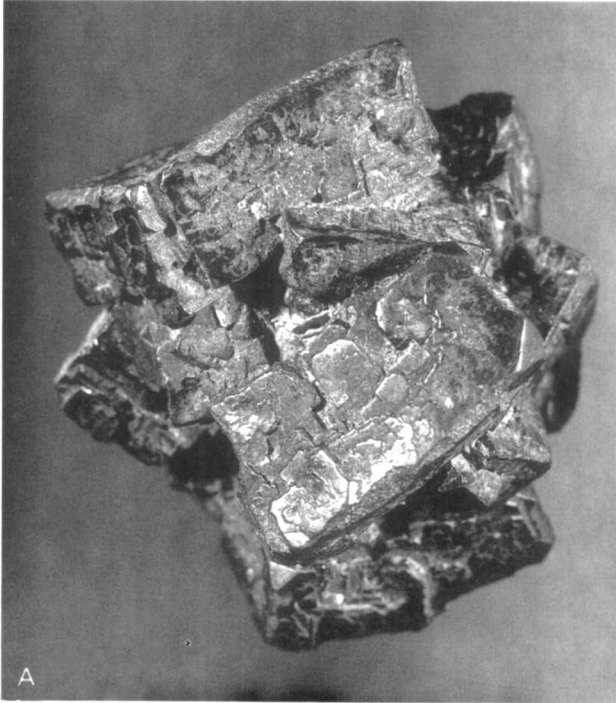
Gepyritiseerde kabel? Dus recent, en niet uit de kalksteen van, pakweg, 70 miljoen jaar oud gespoeld? Bij eerdere vondsten van pyriet/limonietconcreties, o.a. aan de voet van Cap Blanc-Nez bij Wissant, hadden we eigenlijk aangenomen dat deze uit de kalklagen van het Boven-Krijt zelf kwamen, evenals de markasietknollen in de kalken van het Boven-Krijt even over onze Oostgrens. Ze zouden uit het materiaal dat in de kalk aanwezig was zijn ontstaan, gelijktijdig (syngenetisch) met de afzetting van de kalk, of mogelijk tijdens de diagenese (inklinking).

Voor zover aan de ontsloten kalksteen van het klif beoordeeld kon worden, was de ijzerrijkdom in de Krijtlagen bij St.-Clément bepaald niet groot. Hooguit was hier en daar wat limoniet te zien. De concreties lagen ook niet onder het klif, maar onderaan de strandhelling.

Syngenetisch of naderhand bij het sedimentoppervlak ontstaan; uit het klif of van het strand; oud of jong - dat werden de vragen die ons gingen achtervolgen.



Afb. 2. Cilindervormige zwavelijzer-concretie met aan het gelimonitiseerde oppervlak afgeronde kristalvlakjes; bovenaan is het radiaalstralige oppervlak komvormig verdiept.
 Afm. 24 x 18 x 17 mm; lokatie B.



Afb. 3 A. Groep pyrietkristallen, geheel of gedeeltelijk gelimonitiseerd. De kleur is zwart. De ribben van de grote kristallen (tot 3 cm) zijn duidelijk gebogen. Afm. 55 x 50 x 38 mm; lokatie B. B. Detail van een enkelkristal, dat 22 x 22 x 18 mm meet. Duidelijk zijn kubus- en oktaëdervlakken te onderscheiden. De vlakken vertonen fraaie mozaïekstructuur (het "opwippen" van kleine vlakjes op het basisvlak). Hoogte 18 mm; lokatie B.



Ile de Ré

Het eiland Ré heeft een Jura-ondergrond, maar heeft in het binnenland weinig ontsluitingen en aan de kust, behalve kalkrichels, veel duinvorming. Bij eb zijn er aan de oostkant immense wadden. Een vergelijking met onze eigen waddeneilanden dringt zich op, maar dan in een heerlijk warm klimaat gelegen. De oesterkweek is er een van de meest opvallende bezigheden. Maar ook de "natuurlijke" oesters, die overal op de kalkstenen van het abrasievlak voorkomen, worden niet met rust gelaten. In de zomermaanden verschijnen bij eb tientallen tot honderden vakantiegangers overal op het wad om, gewapend met emmer, blik, hamer, harkje of ander gerief, de fel begeerde weekdieren te zoeken. Begin september bewogen zich tussen hen twee mensen, evenals zij gewapend met zak en hamer, die echter steeds op de "verkeerde" plaatsen zochten.

Wij vonden op Ré zeer veel pyriet/markasiet-limonietconcreties. Steeds was het milieu hetzelfde: kalksteenplaten of losse kalksteenbedekking; zwarte modder onder de kalkstenen of in richels en bij de "treden" van de getrapte kalkplaten; in de ebzone; veel wier, dat op het droge was achtergebleven; warm weer. Was een plaats die aan deze voorwaarden voldeed eenmaal gevonden, dan bleven de vondsten niet lang uit.

Zo vonden wij veel, gedeeltelijk gelimonitiseerd, ijzersulfide ten NW van Loix (afb. 1 C), tussen kalkstenen uit een Bovenjura-sisch rif, met veel brachiopoden, zeeëgelresten, koralen, bryozoen, sponzen e.a. Hier vonden we ook verse ijzerner slag in de vorm van ?ijzeroer.

Op plaats D van afb. 1, enkele kilometers ten W van St-Martin-en-Ré, waren, behalve veel concreties zoals de inmiddels bekende op zwarte modder, ook vele kleine, bijengespoelde exemplaren te zien. Zij lagen in grof zand tussen de kalkstenen. In een jampot verzamelden we alles wat op een bepaalde plek tussen de stenen lag, om er zeker van te zijn niet selectief gezocht te hebben en eventuele kleine kristallen niet over het hoofd gezien te hebben.

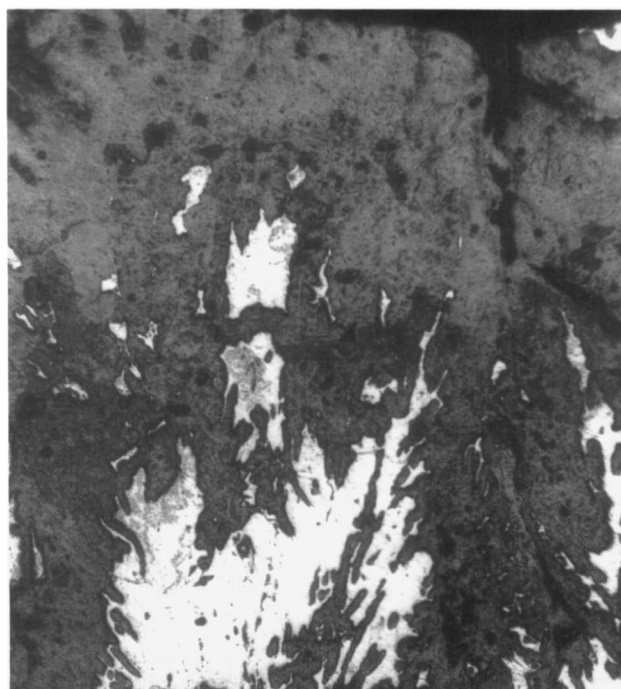
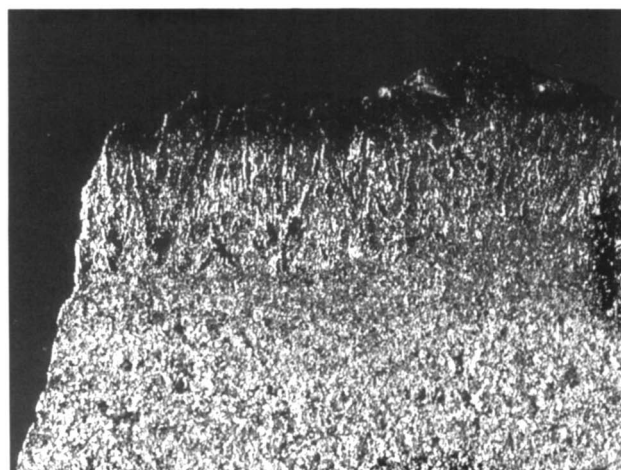
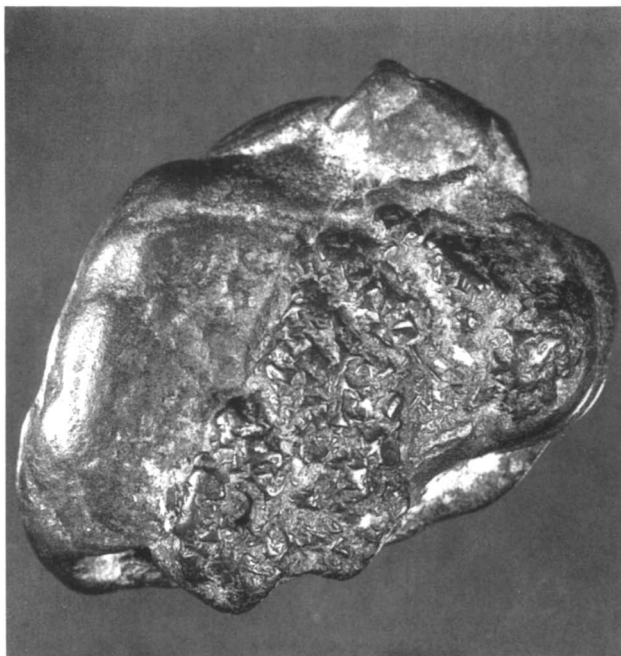
Naderhand, thuis, is het materiaal gezeefd in vier fracties. De grootste fractie, vanaf ca. 4 mm, bestaat wel voor de helft uit geoxideerd ijzersulfide. Opvallend hierin zijn gelimonitiseerde wormvormige buisjes en andere fossieltjes. De fijnere fracties zijn steeds minder rijk aan donker materiaal. Het lichtgekleurde materiaal is, zoals te verwachten, opgebouwd uit schelpresten, kwarts- en veldspaatkorrels.

De grootte van de concreties van Ile de Ré varieert, de grote zijn een centimeter of 10, vele zijn tussen de 3 en de 6 cm. De vormen lopen sterk uiteen: bolvormig, langgerekt, als takjes, plaatvormig, van onderen plat en van boven bol (groeirichting!), grillig, al naar de beschikbare ruimte. Vaak zijn ze fijnkorrelig; aan het oppervlak zijn, vooral aan de bovenkant, vaak (pseudo?)kubusvlakken te zien. Afb. 4. Op vindplaats E, ten W van La Flotte gelegen, kwamen evenals bij St.-Clément, tussen de overige concreties ook losse pyrietkristallen voor (of pseudomorfosen van limoniet naar pyriet) met goed gevormde kristalvlakken: combinaties van kubus- en oktaëdervorm. Pentagonale vlakken hebben we niet waargenomen.

Al met al kregen we steeds meer de indruk, dat de gevonden ijzersulfiden onder oppervlaktecondities op het wad waren ontstaan.

Sedimentair pyriet

Pyriet is in kleiige mariene sedimenten heel algemeen en ontstaat in een anaeroob (van zuurstoftoevoer afgesloten) milieu. Het mineraal pyriet of zwavelijzer (FeS_2) wordt via een aantal stappen gevormd. Zwavelbacteriën, die in dood organisch materiaal voorkomen, schijnen een belangrijke rol te spelen. Zij gebruiken voor hun stofwisseling sulfaat, dat als SO_4 -ionen opgelost in zeewater voorhanden is. Bij dit proces komt zwavelwaterstof (H_2S) vrij, waardoor zo'n afzetting de karakteristieke rotte-eierenlucht heeft.



Deze wordt dan ook "foul bottom" genoemd. De H_2S vormt samen met ijzerhydroxide ($Fe(OH)_2$) zwavel(mono)sulfide: FeS . De ijzerhydroxide die voor de FeS -vorming nodig is komt indirect van het vasteland en is dicht bij de kust in zee aanwezig. Het zwavelmonosulfide komt o.a. voor als waterhoudend, colloïdaal slib: hydrotroïliet ($FeS \cdot nH_2O$), die de sedimentlaag dicht bij het oppervlak een zwarte kleur geeft. Samen met zwavel gaat de hydrotroïliet over in zwavel(bi)sulfide: FeS_2 . Dit zeer bekende proces vindt in een laag onder de zwarte modder plaats, maar kan ook op het bodemoppervlak plaatsvinden.

In de literatuur, o.a. Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, kwamen we onder "Melnikovit" hierover iets tegen. Hydrotroïliet zou zich recent als colloïdaal slib, mede onder invloed van micro-organismen, afzetten op de bodem van vele meren en wadden-zeeën. Het zou snel in melnikoviet kunnen overgaan, de gelvorm van FeS_2 . (Een gel ontstaat door ontwatering of uitvloeking van een colloïdale oplossing.) Van de gelvorm melnikoviet gaat het ijzersulfide dan over in een kristallijne vorm. Deze "melnikoviet-pyrietten" hebben vaak een overmaat aan FeS aan boord en vereren meestal zeer snel, veel sneller dan grof kristallijn ijzerdisulfide.

Welke FeS_2 -vorm ontstaat: pyriet of markasiet, schijnt afhankelijk te zijn van de zuurgraad van de omgeving. De bacteriën die de FeS naar markasiet omzetten vereisen een licht zuur milieu, waardoor markasiet een algemeen ijzersulfide in zoetwaterafzettingen zou zijn, bijv. in turf en bruinkool. Pyriet kan in zowel neutrale als zwak basische oplossingen gevormd worden, zoals in kalken. Omdat naderhand pyriet naar markasiet, en markasiet naar pyriet kan overgaan, en de twee vormen ook nog eens veel op elkaar lijken, is het vaak bijzonder onduidelijk, welke van de ijzersulfiden wordt aangetroffen. Markasiet zet, aan de lucht blootgesteld, zeer snel om, sneller dan pyriet.

Als we veronderstellen, dat de gevonden gelimonitiseerde ijzer-sulfide-concreties van de Franse Atlantische Oceaankust nabij het huidige oppervlak gevormd zijn, dan moeten de milieufactoren op deze gang van zaken aangesloten hebben. De in de aanhef van dit verhaal vermelde omstandigheden, wellicht niet alle, kunnen van toepassing zijn. De aanwezige kalkstenen bevorderen mogelijk door hun iets basische zuurgraad dat het proces in de richting van pyriet verlopen is.

De bruine of zwarte ijzeroxidelaag om het geelblinkende inwendige van de vele zwavelijzer-concreties die we doorsloegen bleef een probleem. Waarom die schil van bijv. goethiet en bruine limoniet, oxidatieproducten dus, op dezelfde lokatie gevormd? Zouden na een periode van snelle pyrietvorming in reducerend milieu weer tijden van oxidatie gevolgd zijn: met golven, branding bijvoorbeeld? Dan zouden de pyrietconcreties uit vroegere "mooie zomers" kunnen dateren, de limonietschil uit andere tijden. Eigenlijk zou je nu ongelimonitiseerde pyriet moeten vinden, om de gunstige factoren van de zomer van 1990 weerspiegeld te zien. "Pyriet van vóór de branding", zogezegd.

Afb. 4 A. Plaatvormige pyriet/limoniet-concretie; afm. 47 x 32 x 15 mm. Op een bruinrijze, zo te zien structuurloze plaat zit een donkerder laag met een oppervlak van kristalvlakken. Dit type "in twee generaties" komt vrij veel voor. Lokatie B.
B. Doorsnee van plaatvormige concretie "in twee generaties", waarop de overgang van fijnkorrelige naar straalvormige structuur te zien is. Het fijnkorrelige gedeelte bestaat voornamelijk uit kwartskorrels (donker) en pyriet (licht). De laag erboven bestaat uit pyriet en goethiet. Zie afb. 4 C. Breedte 10 mm; lokatie E.
C. Detail van de straalvormige "2^e generatie" uit 4 B. De pyriet (fel oplichtend) is voor een groot deel omgezet in goethiet (zwarte limoniet). Foto van gepolijst oppervlak met erts-microscoop, vergroting 250 x.

Ile d'Oléron

De derde etappe van onze reis voerde naar het eiland Oléron. Het westen ervan ligt in het verlengde van de Gironde-monding, terwijl ook de Seudre, via een gigantisch moeras (eveneens een belangrijke oesterkweekplaats) in de nabijheid uitmondt. Het verbaasde ons dan ook niet dat, waar kalkklif met stenenstrand, wad en wier tezamen kwamen, FeS_2 /limonietconcreties bleken voor te komen (vindplaatsen F en G, afb. 1). Wel was het ietwat vervelend, dat vele concreties voorkwamen in de holten, waarmee het kalkgesteente in de ebzone vol zat. Waren ze toch syngenetisch, tegelijk met het gesteente, gevormd? Maar sommige concreties bleken los in de holte te zitten. Degene die vast zaten hadden een randje van zand, alg of ander materiaal, dat met een mes kon worden weggestoken. Was het bolletje er eenmaal uitgepeuterd, dan bleek onderin de holte toch weer zwarte modder te zitten. De holten zelf zijn mogelijk een verweringsvorm. Voor de zekerheid inspecteerden we het klif op concreties: alleen hier en daar was een ijzerboontje te zien.

De kalkbanken tussen eb- en vloedlijn doken flauw en getrapt zeewaarts. Op de breekpunten van een laag naar de volgende laag staken hier en daar platte gelimonitiseerde ijzersulfideconcreties naar voren. Syngenetisch in de kalklaag? Neen, nadat de laag een stukje was weggehakt kwam de concrete bloot te liggen: los liggend op zwarte modder.



Afb. 5. De Côte Sauvage bij La Garenne, aan de NW-kust van het eiland Oléron, bij opkomende vloed. De kust is een klifkust met aan het strand schuin aflopende kalkbanken van Jura-ouderdom. Onder de onderste van de twee "treden" aan het strand bevonden zich vele concreties en "verse" pyriet. Lokatie F.

Het werd vloed. Afb. 5. Soppend door het ondiepe water bij de opgang naar het strand bij La Garenne, aan de Côte Sauvage (vindplaats F) zagen we plotseling enkele plekken op de bodem oplichten met een geelwitte gloed. Daar lag pyriet - zonder de bruine limonietbedekking. Het voorkomen was ons bij eb niet opgevallen, juist in het water was het nu goed zichtbaar. Het zat vast aan de bodem; bij voorzichtig loshakken bleek het in een dunne zwarte laag gebed. Waren we hier recent pyriet op het spoor? Afb. 6.

Een volgende dag werd, bij eb, de kalkbank verder geïnspecteerd. Deze bleek plaatselijk voor een groot deel bedekt door oesterschelpjes van nog geen centimeter grootte, waarop op veel plaatsen blinkende pyrietkristallen zaten. Doorgezaagde stukken laten zien, dat de kalk van de oesterplaten door ijzersulfide gedeeltelijk tot geheel zijn omgezet. De kalk van de schelpjes is soms (nog?) aanwezig. Zie afb. 7. Bij een enkel stuk, waarom een dunne oxidatiehuid zat, waren de schelpen opgelost: de holten zijn overgebleven. Dit laatste feit wijst op een zuur milieu en dus op een wisseling van pH in het water.



Afb. 6. Donkergekleurde zwavelijzer/limoniet-afzetting op de kalkbank van afb. 5. Eronder: ongelimonitiseerde, blinkende afzetting van pyriet op oesterschelpjes: waarschijnlijk een jonge pyrietgeneratie. Afm. $\pm 15 \times 22$ cm.

Talmont (Gironde)

Bij een bezoek aan Talmont, een dorpje aan de Gironde (punt H, afb. 1) breidde de collectie zich nog verder uit. Er is daar een kalkklif aan een grote baai die bij eb droogvalt. Veel wier lag er, dat erg stonk; geen plek om lang te blijven (al kunnen er veel zee-egels gevonden worden, aldus G. Zuidema in het Zeeëgelnummer (Gea, 1980, nr. 3).

Toen wij het klif afdaalden werd het juist vloed. In ijtempo graaiden we naar alle stenen die donker tegen de Krijtstenen afstaken. Naderhand bleken er verscheidene pyriet/markasiet-limonietconcreties tussen te zitten.

Nog eenmaal terug naar het begin, naar vindplaats A, bij Jard-sur-Mer (Vendée). Bijna vergeten, kwam het stuk versteend hout weer in onze handen. Nadat het schoongemaakt was bleken er, vergroot onder de loep, hele banden van fel blinkend, geel materiaal op het donkere voorwerp te zitten: fijnkorrelig, niet-gelimonitiseerd ijzersulfide. Bij het nauwkeurig bekijken onder de stereomicroscoop bleken nog veel meer handstukken kleine kristalletjes van nog blinkende pyriet te dragen.

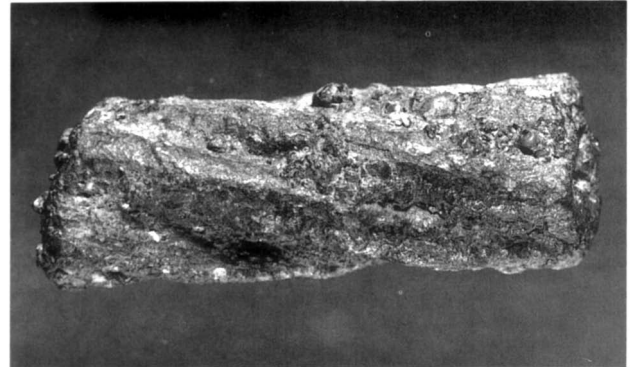
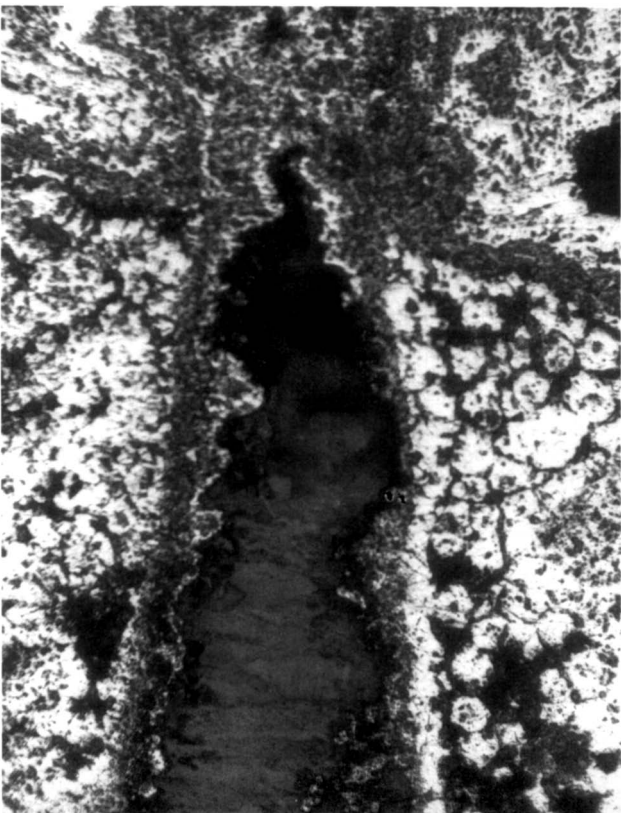
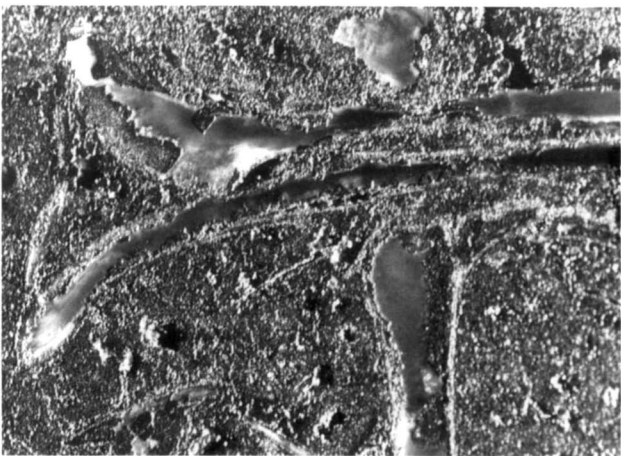
En het stukje kabel van St.-Clément, dat de aanleiding was tot onze pyriet-rage? Afb. 8. Het oorspronkelijke staal blijkt omgezet te zijn naar zwart ijzeroxide met roodbruine rand. Het is daarbij in volume toegenomen; zijn soortelijke massa is overeenkomstig verlaagd. Het stuk moest aan het onderzoek worden opgeofferd. Een zaagsnee ging precies door een bruine korrel aan het oppervlak en geelblinkend ijzersulfide werd zichtbaar. De volgende dag



Afb. 7 A. Gepolijste doorsnee van kalkbrok met oesterschelpjes, die voor een groot deel gepyritiseerd zijn; afm. 30 x 13 mm. De witte kalkschaaltjes steken buiten de rand van het brok uit. Lokatie F, als afb. 5.

B. Detail van afb. 7 A. Fijne pyriet heeft de oesterplaat grotendeels omgezet en dringt zich in de kalkschaaltjes. Breedte 5 mm.

C. Detail van afb. 7 B. Pyriet dringt de hier donkergrijze schaal van een kleine oester binnen en heeft de omgeving ervan al vervangen. Vergroting 250 x.



Afb. 8. Het stukje gelimonitiseerde kabel, 7 cm lang, van lokatie B.

Foto's en ertspreparaten: P. Stemvers.

bleek dit reeds aangeslagen. "Zeker markasiet", dachten wij, en opnieuw werd het stuk aangeslepen. Tijdens deze bewerking brokkelde de korrel af en de markasiet verdween in de smurrie. Dit betreuden wij zeer, want markasiet op een staalkabel, al is die nog zo verroest - is dat niet een mooi bewijs van de zeer recente vorming ervan?

Bekend of onbekend?

Uiteraard zijn de kristallen, de concreties en de problemen die ze oproepen aan specialisten voorgelegd. Het bleek inderdaad een interessant geval, zij het niet helemaal onbekend. De vorming van hedendaagse pyriet en markasiet is een normale zaak: verontreiniging van oppervlaktewater met fosfaten bevordert de algengroei sterk. Deze algen (wieren) verbruiken zeer veel zuurstof; de Mazurische Meren in Polen bijvoorbeeld hebben door sterke verontreiniging op een diepte van enkele meters al een zuurstofloos milieu, op de bodem ligt zeer veel ijzersulfide. Ook in lagunes en op het wad kan het recent voorkomen, voor een deel

wordt vervolgd op pag. 125

Brachiopoden, deel IV →

Op de volgende pagina begint de vierde aflevering van de serie "Brachiopoden" door Dr. C.F. Winkler Prins. Het eerste deel verscheen in het septembernummer van 1989, het tweede deel in december van dat jaar, het derde in juni 1990. Waarschijnlijk zal met het verschijnen van het juninummer van 1991 de serie compleet zijn.

Het is de bedoeling dat de afleveringen dan door de belangstellende lezer worden samengevoegd door ze uit de betreffende Gea's te nemen en te verzamelen in een daartoe beschikbaar te stellen omslag. Daarmee zal dan een voor ons taalgebied unieke monografie over de Brachiopoden zijn ontstaan. Het "Brachiopodennummer" zal naderhand ook compleet leverbaar zijn.

kennelijk als gevolg van industriële verontreiniging en ander menselijk toedoen. Wel is deze FeS_2 zeer klein van formaat en vereist een elektronenmicroscop voor het nader bekijken.

De door ons gevonden pyriet/ resp. markasiet/limoniet-concreties vallen dan ook op door hun flinke afmetingen: vooral de grote pyrietkristallen van St.-Clément trekken de aandacht. Ze zijn echter niet uniek: soortgelijke kristallen zijn in 1951 beschreven door A.B. Edwards en G. Baker in Journal of Sedimental Petrology (vol. 21, nr. 1), uit Australië, ten ZW van Melbourne. De afbeeldingen van de Australische pyrietkristallen lijken precies, zij het dat hun schaal eenderde van onze werkelijkheid is. De overige uit Australië beschreven pyrietconcreties zijn tot 10 cm groot, wat overeenkomt met de afmeting van onze grootste exemplaren.

Recent of hedendaags?

Over de groeisnelheid wordt verschillend geoordeeld. Pyrietvorming in de bodem zou, door het langzame transport van de benodigde zwavel, misschien wel eeuwen duren. De vorming op het wad zou best een kwestie van één zomer, wellicht van enkele dagen kunnen zijn. Omzetting van de aragoniet of calciet van schelpen naar ijzersulfide is echter vrijwel zeker een proces van lange adem. Ook wordt aangenomen, dat grote kristallen niet snel gegroeid zijn. De grote kristallen van St.-Clément zijn trouwens helemaal moeilijk te plaatsen.

Als het FeS_2 al aan het sedimentoppervlak is ontstaan dan is het nog niet gemakkelijk om uit te maken, hoe oud de concreties (laat staan de grote kristallen) zijn. Nu begint "Recent" volgens de geologische tijdschaal na afloop van de IJstijden, ongeveer 10.000 jaar geleden, en reikt tot het heden; dat is geologisch gezien erg kort, maar in onze context al tamelijk lang. Wij hebben

sterke vermoedens dat de gevonden ijzersulfiden van de "Atlantique" in vrij jonge recente tijden, tot het heden, zijn ontstaan, en wel op de volgende gronden:

- * de afwezigheid van concreties en kristallen van ijzersulfide in de kliffen boven de vindplaatsen;
- * de ligging van de concreties enz. op zwarte modder, wat op vorming in situ kan wijzen;
- * hun ligging hoog in de ebzone. De aanwezigheid van kliffen duidt op een stijgende zeewaterstand. Terug in de tijd was de zee verder weg.
- * de goedgevormde kristalvlakken en -ribben zouden door langdurig transport en schuren in de branding zijn verdwenen;
- * de groei van "generaties", met verschillende kristallijne structuur, na elkaar op één handstuk;
- * het (incidenteel) voorkomen van zeer kleine kristallen op jong organisch materiaal: wier, wormkoker. In dit verband zou het interessant zijn de ouderdom van de gevonden oestertjes en het hout te weten. Het stuk kabel blijft van belang.

Aan de andere kant hebben de meeste concreties en kristallen een zwart of bruin gelimonitiseerd oppervlak. Het oxidatieproces, dat naar binnen toe steeds langzamer verloopt, omdat de benodigde zuurstof steeds moeizamer doordringt, vergt tijd. Vooral veel klein materiaal is grotendeels of geheel gelimonitiseerd. In het gezeefde materiaal uit vindplaats D wordt het gehalte aan donker materiaal lager naarmate de fractie fijner wordt; deze fijnste fractie is waarschijnlijk al geheel verdwenen en mogelijk weer opgenomen in een nieuw pyritisatieproces.

Uit verder onderzoek zal moeten blijken, of de conclusies zullen moeten worden herzien of kunnen worden aangevuld met tot nog toe onopgemerkte feiten.

Met dank aan de heren E.A.J. Burke, D. Postma en G. Klaver voor commentaar en goede raad bij het "pyrietprobleem".

De systematiek van mineralen:

VI SULFATEN, CHROMATEN, MOLYBDATEN, WOLFRAMATEN

door W.R. Moorer

Over een fraaie Bariet-groep, een echte Nederlandse Celestien, het blauwer dan blauwste Linariet en het meer dan sprankelend grasgroene Brochantiet raak je niet gauw uitgepraat. Net zoals bij gipsbenen, olieboortorens, vuurwerk, de suiker in de thee en het plafond boven je hoofd hebben we het in feite over de mineraalgroep der sulfaten.

Waar zuurstof kan inwerken op zwavelgesteenten, of beter gezegd, sulfidehoudende gesteenten en mineralen, ontstaan vaak sulfaten. Dit oxidatieproces speelt zich af aan de oppervlakte van de aardkorst in wel zeer verschillende milieus.

In de loop der tijd hebben zich zoutachtige sulfaatmineralen gevormd in meren en zeeën en daar soms dikke pakketten afgezet tussen andere zouten (van de klasse der halogeniden). Op het land in woestijnachtige gebieden, alsmede door vulkanische activiteit, vormen zich sulfaten. Door verwerking van ijzer-, koper-, lood- en zinkertsafzettingen ontstaan, in de "ijzeren hoed" van die afzettingen, de overeenkomstige sulfaten. In sedimenten: kalken en zanden, vormen zich, al of niet geholpen door zwaveloxide-

rende bacteriën, de concreties en zandrozen van Gips en Bariet. Ook in de zogenaamde slakkenmineralen, die recent gevormd werden in oude mijngangen en op erts- (afval-) hopen, zijn de sulfaten ruim vertegenwoordigd. Verscheidene daarvan zijn in Gea, maart 1990, in kleur afgebeeld.

Eigenaardigheden

Het sulfaat is een groot anion en vormt stabiele kristalroosters met grote metaalionen zoals barium, strontium en lood. Ook met kleinere metaalionen worden wel stabiele kristallen verkregen, maar pas bij gelijktijdige inbouw van (kristal)water of hydroxyl, fosfaat, arsenaat, carbonaat of chloride. Over het algemeen is de hardheid van de sulfaten laag (kleiner dan 3) en de dubbelbreking van de kristallen zeer laag. Veel van de waterhoudende sulfaten zijn min of meer oplosbaar in (zoet) water en kunnen dientengevolge slechts in aride (droge) milieus bestaan. Anderzijds verliezen ze in de natuur en in verzamelingen spontaan een gedeelte van het