

Les Montmins (Massif Central, F) nader bekeken

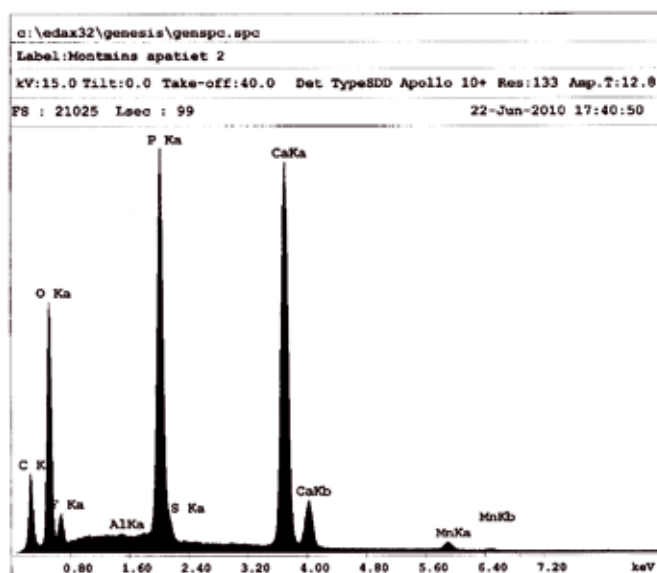
door Paul Mestrom*), Wim Lustenhouwer en Saskia Kars
*) pmestrom@home.nl; <http://members.home.nl/pmestrom>

Dit artikel is het resultaat van onderzoek met behulp van elektronenmicroscop en electronmicroprobe aan de Vrije Universiteit Amsterdam (VUA).



Afb. 1. Het 0,8 mm lila fluorapatietkristal uit het vorige Montmins-artikel met gelige plumbogummiet.

Slecht weer was er de oorzaak van dat ik in 2008 niet naar het Binndal kon gaan in de periode die ik daarvoor gereserveerd had. Zo kwam ik min of meer per ongeluk terecht in Montmins (Allier, Fr.). In mijn artikel in Gea 2009-1 beschreef ik een deel van mijn vondsten en de fascinerende mineralenrijkdom van



Afb. 2. EDS-spectrum van apatiet.

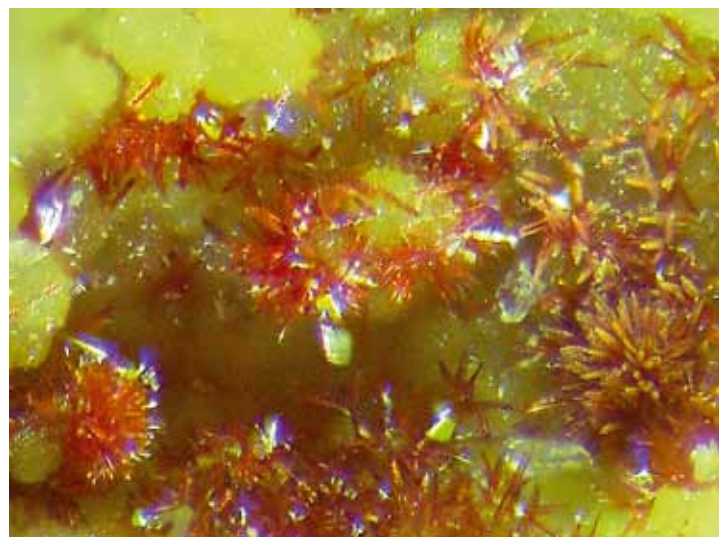
deze vindplaats. Kennelijk was ik niet de enige die gefascineerd werd door de mineralen van Montmins. Natuurlijk was er al de publicatie van een artikel in Le Règne Minéral (nr 33, mei-juni 2000), maar enige tijd later verscheen er ook een uitgebreid artikel van Dr. Uwe Kolitsch in Lapis (november 2009).

Ook mijn vriend Wim Lustenhouwer, voormalig medewerker aan de Faculteit Aard- en Levenswetenschappen, VUA, raakte geboeid toen ik hem een kleine selectie van stukken gaf. Omdat optische identificatie nogal hachelijk is, besloot hij er een aantal nader te onderzoeken. Zijn laboratoriumcollega Saskia Kars begon REM-foto's te maken en werd zo enthousiast dat ze een serie maakte die werkelijk fantastisch geworden is. De resultaten van deze onderzoeken wil ik hier presenteren.

Fluorapatiet

Bij mijn zoeken in Montmins stuitte ik op een bandje met lila-achtige kristallen. Toen ik die thuis onder de microscoop bekeek was mijn eerste reactie: apatiet. Afb.1. Aangezien ik dat in de literatuur niet kon vinden, nam ik aan dat het pyromorfiet zou moeten zijn, maar echt geloven kon ik dat niet. Dit was dan ook het eerste mineraal dat ik aan Wim Lustenhouwer ter beoordeling voorlegde. Het resultaat van het chemisch onderzoek (energie-dispersief spectrum – EDS) was duidelijk: fluorapatiet. Afb. 2.

Het opgenomen spectrum laat ook nog een klein piekje van mangaan (Mn) zien. Dit element zorgt vaak voor roze en lila-achtige tinten (denk bv. aan rhodochrosiet en rhodoniet), zodat we mogen aannemen dat de kleur van deze kristallen veroorzaakt wordt door deze kleine hoeveelheid Mn. Een spoor Mn kan soms ook verantwoordelijk zijn voor blauwe kleuren in apatiet. Overigens staat apatiet ook vermeld in het artikel van Kolitsch!

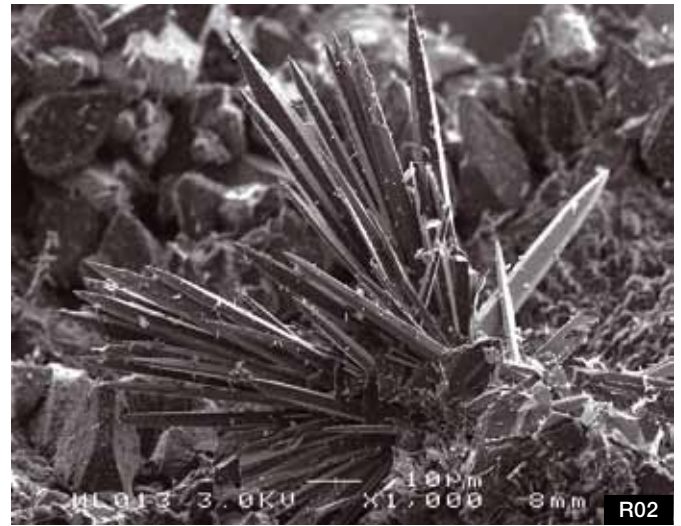
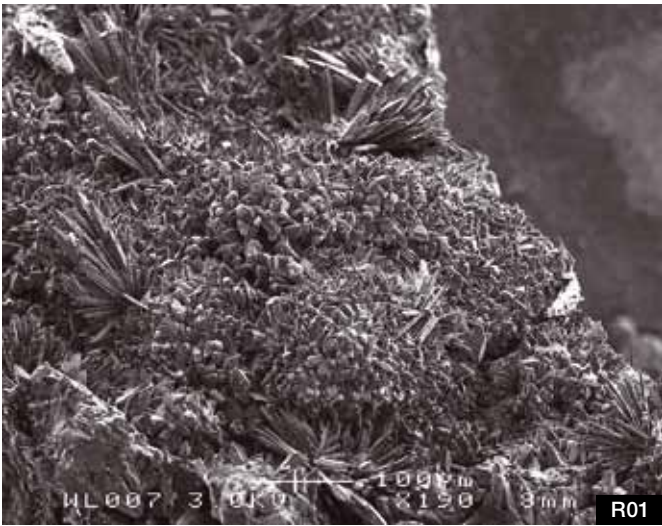


Afb. 3. Carminiet, 0,15 mm kristallen op plumbogummiet. Links heldere kristallen zonder tweede generatie, rechts kristallen bedekt met tweede generatie.

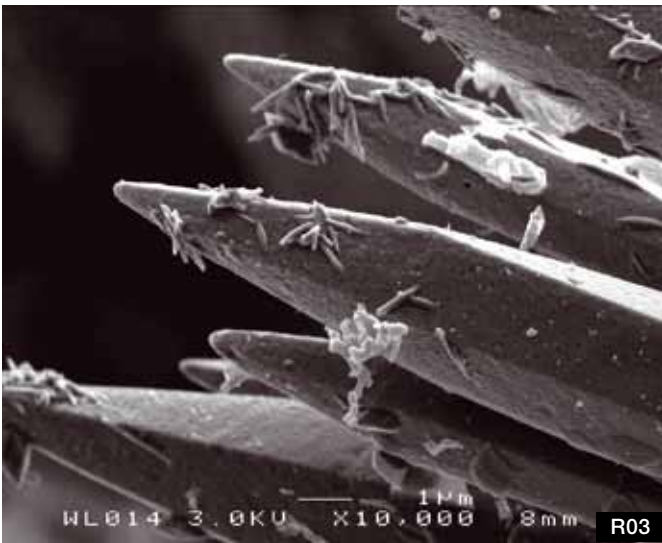
Carminiet: twee generaties

De REM-foto's die van carminiet (afb. 3) gemaakt werden, laten zien dat dit mineraal op zijn minst in twee keer ontstaan is. De plaatjes laten duidelijk kleine carminiet-kristalletjes zien op veel grotere.

REM-opnamen R 01, 02 en 03.



R 01. Carminiet op plumbogummiet, overzicht
 R 02. Carminiet-groep met tweede generatie, op plumbogummiet
 R 03. Detail carminiet met tweede generatie



R 04. Barietkristallen op bariopharmacosideriet
 R 05. Barietkristallen op bariopharmacosideriet

Strengiet: geen verrassing

Een van de onderzochte stukken was gedetermineerd als strengiet. De analyse heeft dit bevestigd.

Bariet op bariopharmacosideriet

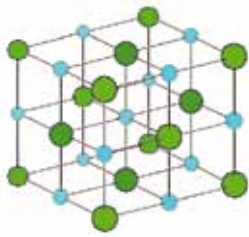
Een ander stuk bevatte bariopharmacosideriet (afb. 4). Het nadere onderzoek van dit stuk leverde een aardige verrassing op: op de bariopharmacosiderietkristallen zaten heel kleine



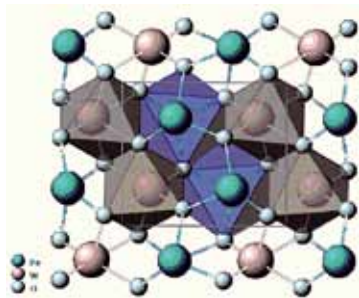
Afb. 4. Bariopharmacosideriet van Montmins, kristallen van 0,4 mm.

kristalletjes die bariet bleken te zijn. Het levert heel fraaie plaatjes op! Ook werd op deze micromount de aanwezigheid van gorceixiet en mimetiet vastgesteld.

REM-opnamen R 04 en 05.



Afb. 5. Stapeling in kristalrooster van Na- en Cl-atomen bij zout.

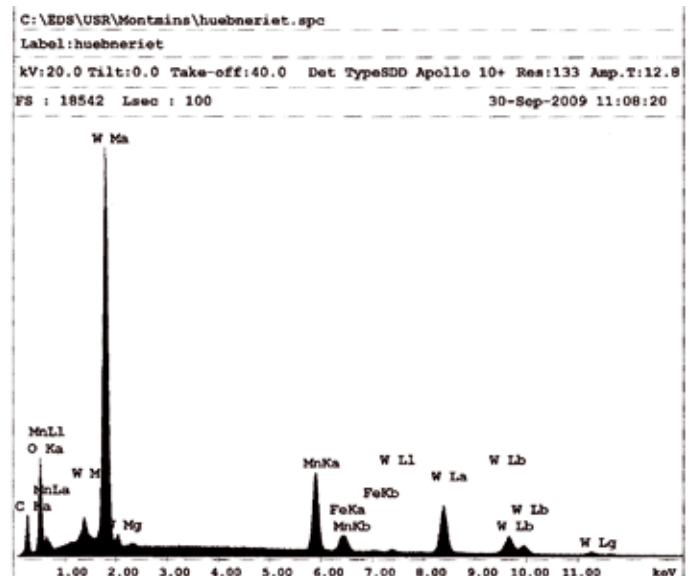


Afb. 6. De structuur van ferberiet ($FeWO_4$).

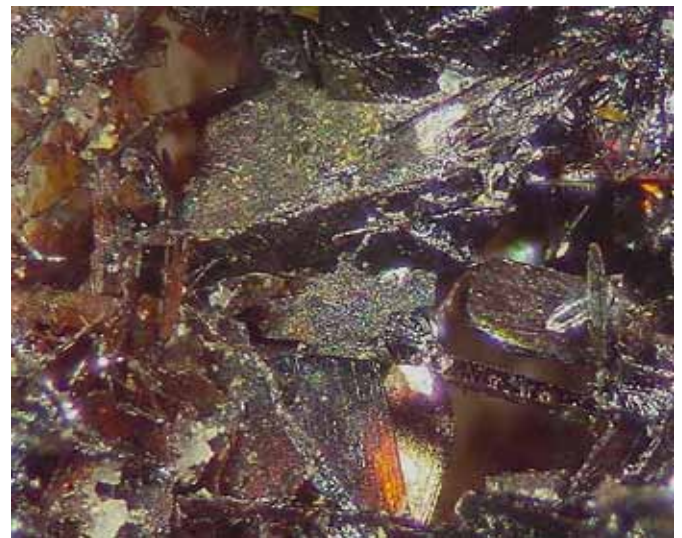
'Solid solutions': wolframiet, hübneriet of ferberiet?

Kristallijne mineralen zijn opgebouwd uit een regelmatige stapeling van de atomen waaruit ze bestaan, het rooster. Die regelmatige opbouw is de oorzaak van de fraaie vormen van de kristallen. Is de samenstelling van een mineraal eenvoudig, zoals bij voorbeeld bij zout ($NaCl$), dan is die stapeling meestal ook vrij eenvoudig. Dat is te zien in afb. 5. Bij mineralen met een complexe samenstelling is het rooster uiteraard veel ingewikkelder. Een mooi voorbeeld daarvan is te zien in afb. 6: de structuur van ferberiet.

In veel gevallen is het mogelijk in een rooster de atomen van een bepaald element te vervangen door atomen van een ander element. Ferberiet is $FeWO_4$, hübneriet is $MnWO_4$. Kijken we naar het periodiek systeem van de elementen, dan zien we daarin ijzer (Fe) en mangaan (Mn) naast elkaar staan. Het is dan ook logisch dat gelijkwaardige ijzerionen en mangaanionen vrijwel even groot zijn. Daardoor kunnen in het rooster van hübneriet de mangaanionen gemakkelijk vervangen worden door ijzerionen. Op dezelfde manier kunnen de ijzerionen in ferberiet moeiteloos door mangaanionen vervangen worden. De ferberiet en hübneriet die we in de natuur vinden bevat meestal zowel ijzer als mangaan, echter in steeds wisselende verhouding. De werkelijke kristallen bestaan niet deels uit ferberiet en deels uit hübneriet, maar zijn echte mengkristallen. Zonder het kristalsysteem te veranderen passen de atoombstanden in het rooster zich iets aan. De mate van wederzijdse vervanging van Fe en Mn is dus niet te onderscheiden aan de kristalvorm, soms verandert wel de habitus (kort geblokt bij ferberiet tot meer langprimatisch bij hübneriet). Ook de kleur kan veranderen: in dit geval van zwart opaak (Fe -rijk) naar roodbruin doorschijnend (Mn -rijk). Voor de juiste identificatie kan alleen uitvoerige analyse van de samenstelling uitsluitsel geven.



Afb. 7. EDS-spectrum van hübneriet ($MnWO_4$).



Afb. 8. Hübneriet van Montmins, beeldbreedte 2 mm.

Zolang bij ons voorbeeld het aandeel ijzer groter is dan het aandeel mangaan noemen we het mineraal ferberiet. Willen we in de chemische formule laten zien dat er mangaan in de ferberiet aanwezig is, dan noteren we $(Fe,Mn)WO_4$. Bevat hübneriet behalve mangaan ook ijzer, dan noteren we (Mn,Fe)

mineraal 1	Formule	Vervanging	Nieuwe formule	Mineraal 2
Pyromorfiet	$Pb_5[ClI(PO_4)_3]$	P → As	$Pb_5[ClI(AsO_4)_3]$	Mimetiet
Strengit	$Fe^{3+}PO_4 \cdot 2H_2O$		$Fe^{3+}AsO_4 \cdot 2H_2O$	Skorodiet
Kintoreiet	$PbFe^{3+}_3[(OH,H_2O)_6(PO_4)_2]$		$PbFe^{3+}_3[(OH,H_2O)_6(AsO_4)_2]$	Segnitiet
Kintoreiet	$PbFe^{3+}_3[(OH,H_2O)_6(PO_4)_2]$	Fe → Al	$PbAl_3[(OH)_5(PO_4)_2] \cdot H_2O$	Plumbogummiet
Dufreniet	$Ca_{0.5}Fe^{2+}Fe^{3+}_5[(OH)_3(PO_4)_2]_2 \cdot 2H_2O$	Ca → Na	$NaFe^{2+}(Fe^{3+})_5[(OH)_3(PO_4)_2]_2 \cdot 2H_2O$	Natrodufreniet
Ferberiet	$FeWO_4$	Fe → Mn	$MnWO_4$	Hübneriet
Gorceixite	$BaAl_3[(OH)_5(PO_4)_2] \cdot H_2O$	Pb → Ba	$PbAl_3[(OH)_5(PO_4)_2] \cdot H_2O$	Plumbogummiet

Lichtgele achtergrond: aangetoond in de analyses van de Vrije Universiteit.

WO₄. Omdat op basis van uiterlijke kenmerken niet te achterhalen is of we te maken hebben met ferberiet of met hübneriet wordt vaak de oude naam wolframiet gebruikt. Het is geen door de IMA erkende mineraalnaam meer, maar een groepsnaam: het gebruik van die naam is wel terecht als niet duidelijk is of het betreffende stuk meer mangaan of meer ijzer bevat. In de wereld van de mineralen komen we dit verschijnsel vaak tegen en we spreken dan van een 'vaste oplossing', meestal aangeduid met de Engelse term 'solid solution'.

Ook bij de mineralen van Montmins blijken veel 'solid solutions' voor te komen. In de tabel is een overzicht van de meest voorkomende gegeven.

Hübneriet of ferberiet

Wolframiet was de bestaansreden van Montmins. Gezien de andere mineralen die er gevonden zijn, is het logisch te verwachten dat beide mineralen voorkomen. Dr. Uwe Kolitsch vermeldt in zijn artikel in de Lapis de analyse van ferberiet. Het door Wim Lustenhouwer onderzochte stuk bevat kristallen die licht roodbruin doorschijnend zijn.

Aangezien ijzer meestal zorgt voor een vrij donkere kleur leek het waarschijnlijk dat het hier gaat om hübneriet. De analyse laat inderdaad zien dat in dit geval het gehalte aan mangaan veel groter is dan het gehalte aan ijzer. Afb. 7. Hierbij gaat het dus om hübneriet, afb. 8.

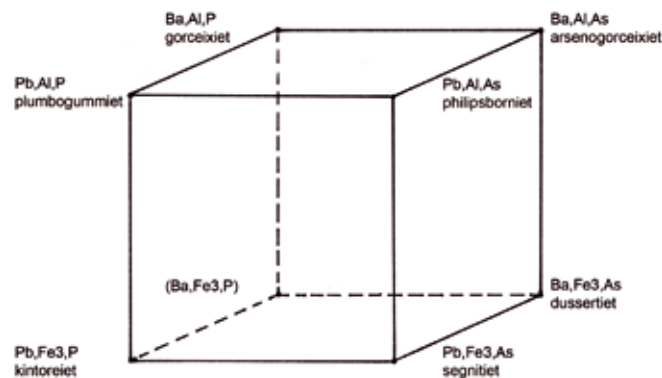
Nog een aardigheidje: het eerste stukje van de naam ferberiet lijkt te verwijzen naar het dominant aanwezige ijzer (Fe). Dat is een mooi ezelsbruggetje om te onthouden welk van de twee mineralen het ijzerrijke is. De werkelijkheid is echter anders: het mineraal is genoemd naar de Duitse mineraloog Moritz Rudolph Ferber (1805-1875).

Mineralen van de aluniet-jarosietgroep

[AB³⁺₃(XO₄)₂(OH,H₂O)₆]

Van deze grote groep trigonale mineralen zijn er zeker vier aanwezig in Montmins. In deze algemene formule is op drie structurele plaatsen vervanging van elementen mogelijk. In ons geval treden de volgende substituties op:

A= Pb, Ba
B= Fe³⁺, Al
X= P, As



Afb. 9. Grafische voorstelling van substituties bij de 'solid solutions' aluniet - jarosiet.

Kleine gehalten aan S zijn in de elementspectra door overlap met Pb-pieken niet zichtbaar; ze zijn echter verwaarloosbaar voor de benoeming van de gevonden samenstellingen. Een grafische voorstelling van de substituties in dit deel van de mineraalgroep maakt duidelijk welke samenstellingen mogelijk zijn. Afb. 9. Van de gevonden mineralen zijn de namen bij de hoekpunten



Afb. 10. Natrodufreniet, beeldbreedte 5 mm.

(=samenstelling van eindleden) vermeld. Alle mogelijke samenstellingen die aan bovenstaande formule en de opgegeven substituties voldoen, vallen binnen de kubus. Dat betekent niet dat die ook allemaal in de natuur kunnen voorkomen. Er kunnen kristalchemische of thermodynamische redenen zijn waarom bepaalde samenstellingen niet stabiel zijn bij de lokale vormingsomstandigheden of zelfs geheel onmogelijk zijn. Zo is er in deze groep geen mineraal bekend met de samenstelling van het hoekpunt links-onder-achter (Ba, Fe³⁺, P).

Met behulp van deze grafische voorstelling en de EDS-spectra kan meestal de identiteit afdoende worden vastgesteld. Alleen wanneer in een kristal ongeveer gelijke delen van twee of meer eindleden voorkomen, wordt het moeilijk. In dat geval kan alleen een volledig kwantitatieve (dure) analyse het juiste antwoord geven. Voor een uitgebreid overzicht van mineraalgroepen, onmisbare hulp bij identificatie van veel mineralen, zie: Fleischers Glossary of Mineral Species 2008: Mineral Groups.

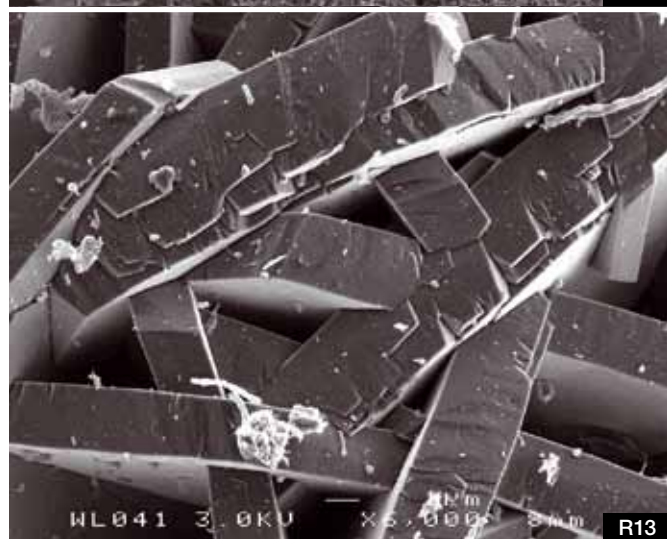
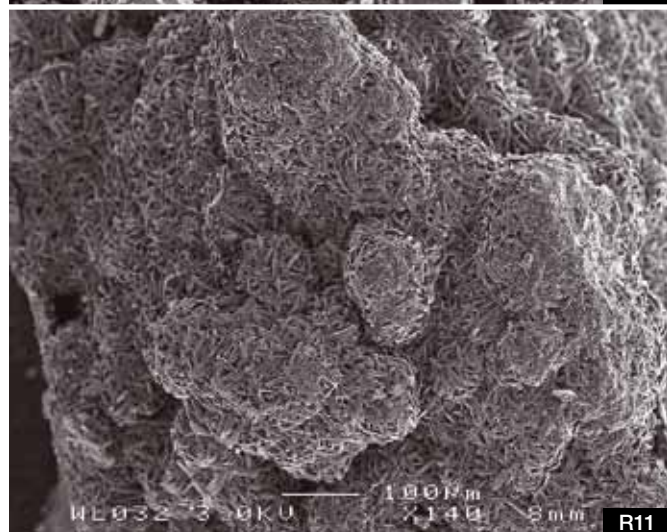
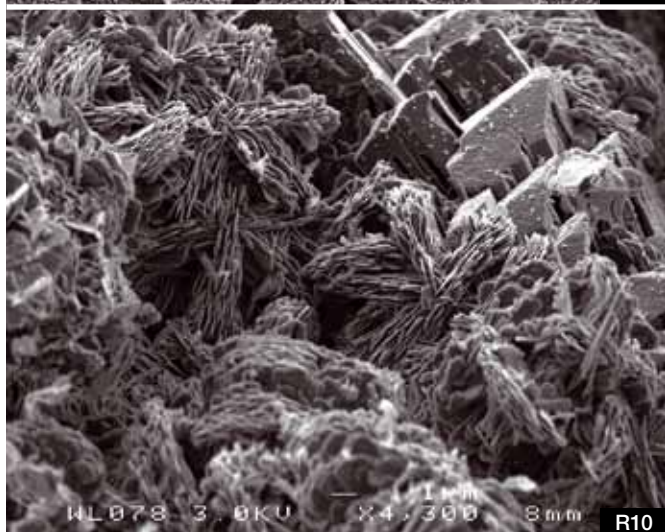
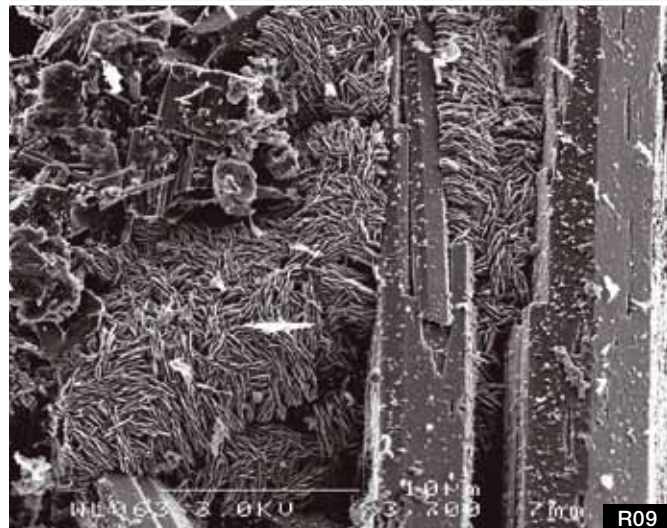
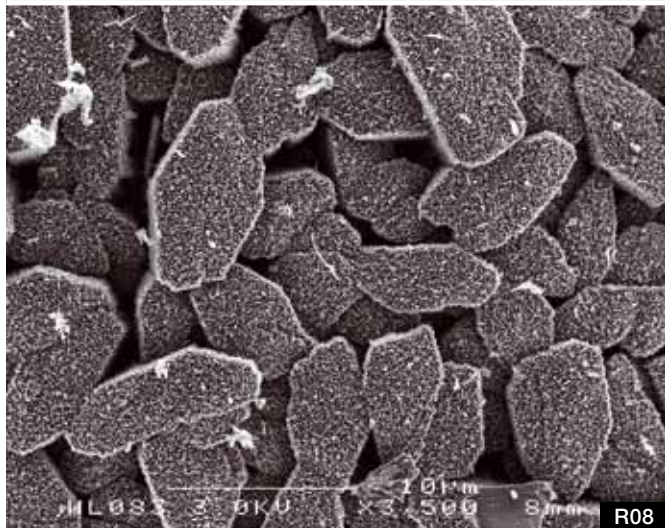
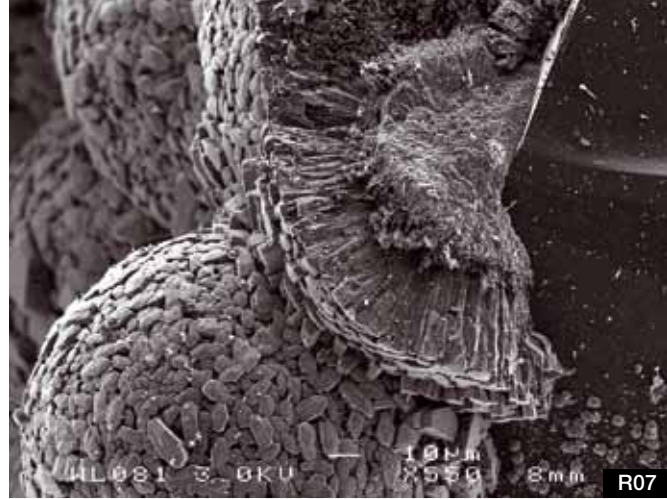
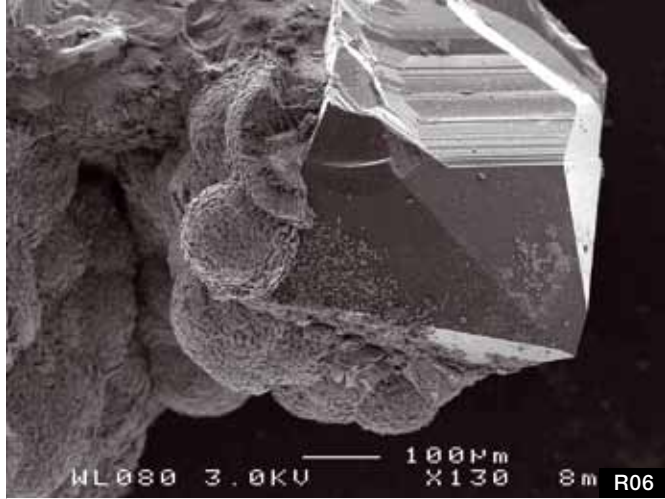
Pyromorfiet of mimetiet

Ook bij pyromorfiet en mimetiet hebben we te maken met solid solutions. Zo kan b.v. in pyromorfiet (Pb₅[Cl|(PO₄)₃]) fosfor vrij gemakkelijk vervangen worden door arseen en in mimetiet (Pb₅[Cl|(AsO₄)₃]) kan arseen vrij gemakkelijk vervangen worden door fosfor. Ook hier zijn er geen grenzen aan deze vervanging, zijn de mineralen niet op basis van uiterlijke kenmerken te onderscheiden en kan alleen uitvoerige analyse van de samenstelling uitsluitsel geven. Zolang het aandeel fosfor groter is dan het aandeel arseen noemen we het mineraal pyromorfiet. Willen we in de chemische formule laten zien dat er arseen in de pyromorfiet aanwezig is, dan noteren we Pb₅[Cl|(PO₄,AsO₄)₃]. Fosforhoudende mimetiet noteren we als Pb₅[Cl|(AsO₄,PO₄)₃]. Dit geldt ook voor de mineralen van Montmins.

Dufreniet of natrodufreniet

In de literatuur over Montmins wordt dufreniet beschreven: Ca_{0.5}Fe²⁺Fe³⁺₅[(OH)₃(PO₄)₂]₂·2H₂O Kolitsch vermeldt in zijn artikel in Lapis dufrenit/natrodufreniet met (?). Wim Lustenhouwer heeft één van mijn stukjes onderzocht. In het spectrum is duidelijk te zien dat er veel meer natrium dan calcium aanwezig is. De conclusie is dus dat het in dit geval om natrodufreniet gaat. Afb. 10. Er zijn echter ook Na-arme korrels van dufreniet aangetroffen: mogelijk zijn de kristallen zonnar doordat tijdens de groei de Na/Ca-verhouding veranderde.

REM-opnamen R 06, 07 en 08.
(zie pagina 20)





Afb. 11. Kintoreiet (geel), kristalletjes van 0,25 mm.

Overige analyses

In andere analyses die op de VU gedaan werden zijn bij natrodufreniet nog meer mineralen met zekerheid aangetoond: segniet, goethiet en **kintoreiet** (zie afb. 11 en R 09 en R 10).

REM-opnamen R 09 en 10 (kintoreiet).

Bijschriften pagina 20

R 06, Natrodufreniet, bolvormige kristalgroepen op kwarts,
 R 07, Natrodufreniet, detail van R 06,
 R 08, Natrodufreniet, topvlakken van de kristallen van R 06 en R 07.
 R 09, Kintoreiet, kleine kristallen bij (natro)dufreniet,

R 10, Kintoreiet in stervormige groepen.
 R 11, Plumbogummietkristallen,
 R 12, Plumbogummietkristallen, detail van R 11,
 R 13, Plumbogummietkristallen, detail van R 12.

Bij raspriet zijn aangetoond: segniet en **plumbogummiet**.

Zie voor een afbeelding van plumbogummiet afb. 1: het gelige mineraal naast de apatiet.

Voor REM-foto's zie R 11, R 12 en R 13.

Tot slot

Inmiddels heeft ook een aantal leden van de GEA-kring Zuidoost-Nederland Montmins bezocht en daar schitterende vondsten gedaan. Dankzij de resultaten van instrumentele analyse en de REM-foto's is er nu vergelijkingsmateriaal dat determinatie daarvan een stuk waarschijnlijker maakt. Desondanks blijft er nog heel veel te puzzelen over!

Literatuur

Aubert, G. (1969). Les coupoles granitiques de Montebbras et d'Echassières (Massif Central Français) et la genèse de leur minéralisations. BRGM.

Cuchet, S., e.a. (2000). Les minéraux du filon Sainte-Barbe, Les Montmins, Allier, (France). Le Règne Minéral, nr. 33, juni.

Kolitsch, U., e.a. (2009). Neufunde von Les Montmins, Allier, Frankreich. Lapis, 34, nr. 11, nov.

Mestrom, P., (2009). De mineralen van Les Montmins: klein maar fijn. Gea, 42, nr. 1, maart,

Lustenhouwer, W., (2008). Mineralogie en Archeometrie: uit de keuken van het elektronenmicrosonde-laboratorium. Gea, 41, nr. 4, dec.

Fleischers Glossary of Mineral Species 2008

Presentatie DVD 'Zand, een grenzeloze hobby' op de NGV-themadag Zand van 22 november 2010

Op 22 november 2010 j.l. organiseerde de NGV een themadag in het gebouw van TNO in Utrecht, met het onderwerp 'Zand'. Voorafgaande aan de lezingen presenteerde de Werkgroep Zand hun zelfgemaakte dvd: 'Zand, een grenzeloze hobby'. De eerste twee exemplaren werden overhandigd aan de voorzitter van GEA, Wilfred Moorer, en de voorzitter van de NGV, Joost Vermeë. De dvd is mede door financiële bijdragen van zowel GEA als NGV tot stand gekomen.

Op het programma stonden drie lezingen. Hans de Kruyk verzorgde de eerste, met de titel 'Zware mineralen in zand met speciale aandacht voor zilverzand en Saharazanden'. Met prachtige foto's gaf hij inzicht in het 'ontstaan' van zilverzand, de hoeveelheden Saharazand die soms over Europa neerdalen, en de ouderdom van de Nederlandse duinen. Foto's van 'zandkorrels' lieten zien dat dit in feite fossiele resten van een haaiantand zijn, met de bloedvatstructuur van een tand duidelijk zichtbaar, of een schelpdier uit het Krijt. De tweede lezing kwam van Wim Zalm en Ralf Hermann (Duitsland) en ging over een wel heel speciale toepassing van zand: in de zandloper. Wim beschreef de ontwikkeling van de zandloper vanaf 1338 tot heden, de fabricage, de gebruikte

zanden of vervangingsmaterialen. Ralf ging verder met het onderwerp 'Kanzeluhre'. Het nut en gebruik van de zandloper op de kansel werd onderbouwd met mooie dia's. Gelet op de spontane reacties bleek dat velen de lezing, toch niet echt geologisch, zeer waardeerden.

Als laatste was het woord aan Wim Westerhof van **TNO Geological Survey of The Netherlands**, met een lezing 'Praktijkgerichte beschrijving sedimentmonsters, Herkomst zand Nederlandse ondergrond, invloed sedimentaire processen op zandpakketten', met een bezoek aan de TNO-afdeling waar dagelijks gewerkt wordt met sedimentmonsters. Gedurende de gehele dag waren er tafelpresentaties van leden van beide organisaties en 'ongebonden' zandliefhebbers. Zo ontstond een mooi beeld over de hobby van het zand-verzamelen. Aan het eind van de middag was er een zandruil-evenement, waarbij de ruilzanden in rap tempo van hand tot hand gingen.

Deze dag werd georganiseerd door de NGV, in samenwerking met de Werkgroep Zand van GEA. Deze samenwerking, net als de sponsoring van de DVD, verliep uitstekend en biedt vele mogelijkheden voor de toekomst.

Jelle Talma