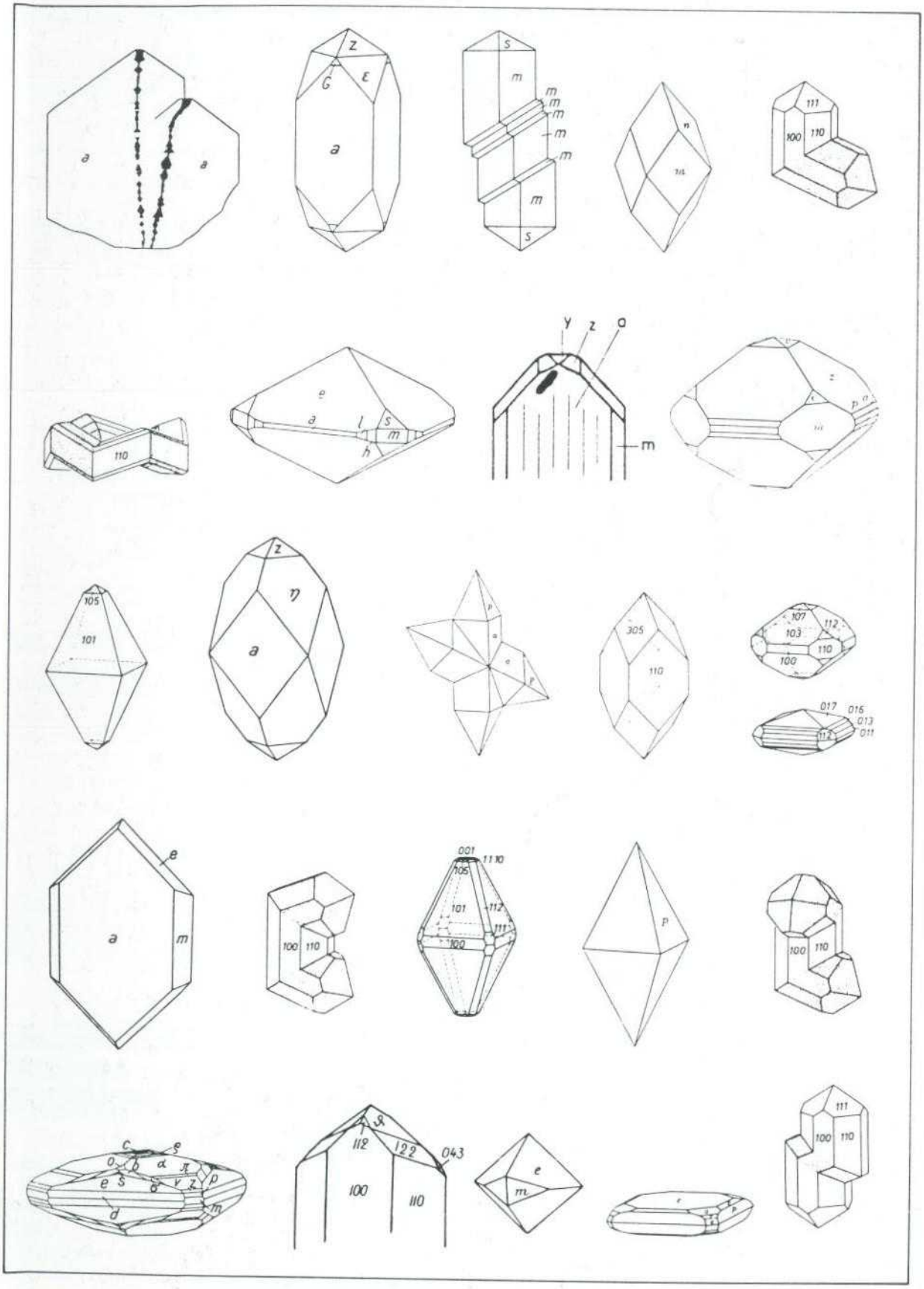
maandblad van de
mineralogische kring antwerpen vzw

# geonieuws

10 de jaargang nummer 5
mei 1985

themanummer 28 pp.: polymorfie



# MKA mineralogische kring antwerpen vzw

De Mineralogische Kring Antwerpen v.z.w. werd gesticht op 11 mei 1963. De zetel is gevestigd in de Ommeganckstraat 26 te B-2000 Antwerpen. De statuten verschenen onder nr. 9925 in de Bijlage tot het B.S. van 17 november 1977.

GEONIEUWS verschijnt maandelijks, behalve in juli en augustus. Geonieuws is wettig gedeponeerd bij de Koninklijke Bibliotheek van België onder nr. BD 33443. Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, mikrofilm of op welke wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.
Redakteur en verantwoordelijke uitgever : H. DILLEN, Doornstraat 15, B-2780 Sint-Gillis-Waas. Tel. 03/770 60 07.
Lay-out en technische realisatie : J. en C. LUYTEN-WOUTERS, Ferdinand Maesstraat 35, B-2571 Waarloos.

BETALINGEN : BELGIE : HBK-rekening 880-1909401-03 of postrekening 000-1155095-19 t.n.v. M.K.A. v.z.w., Marialei 43, B-2120 SCHOTEN.
NEDERLAND : AMRO-rekening 43.12.56.845 (giro AMRO Schoorl 2162) t.n.v. de heer P. TAMBUYSER, Bovenweg 23, NL-1871 Schoorl.

BTW-nummer : 687 082 474.

NUTTIGE ADRESSEN

DE BRUYN L., Lindenlei 152, B-2120 SCHOTEN. Tel. 03/658 69 33.
Technische realisaties, uitleendienst.
D'HANENS P., Kon. Elisabethlaan 35, B-2700 SINT-NIKLAAS. Tel. 03/777 06 64.

DILLEN H., Doornstraat 15, B-2780 SINT-GILLIS-WAAS. Tel. 03/770 60 07.
Sekretaris, redakteur Geonieuws, dokumentatiedienst.
JENSEN J., Petrus Delenstraat 3, B-2140 WESTMALLE.
Samenaankoop.
LUYTEN-WOUTERS C. en J., Ferdinand Maesstraat 35, B-2571 WAARLOOS.
Lay-out en technische realisatie Geonieuws, ontwerpen.
MICHIELS L., Bakkersdreef 41, B-2180 KALMTHOUT. Tel. 03/666 92 32
Voorzitter.
OP DE BEECK E., Invalidenlaan 11, B-2120 SCHOTEN. Tel. 03/658 54 34.
Vergaderingen RVB.
SCHUYBROECK E., Karel de Vlie straat 11, B-2030 ANTWERPEN. Tel. 03/542 40 87.
Bibliotekaris.
TAMBUYSER J., Jan Samijnlaan 37, B-2100 DEURNE. Tel. 03/325 03 93.
Identifikatiedienst.
TAMBUYSER P., Bovenweg 23, NL-1871 SCHOORL. Tel. 00/31/2209/2987.
Kursussen.
VAN BASTELAERE C., Sint-Gillisbaan 54, B-2700 SINT-NIKLAAS. Tel. 03/776 46 08.
Public relations, publiciteit.
VAN GOETHEM L., Tomneltlaan 17, B-2510 MORTSEL. Tel. 03/449 92 91.
Ondervoorzitter, jeugdafdeling.
VAN HEE P., Marialei 43, B-2120 SCHOTEN. Tel. 03/645 29 14.
Koördinator beurzen en tentoonstellingen.
VAN HEE-SCHOENMAECKERS A., Marialei 43, B-2120 SCHOTEN. Tel. 03/645 29 14.
Penningmeesteres.
VAN TICHELEN W., Van Putlei 37 bus 9, B-2018 ANTWERPEN. Tel. 03/237 58 18.
Praktikum.
VERCAMMEN A., Palmanshoevestraat 21, B-2610 WILRIJK. Tel. 03/827 32 11.
Uitstappen, exposantenadministratie Minerant.
VERVLOET E., Hendriklei 26 bus 5, B-2020 ANTWERPEN. Tel. 03/237 78 10.
Vindplaatsenkartoteek.

EEN OPLOSSING OM UW GEZINSBUDGET IN EVENWICHT TE HOUDEN...

EEN PERSOONLIJKE LENING OF FINANCIERING

LENINGEN hbk SPAARKAS

HBK-SPAARKAS nv - Sinds 1918 - Lange Lozanastraat 250 - 2000 Antwerpen

✸ Vrijdag 10 mei 1985

Maandelijkse vergadering in het lokaal van de H.B.K., Lange Lozanastraat 250-258 te 2000 Antwerpen.

19.30 h : gelegenheid tot transakties, raadplegen van de biblioteek, identifikaties, aanbod van de maand (rutielkristallen van Onganja, Namibië).

20.30 h : voordracht met dia's over

"De mineralen van Jas Roux, Hautes-Alpes, Frankrijk"

door de heer H. DILLEN

De heer H. DILLEN reisde vorig jaar naar Zuid-Frankrijk en bezocht de beroemde vindplaats Jas Roux, zowat de Franse "Lengenbach". De vindplaats ligt midden in het "Parc National des Ecrins", en alleen al het enig-mooie gletsjerlandschap dat je vanaf Jas-Roux overschouwt loont de moeite.

Meer algemeen zal ook aandacht worden geschonken aan het begrip "sulfozout".

✸ Zaterdag 11 mei 1985

Groepsuitstap naar Jemelle en Resteigne

Reisweg : vanuit Antwerpen via E10 en E40 naar Namen; de E40 autosnelweg verder volgen tot de uitrit CIERGNON. Naar Rochefort rijden, en aan het kruispunt in het centrum van Rochefort de richting Jemelle/Marche-en-Famenne volgen. Na 2 km links afslaan, en de aanduiding "Carrières Léon L'Hoist" volgen.

Samenkomst bij de weegbrug van de groeve om 8.30 h stipt. Na de middag rijden we gezamenlijk naar de groeve te Resteigne.

Voor meer informatie verwijzen we naar
Geonieuws 9(7), 144 (1984) (Jemelle)
Geonieuws 7(10), 216 (1982) (Resteigne)
Geonieuws 9(5), 90-95 (1984) (Resteigne)

---

Titelpagina

Een zoekplaatje : na het lezen van dit nummer is U waarschijnlijk in staat om zelf uit te maken welke kristaltekeningen rutiel, anataas of brookiet voorstellen.
Dit is géén wedstrijd, maar gewoon en oefening ; de juiste oplossing verschijnt in het volgend nummer van Geonieuws.

# samenaankoop

Index voor MINERALOGICAL RECORD, vol. 1-14.

200 pp., 20000 trefwoorden in 6 verschillende onderverdelingen: artikels en rubrieken, auteurs, vindplaatsen (6000 trefwoorden), mineralen (12000 trefwoorden), foto's en varia.
15 mineralogen hebben 2 jaar aan deze index gewerkt.
De cijfers spreken voor zichzelf ... de prijs ook : 20.50 US DOL + BTW bij invoer + verzending aan Uw adres.

U kan één of meerdere exemplaren bestellen door 1600 BF over te maken op bankrekening 063-0142300-36 t.n.v de heer W. Van Tichelen, Van Putlei 37 bus 9 te 2018 Antwerpen.

Indien de prijs uiteindelijk lager uitvalt krijgt U, zoals gebruikelijk, het teveel betaalde terug en omgekeerd zal een eventueel tekort U aangerekend worden.

pvba living stone
stone shop
vissersstraat 47,
8370 blankenberge.
tel. 050/41 56 28
mineralen - kant - juwelen

Mineralen ontdekken in Telemark, Zuid Noorwegen

8 dagen vanaf 16.190 bfr Bootpassage met de Larvik Line.

Verblijf in het Gautefall Hotel.

Vraag ons speciaal programma voor de Mineralogische Kring

**reizen de keyser thornton nv**
Huidevetterstraat 38
2000 ANTWERPEN Tel .: 03/234 00 33 Lic A 1126

Erratum

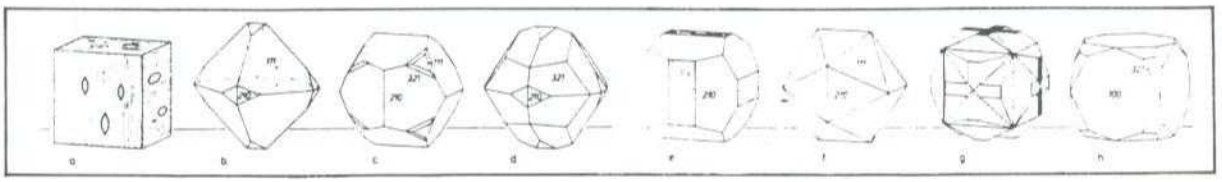
In het vorige nummer van Geonieuws 10(4) werd op p. 82 (boekennieuws) de auteur niet vermeld van de boekbespreking over BIBLIOTHECA DE RE METALLICA : W. Van Tichelen.

# polymorfie

h. dillen

Elke geroutineerde mineralenverzamelaar weet dat een chemisch produkt volgens verschillende strukturen kan uitkristalliseren dit verschijnsel noemt men POLYMORFIE.
Om het begrip te verduidelijken moeten we goed het onderscheid voor ogen houden tussen de kristal<u>vorm</u> en de kristal<u>struktuur</u>.

Een materiaal met een welbepaalde struktuur kan verschillende kristal<u>vormen</u> opleveren : de uiterlijke kristalvorm is op het eerste gezicht verschillend, maar de struktuur op atomenschaal is identiek. Als je de verschillende kristalvormen van eenzelfde mineraal zorgvuldig bekijkt, zal je opmerken dat ze wel dezelfde symmetrie-eigenschappen vertonen.



Kristalvormen en tweeling-XL van pyriet (naar RAMDOHR en STRUNZ, 1978).

Pyriet bv. kan voorkomen als kubussen, oktaëders, pentagondodekaëders, enz. (fig. 1). Die zien er wel allemaal anders uit, maar het zijn in feite verschillende uitingen van eenzelfde symmetrie in de struktuur, de kubische symmetrie.

Welke vorm ontstaat hangt af van de vormingsomstandigheden, waardoor de groeisnelheid van de verschillende vlakken relatief kan verschillen. De traagste groeirichting vormt het grootste vlak. Maar ook kombinatievormen kunnen ontstaan, zoals bv. de kuboktaëder (kombinatie van kubus met oktaëder; deze kombinatie is in elke verhouding mogelijk, dus van de zuivere kubus over diverse kuboktaëders tot de zuivere oktaëder).

Welke ook de kristal<u>vorm</u> is, het gaat in al deze gevallen om een welbepaald mineraal, nl. PYRIET.
In de kubus, oktaëder en pentagondodekaëder (èn in de kuboktaëders) zijn de atomen in het kristalrooster op een identieke manier gerangschikt.

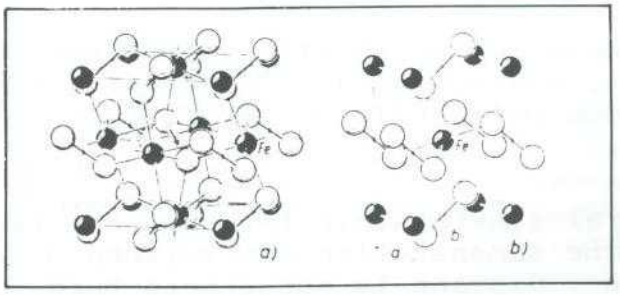



Fig. 2
De kristalstruktuur van pyriet (a) en marcasiet (b).
(naar RAMDOHR EN STRUNZ, 1978)

Nu kan $FeS_2$, want dat is de formule van pyriet, ook in een andere kristalstruktuur uitkristalliseren, nl. in het orthorhombisch stelsel. In dit geval zijn de atomen in het kristalrooster op een andere manier gerangschikt, en daarom gaat het nu om een ander mineraal, dat men MARCASIET noemt (fig. 2). Marcasiet kan op zijn beurt dan weer in verschillende kristalvormen uitkristalliseren (fig. 3).

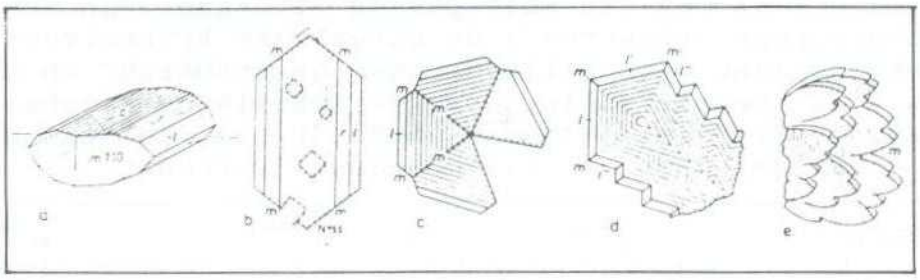


Fig. 3
Kristal- en tweelingvormen van marcasiet (naar RAMDOHR en STRUNZ, 1978).

Het verschijnsel dat één produkt volgens verschillende kristalstrukturen kan uitkristalliseren noemt men POLYMORFIE. Men zegt ook wel eens dat de verbinding in meerdere fasen of ("allotrope") modifikaties voorkomt.
Naar analogie spreekt men soms ook van dimorfie (als er twee mineralen zijn met dezelfde chemische samenstelling) en van trimorfie (drie mineralen).

Bij dit alles leggen we er de nadruk op dat het bij polymorfen niet gaat om variëteiten, maar om essentiëel verschillende mineralen. De chemische samenstelling is wel dezelfde, maar de kristalstruktuur verschilt wezenlijk, en daardoor ook de fysische eigenschappen van het mineraal.

In tabel 1 worden een aantal voorbeelden van polymorfie weergegeven. Het zijn slechts enkele van de meer dan honderd gevallen die je bv. in de "Glossary of Mineral Species - 1983" (FLEISCHER M., 1983) terugvindt. We maakten een beperkte keuze van gevallen die voor mineralenverzamelaars van belang of interessant zijn.

Het bekendste voorbeeld van polymorfie is ongetwijfeld het paar diamant-grafiet, waarvan reeds een aantal aspekten in dit tijdschrift werden belicht (o.a. TAMBUYSER P., 1985; VERBRAECK Y. 1980).

In dit geval is vooral spektakulair het feit dat twee mineralen met dezelfde chemische samenstelling ontzettend verschillende eigenschappen hebben : diamant is ontzettend hard, grafiet is het zachtste mineraal dat men kent. Diamant is (vaak) zeer helder en bijna kleurloos, grafiet is opaak en dofzwart.

TABEL 1
Enkele gevallen van polymorfie

| | |
|---|---|
| $Ag_2S$ | acantiet, argentiet |
| $Zn_2(AsO_4)(OH)$ | adamiet, paradamiet |
| $FeO(OH)$ | akaganeiet, feroxyhiet, goethiet, lepidocrociet |
| $TiO_2$ | anataas, brookiet, rutiel |
| $Al_2SiO_5$ | andalousiet, kyaniet, sillimaniet |
| $CaCO_3$ | aragoniet, calciet, vateriet |
| As | arseen, arsenolampriet |
| $As_2O_3$ | arsenoliet, claudetiet |
| $CuCl(OH)_3$ | atacamiet, paratacamiet, botallackiet |
| $AlO(OH)$ | boehmiet, diaspoor |
| C | chaoiet, diamant, grafiet, lonsdaliet |
| HgS | cinnaber, metacinnaber, hypercinnaber |
| $(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ | clinochrysotiel, antigoriet, lizardiet, orthochrysotiel, parachrysotiel |
| $Mg_2Si_2O_6$ | clinoënstatiet, enstatiet |
| $(Co,Fe,Ni)As_2$ | safflorlet, clionsaffloriet |
| $Ca_2Al_3(SiO_4)_3(OH)$ | zoisiet, clinozoisiet |
| $SiO_2$ | coesiet, cristobaliet, kwarts, tridymiet, stishoviet, keatiet (synt.) |
| $CaSiO_4$ | wollastoniet, cyclowollastoniet, parawollastoniet, wollastoniet-7T |
| $Al_2SiO_5(OH)_4$ | dickiet, halloysiet, kaoliniet, nacriet |
| $Cu_3AsS_4$ | enargiet, luzoniet |
| $CaAl_2Si_6O_{16}.5H_2O$ | epistilbiet, goosecreekiet |
| CdS | greenockiet, hawleyiet |
| $MnO(OH)$ | groutiet, manganiet, feitknechtiet |
| $Fe_2O_3$ | hematiet, maghemiet |
| $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$ | hydrotalkiet, manasseiet |
| $MgB_3O_3(OH)_5.5H_2O$ | inderiet, kurnakoviet |
| $MoS_2$ | molybdeniet, molybdeniet-3R, jordisiet |
| $NiAs_2$ | krutoviet, rammelsbergiet, pararammelsbergiet |
| $Cu_4(SO_4)(OH)_6.2H_2O$ | langiet, posnjakiet, wroewolfeiet |
| $MnFe_2(PO_4)_2.8H_2O$ | laueiet, stewartiet, strunziet |
| $PbCl(OH)$ | laurioniet, paralaurioniet |
| $Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$ | leadhilliet, susanniet |
| $NaNbO_3$ | lueshiet, natroniobiet |
| $FeS_2$ | marcasiet, pyriet |
| ZnS | sfaleriet, wurziet, matraiet |
| $Sb_2S_3$ | metastibniet, stibniet |
| $AlPO_4.2H_2O$ | varisciet, metavarisciet |
| $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ | natroliet, tetranatroliet |
| AsS | realgar, pararealgar |
| $FePO_4.2H_2O$ | fosfosideriet, strengiet |
| $Ag_3AsS_3$ | proustiet, xantoconiet |
| $Ag_3SbS_3$ | pyrargyriet, pyrostilpniet |
| $MnO_2$ | ramsdelliet, pyrolusiet |
| S | rosickyiet, zwavel |
| $Sb_2O_3$ | senarmoniet, valentiniet |
| $AgAsS_2$ | smithiet, trechmanniet |
| $PbWO_4$ | stolziet, raspiet |

Diamant is een zeer goede isolator voor de elektrische stroom, grafiet is een uitstekende geleider ... al bij al toch een wonderlijke speling van de natuur !

De oorzaak moeten we zoeken in de struktuur : diamant heeft een zeer starre struktuur, waarbij de bindingsassen steeds onderling driehoeken vormen; zo'n struktuur is bijna niet te vervormen. Grafiet is opgebouwd uit laagjes, die onderling slechts zeer zwak gebonden zijn en dus als het ware over elkaar heen kunnen schuiven; vandaar de zachtheid van grafiet (fig. 4).

Wat U waarschijnlijk niet wist is dat er naast grafiet en diamant nog twee andere kristallijne koolstofpolymorfen (ook in de natuur) voorkomen !
CHAOIET heeft een hexagonale struktuur, die echter wel van die van grafiet verschilt. Het werd gevonden in grafiethoudende gneisen in de Ries krater, Beieren (D) (RAMDOHR P., STRUNZ H., 1978).

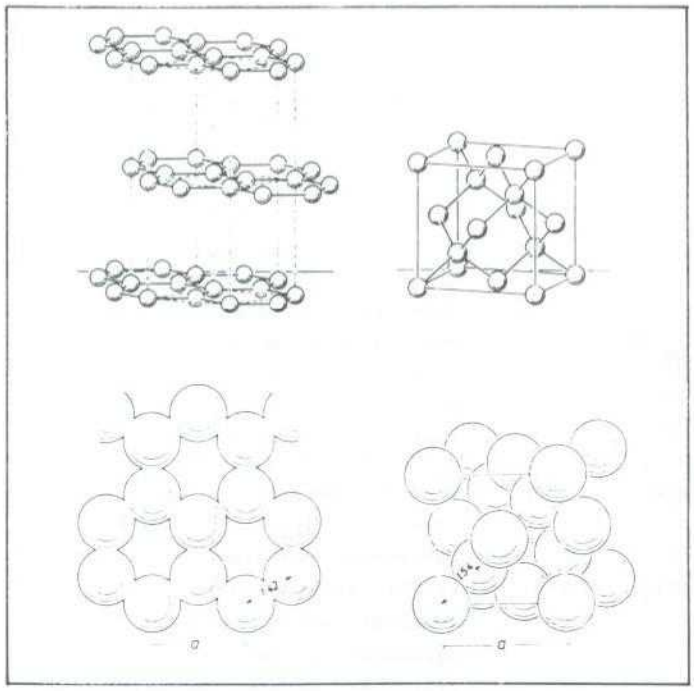


Fig. 4
Kristalstruktuur van grafiet (a) en diamant (b)
(naar RAMDOHR en STRUNZ, 1978).

LONSDALIET (ook wel DIAMANT-2H genoemd) heeft weer een andere (hexagonale) struktuur, en werd in meteorieten aangetroffen alsook in de Diablo Canyon in de Verenigde Staten.

Ook van calciumcarbonaat, $CaCO_3$ bestaan er meer polymorfen dan U wellicht dacht.
Calciet en aragoniet kent U natuurlijk, maar ook het hexagonale VATERIET is er polymorf (men zegt ook : trimorf) mee.
Onder normale druk en temperatuur is vateriet echter niet stabiel, en gaat het langzaam over in calciet.

Het struktuurverschil tussen calciet en aragoniet heeft ook indirekte chemische gevolgen : aragoniet kan bv. tot 8000 ppm Sr (strontium) in het kristalrooster opnemen (er is nl. "meer

plaats" voor het inbouwen van grotere kationen), calciet hooguit 400 ppm (DILLEN H., 1981b). Op zulke strukturele verschillen is trouwens de cobaltnitraat- resp. kopernitraat-test voor het onderscheiden van calciet van aragoniet gebaseerd (DILLEN H., 1981a).

SFALERIET en WURZIET zijn beide zinksulfide, ZnS. Voor goedgevormde kristallen is er in principe geen probleem om ze te onderscheiden : sfaleriet heeft een kubische symmetrie, wurziet een hexagonale (fig. 5).

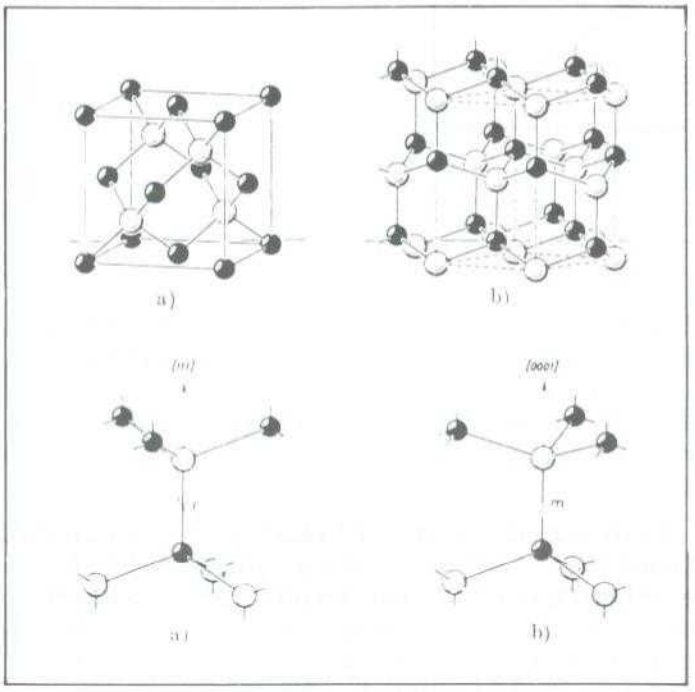



Fig. 5
Kristalstruktuur van sfaleriet (a) en wurziet (b).
(naar RAMDOHR en STRUNZ, 1978).

Wurziet is bij normale temperatuur en druk de minst stabiele polymorf : het kan gemakkelijk in sfaleriet worden omgezet. En dit brengt ons bij een probleem dat zich een paar jaar geleden voordeed (DILLEN H., 1978). Wanneer men goedgevormde kristallen van wurziet gevonden heeft, en de chemische analyse levert als formule ZnS op, dan heeft men de neiging niet verder te zoeken, want "het klopt".

Dat men zelfs in het geval van goed ontwikkelde kristallen op zijn hoede moet zijn bleek toen H.A. STALDER (C. SEGELER, 1978) nauwkeurig enkele "wurziet-XX", afkomstig van de Thomaston Dam, Connecticut, U.S.A., onderzocht. X-straaldiffraktiepatronen wezen op sfaleriet; het ging dus om een pseudomorfose van sfaleriet na wurziet... een verraderlijk geval dus voor een identifikatie !

De uitwendige kenmerken wezen dus op wurziet (en dit was konsistent met de chemische analyse), maar de inwendige struktuur was die van sfaleriet.

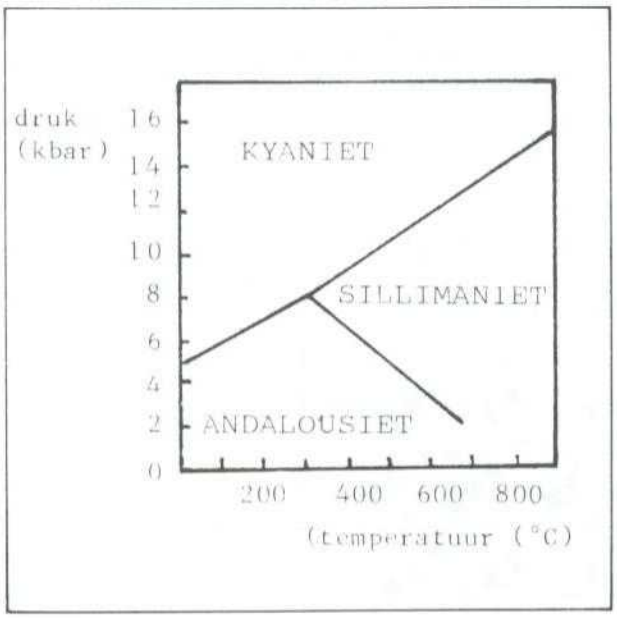



Fig. 6
Stabiliteitsgebieden van $Al_2SiO_5$-polymorfen.

Zelfs in "Encyclopedia of minerals" (ROBERTS et al., 1974), staat een prachtige foto van bedoelde kristallen als schoolvoorbeeld van ... wurziet !
Wist U overigens dat er nog een derde polymorf bestaat van ZnS, nl. matraiet ?

Ook van $Al_2SiO_5$ zijn er drie modifikaties : SILLIMANIET, KYANIET en ANDALOUSIET. Men kan vrij gemakkelijk voorspellen welk van de drie mineralen onder bepaalde omstandigheden zal uitkristalliseren. Je kan dat zelf nagaan met behulp van fig. 6 waarin voor wat temperatuur en druk betreft, het gebied wordt aangegeven waar sillimaniet, kyaniet resp. andalousiet stabiel zijn.

Het rekord-aantal polymorfen bestaat voor zover mij bekend voor $SiO_2$. De belangrijkste zijn

- $\alpha$-kwarts
- coesiet
- cristobaliet
- tridymiet
- stishoviet

De situatie voor $SiO_2$ is echter nog veel ingewikkelder dan dat : bij tridymiet bv. onderscheiden we daarenboven nog een orthorhombisch polymorf (stabiel bij lage temperatuur) en een hexagonaal (stabiel bij hoge temperatuur).
In fig. 7 vindt men een vereenvoudigd druk-temperatuur-diagramma voor $SiO_2$-polymorfen (FRONDEL C., 1962).

Nog een zeer interessant geval van polymorfie is het trio ANATAAS-BROOKIET-RUTIEL, dat bij wijze van voorbeeld in een afzonderlijk artikel uitgebreid aan bod zal komen.

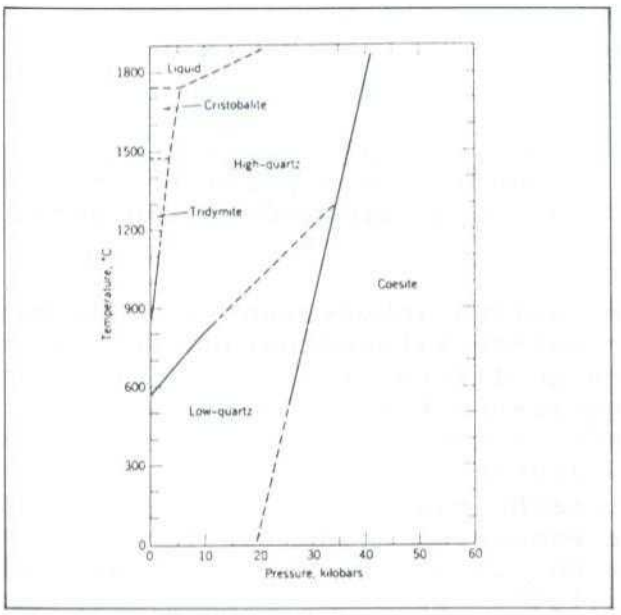



Fig. 7
Druk-temperatuur diagramma voor de belangrijkste $SiO_2$-polymorfen (naar FRONDEL, 1962).

BIBLIOGRAFIE

DILLEN H. (1978), "Een merkwaardige pseudomorfose : sfaleriet na wurziet", Geonieuws 3(8), 103.

DILLEN H. (1981a), "Het identificeren van enkele carbonaten", Geonieuws 6(2), 15-18.

DILLEN H. (1981b), "Merehead Quarry", Geonieuws 6(5), 82-95.

FLEISCHER M. (1983), "Glossary of mineral species", The Mineralogical Record Inc., Tucson, USA.

FRONDEL C. (1962), "Dana's system of mineralogy, vol. III : silica minerals", J.Wiley & Sons Inc., New York, USA

RAMDOHR P., STRUNZ H. (1978), "Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie", F. Enke Verlag, Stuttgart.

ROBERTS et al. (1974), "Encyclopedia of minerals", Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA, fotopagina's p. 127.

SEGELER C. (1978), private mededeling.

TAMBUYSER P. (1984), "Grafiet", Geonieuws 10(1), 7-10.

VERBRAECK Y. (1980), "Diamant", Geonieuws 5(7), 142-160.

Stone Shop

Mineralen
Edelstenen
Ruwe Diamant
Juwelen

APPELMANSSTRAAT 25
EMPIRE SHOPPING CENTER
WINKEL 36 - 2000 ANTWERPEN
TEL. 031/34.27.94

# anataas, brookiet, rutiel

h. dillen

Een type-voorbeeld van polymorfie

Het trio anataas-brookiet-rutiel behoort alleszins tot de best bestudeerde gevallen van polymorfie. De formule is voor de drie mineralen erg eenvoudig : $TiO_2$.

Naast de drie genoemde modifikaties bestaat er nog een vierde, die men $TiO_2$-II noemt. Vermits deze polymorf (nog) niet in de natuur werd gevonden zullen we er verder geen aandacht aan besteden.

Titaandioxide is niet alleen interessant voor de mineraloog. Ganse industrieën verwerken titaandioxide; het is een zeer belangrijke grondstof in diverse takken van de chemische nijverheid. De belangrijkste toepassing vindt men ongetwijfeld in de pigmentindustrie. Verder worden $TiO_2$-polymorfen gebruikt in aanstrijkstoffen, drukinkten, allerlei kunststoffen (om de mechanische en elektrische eigenschappen te verbeteren), rubbers, syntetische vezels, linoleum, glas, email, keramische materialen, witte beton, bitumen, vet, olie, was, schoenenverzorgingsmiddelen, levensmiddelen, papier, kosmetika, farmaceutika, enz.

Bijna alles wat je aanraakt heeft dus op één of andere wijze iets met $TiO_2$ te maken. Vermits o.a. de optische, diëlektrische en mechanische eigenschappen afhangen van o.m. de kristalstruktuur waarin het $TiO_2$ voorkomt, is het voor de industrie van het grootste belang te weten als welke polymorf het $TiO_2$ in hun grondstof voorkomt, zoveel mogelijk te weten over de eigenschappen van elke polymorf, en zorgvuldig kennis op te bouwen over de fasenovergangen tussen de polymorfen, die spontaan of gewild kunnen optreden.

De belangrijkste fysikochemische eigenschappen worden weergegeven in tabel I.
Voor mineralen met een identieke chemische samenstelling zien de vermelde kenmerken er toch vrij verschillend uit. Dat kan natuurlijk alleen maar verklaard worden door het feit dat de Ti- en O-atomen die in de drie mineralen volgens de formule $TiO_2$ voorkomen, op een andere wijze gerangschikt zijn in de struktuur.

We zullen de struktuur van anataas, brookiet en rutiel nu even in detail bekijken. Het is niet zo moeilijk als het op het eerste gezicht lijkt !

In de drie strukturen is elk Ti-atoom omgeven door 6 zuurstofatomen; het koördinatiegetal is dus steeds 6.
De baziseenheid van de struktuur is dus zowel bij anataas, brookiet als rutiel een oktaëder, met een Ti-atoom in het centrum (✪) en op elk van de zes hoekpunten een zuurstofatoom (●) (fig. 1).

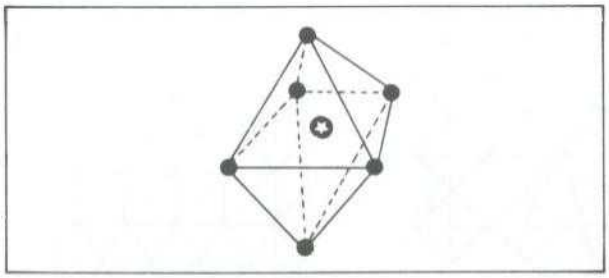


Fig. 1
De baziseenheid van $TiO_2$ : zuurstofoktaëder met een titaanatoom in het centrum.
✪ : Ti ; ● : O.

Maar uit de formule, $TiO_2$, blijkt dat er maar 2 keer zo veel zuurstofatomen dan titaanatomen aanwezig zijn.
Bijgevolg moeten in de drie gevallen de zuurstofoktaëders zo geschikt zijn, dat elk zuurstofatoom tot 3 zulke oktaëders behoort.

De struktuur van anataas, brookiet en rutiel verschilt van elkaar door de manier waarop die oktaëders gerangschikt zijn.

De ruimtelijke struktuur van rutiel is opgebouwd uit rijen oktaëders, die steeds een ribbe gemeen hebben (fig. 2). De rijen liggen zo langs elkaar, dat de vrije toppen steeds gemeenschappelijk zijn met één hoekpunt van een gemeenschappelijke ribbe. M.a.w. de rijen liggen naast elkaar met de vrije toppen afwisselend vertikaal en horizontaal gericht.

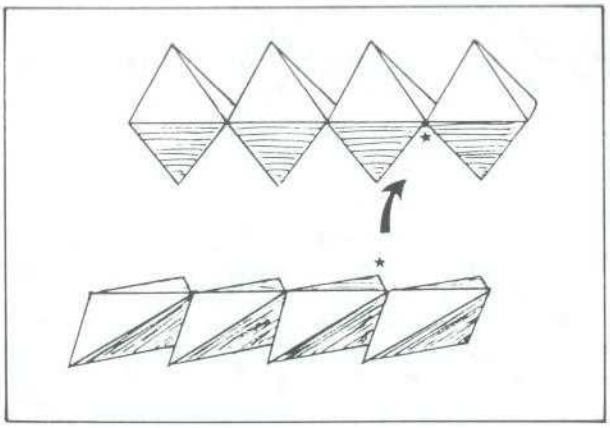


Fig. 2
Aaneenschakeling van rijen oktaëders in rutiel.

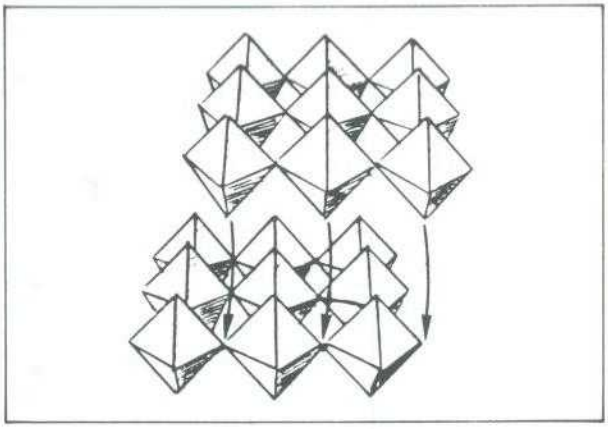


Fig. 3
Aaneenschakeling van lagen oktaëders in anataas.

Anataas daarentegen bevat lagen (fig. 3), waarin de overstaande hoekpunten van de oktaëders gemeenschappelijk zijn. De volgende laag is zo geplaatst, dat steeds een vrije top gemeen wordt met een gedeeld hoekpunt.

Vermits in brookiet de oktaëders steeds 3 ribben gemeen hebben, kan men zich al voorstellen dat de struktuur veel ingewikkelder is dan die van anataas en rutiel, omdat die gemeenschappelijke ribben niet symmetrisch over de oktaëder kunnen worden verdeeld

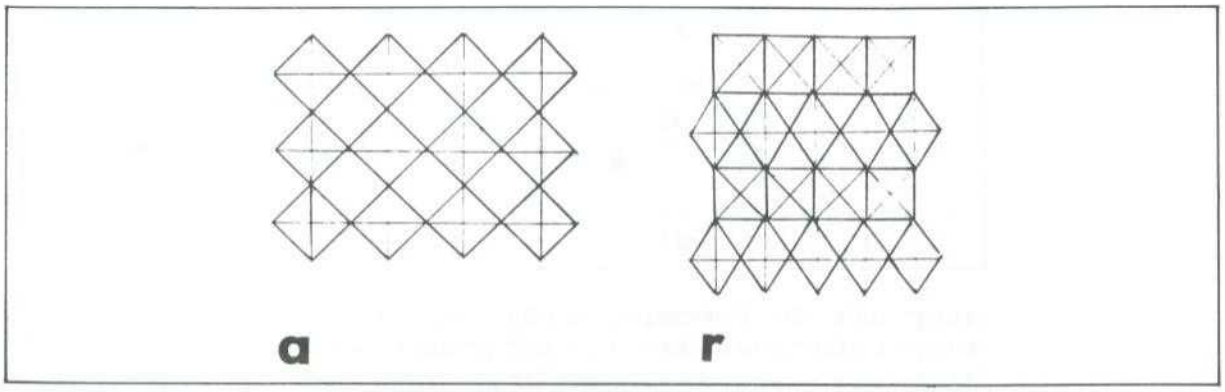



Fig. 4
Ordening van de zuurstof-oktaëders
in anataas (A) en rutiel (R)

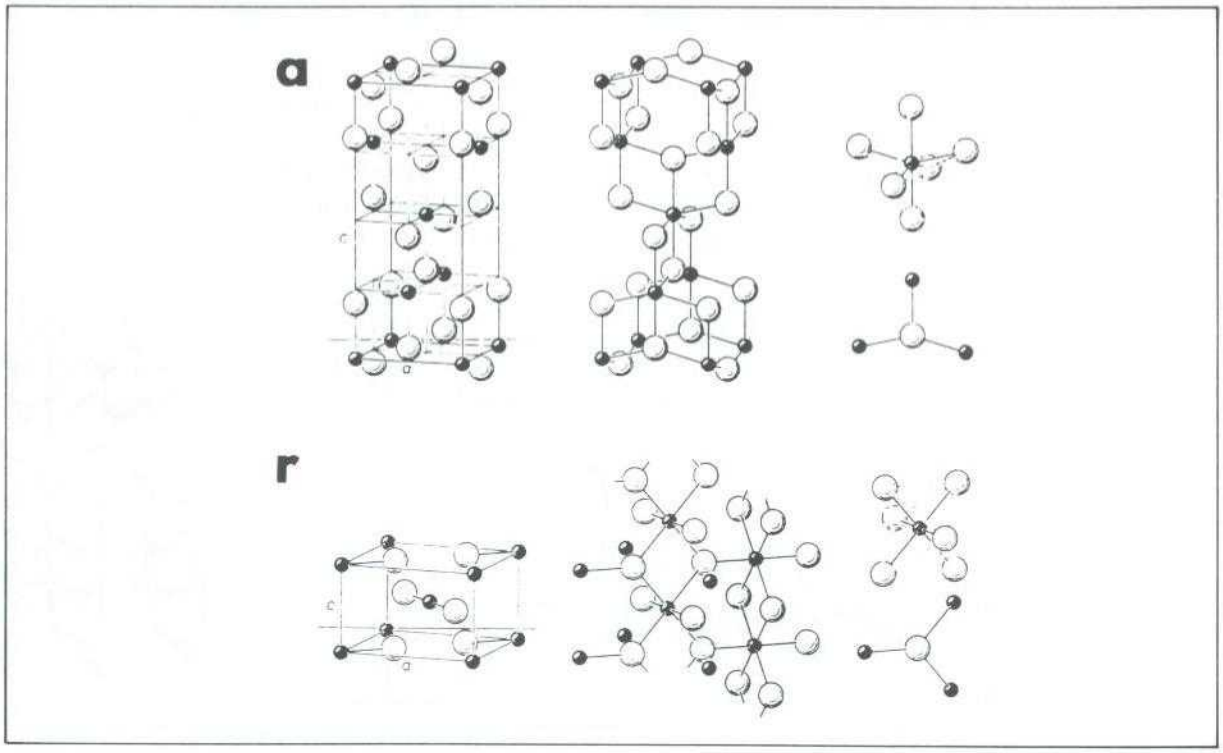



Fig. 5
Kristalstruktuur van anataas (A)
en rutiel (R)

De struktuur is dan ook niet uit rechte ketens of lagen opgebouwd, maar uit vertakte zig-zag-ketens (WEYL, 1959). (fig. 7).

Het belangrijkste strukturele verschil tussen de 3 kristalroosters is dus de onderlinge schikking van de zuurstofoktaëders. Maar dat is niet het enige onderscheid.
De zuurstofoktaëders zijn namelijk niet volkomen regelmatig, maar enigszins vervormd. De gemeenschappelijke ribben zijn bv.

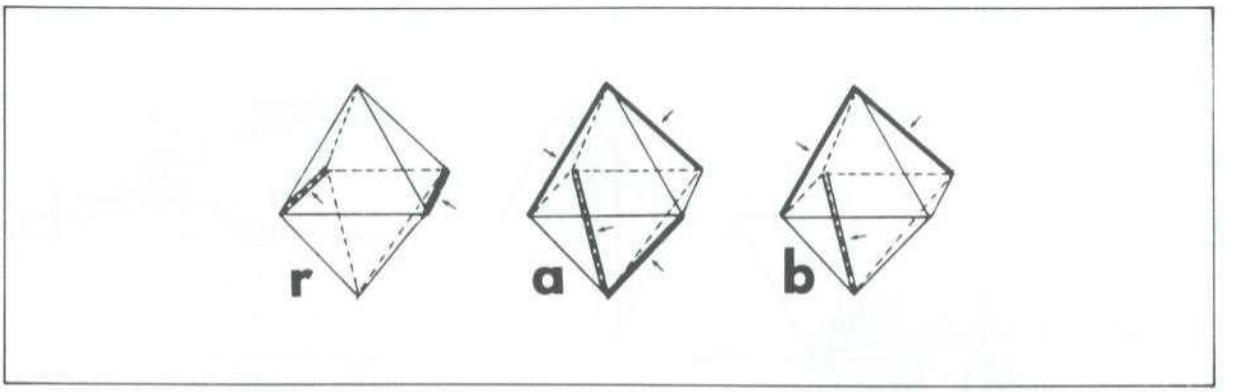



Fig. 6
Gemeenschappelijke ribben (aangeduid door de pijltjes) in de struktuur van rutiel (R), anataas (A) en brookiet (B)

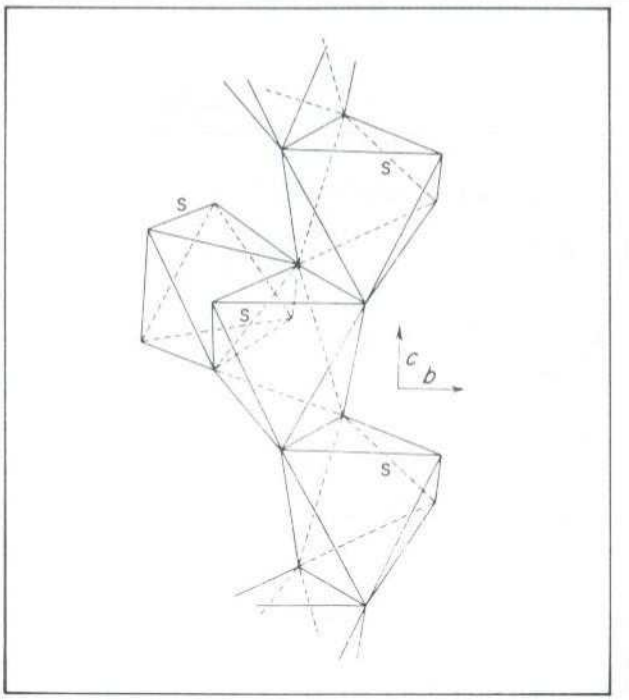



Fig. 7
Ordening van zuurstof-oktaëders in brookiet.

iets korter dan de andere. Daarenboven ligt in brookiet, door de lagere symmetrie, het titaanatoom niet precies in het midden van de zuurstofoktaëder, in rutiel en anataas wèl.

Nu we een goed inzicht hebben in de struktuur van onze drie polymorfen kunnen we een heleboel kenmerken verklaren waarin anataas, brookiet en rutiel van elkaar verschillen.
Intuitief voel je bijvoorbeeld aan dat een struktuur, die uit rijen of ketens bestaat, die tegen elkaar aanliggen, gemakkelijk aanleiding zal geven tot prismatische kristallen met voorkeursplijtvlakken evenwijdig aan de prismavlakken. Dit is inderdaad voor rutiel het geval.

De dichtere stapeling van de zuurstofoktaëders in rutiel verklaart anderzijds de hogere dichtheid en brekingsindeks van rutiel t.o.v. brookiet resp. anataas.
Verder vertaalt de struktuur zich uiteraard op expliciete wijze in de uitwendig waarneembare kristalvorm.

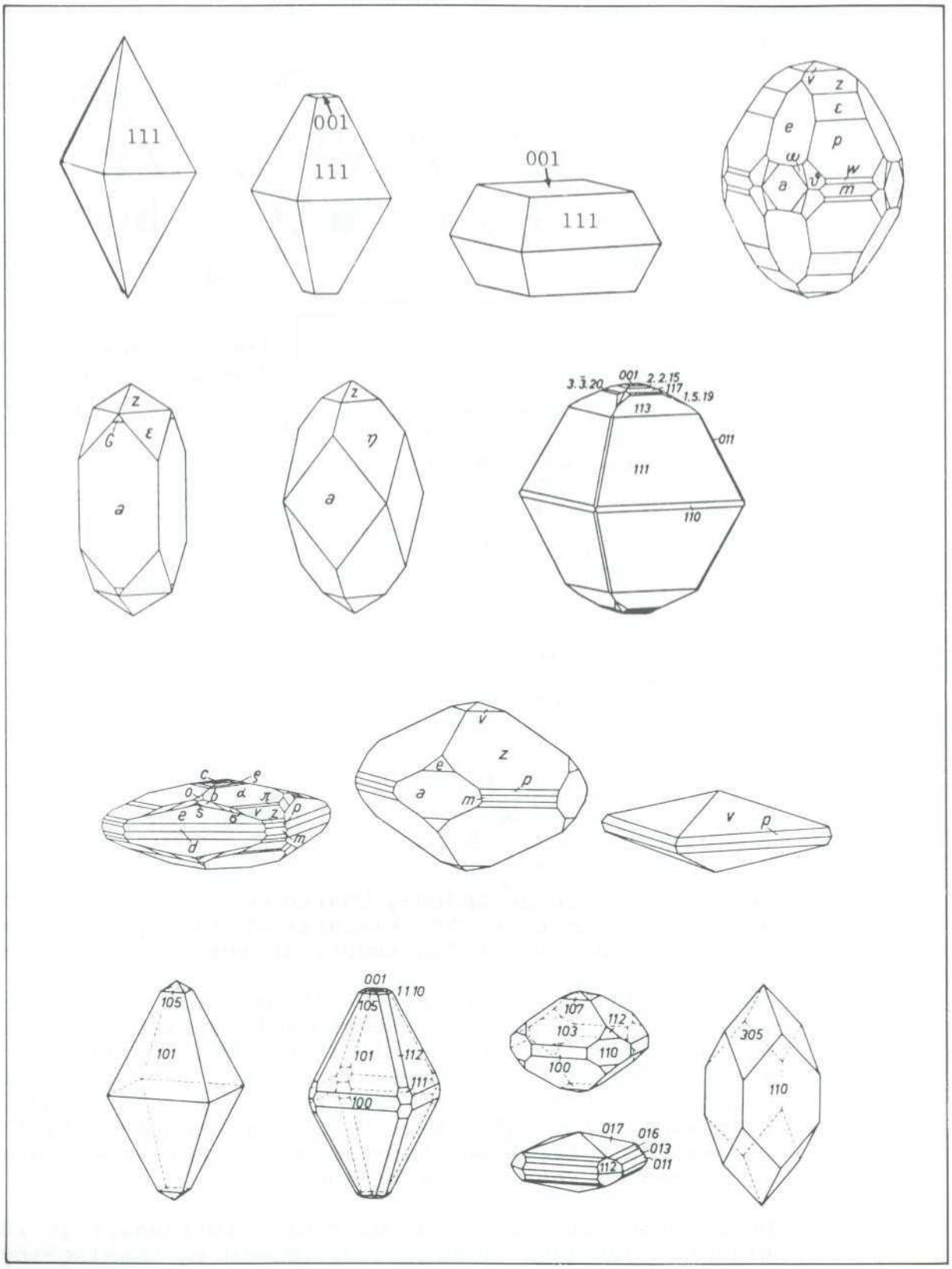



Fig. 8
Kristalvormen van anataas

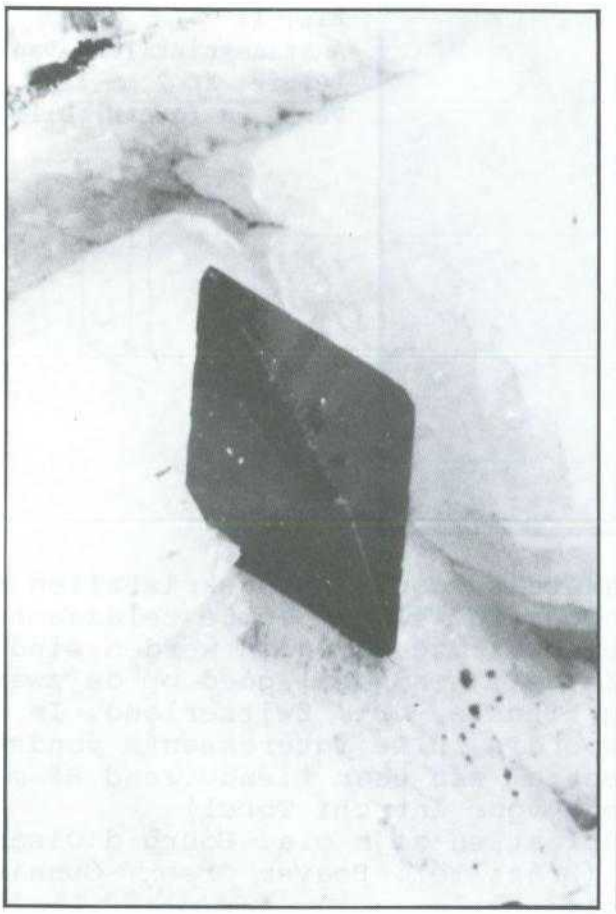


Fig. 9
Anataaskristal van Val Cavrein, Graubunden, Zwitserland. XL 3 mm. Verz. en foto H. Dillen

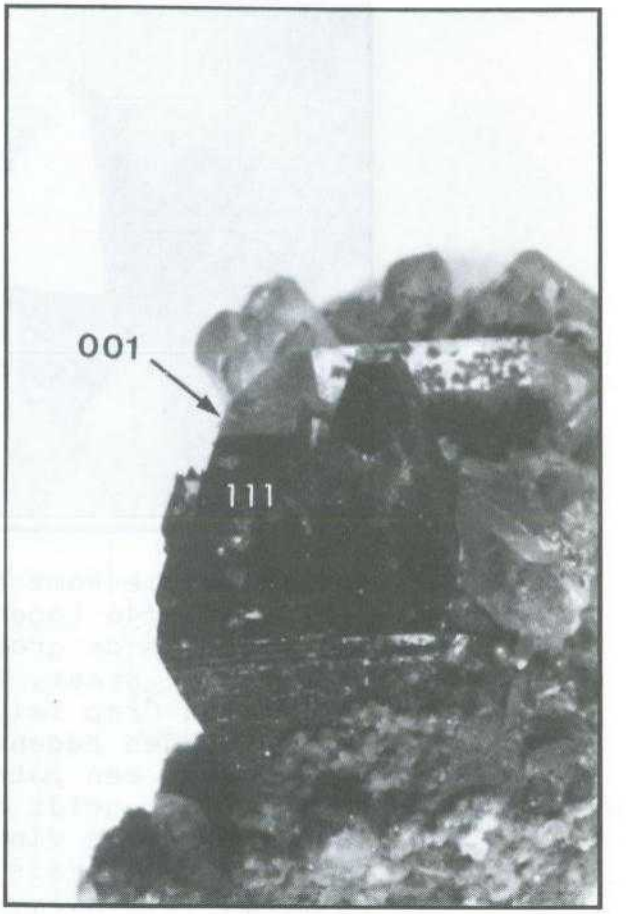



Fig. 10
Anataaskristallen van Crap Teig, Thusis, Uri, Zwitserland. Bipyramidale XX afgeknot door het basaal vlak (001). XX 3 mm lang. Verz. en foto H. Dillen

ANATAAS vormt meestal bipyramidale kristallen. Het zijn geen echte oktaëders, maar bipyramiden met vierkant grondvlak. De driehoekige zijden {101} zijn dus géén regelmatige driehoeken, want de baziszijde is korter dan de opstaande zijden.

De top van de bipyramide wordt soms afgeplat door een basaal vlak {001}. Regelmatig komen nog de vlakken {100}, {111}, {112} voor, hoewel heel wat minder frekwent (fig. 8).

Prachtige honiggele kristallen, soms verschillende centimeter groot, met vooral de vlakken {110} en {305} worden (of misschien beter : werden ?) in het Binntal (Zwitserland) gevonden (in het gebied Weisse Flüh - Kohlergraben - Lärcheltini) (H. BEYER, 1963).
Erg mooie blauwachtige pseudo-oktaëders komen in Noorwegen voor op en in kwarts-XX (L. VAN GOETHEM, 1985).

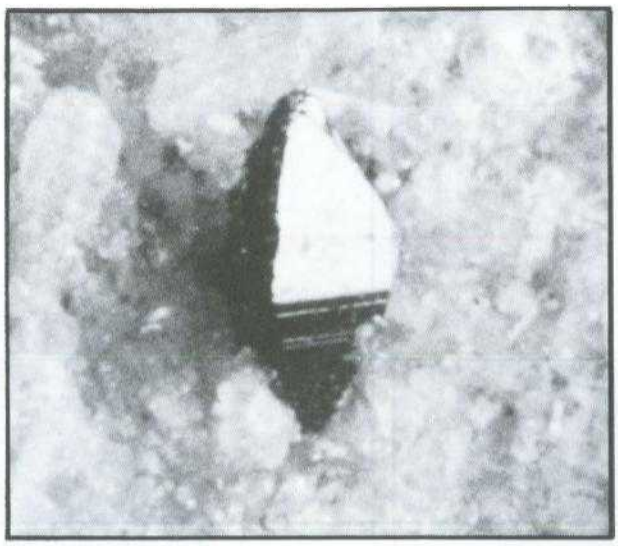


Fig. 11
Anataaskristallen van Opprébais, België. XL 2 mm lang.
Verz. en foto H. Dillen

Ook in België komt anataas voor. Anataaskristallen van Opprébais zijn tegenwoordig wel een echte zeldzaamheid geworden, vermits de groeve waar ze gevonden werden sinds jaren onder water staat. Ze gelijken nogal goed op de zwarte kristallen van Crap Teig, Thusis, Uri, Zwitserland. In dit laatste gebied worden tegenwoordig zulke interessante vondsten gedaan, dat je voor een patent al een paar tienduizend BF moet neertellen. (dit geldt ook voor Intschi Tobel).
Andere beroemde vindplaatsen zijn o.a. Bourg d'Oisans (Frankrijk), Minas Gerais (Brazilië), Beaver Creek, Gunnison Co., Colorado (U.S.A.).

RUTIEL komt meestal voor als prismatische kristallen; zoals hoger vermeld is dat een gevolg van de inwendige symmetrie van het kristalrooster. De kristallen worden beëindigd door pyramidale vlakken. De kristallen zijn soms zo langgerekt, dat ze naald- en zelfs haarvormig zijn.

Heel typisch is ook de tweelingvorming, die ook weer een rechtstreeks gevolg is van de struktuur. Kristallen kunnen vooral tweelingen vormen onder een onderlinge hoek van 54°44' of 65°35'. Zelfs cyclische veellingen komen voor. Verschillende individuen kunnen zo vertweelingd zijn, dat ze een gesloten ring vormen.
Ook hartvormige en knievormige tweelingen komen voor (fig. 12).

Rutiel komt voor in diverse stollingsgesteenten en metamorfe gesteenten (zoals bv. in de Alpen). Door verwering van deze gesteenten komt het daarenboven ook voor als essentiëel bestanddeel van vele zanden, waarin het soms door natuurlijke flottatie plaatselijk sterk kan aangerijkt zijn.

Prachtige specimens worden gevormd door heldere kwartskristallen waarin massaal haarvormige goudgele rutielkristallen voorkomen. Rutiel vormt ook epitaktische vergroeiingen met kwarts (J. VON VULTEE, 1956).

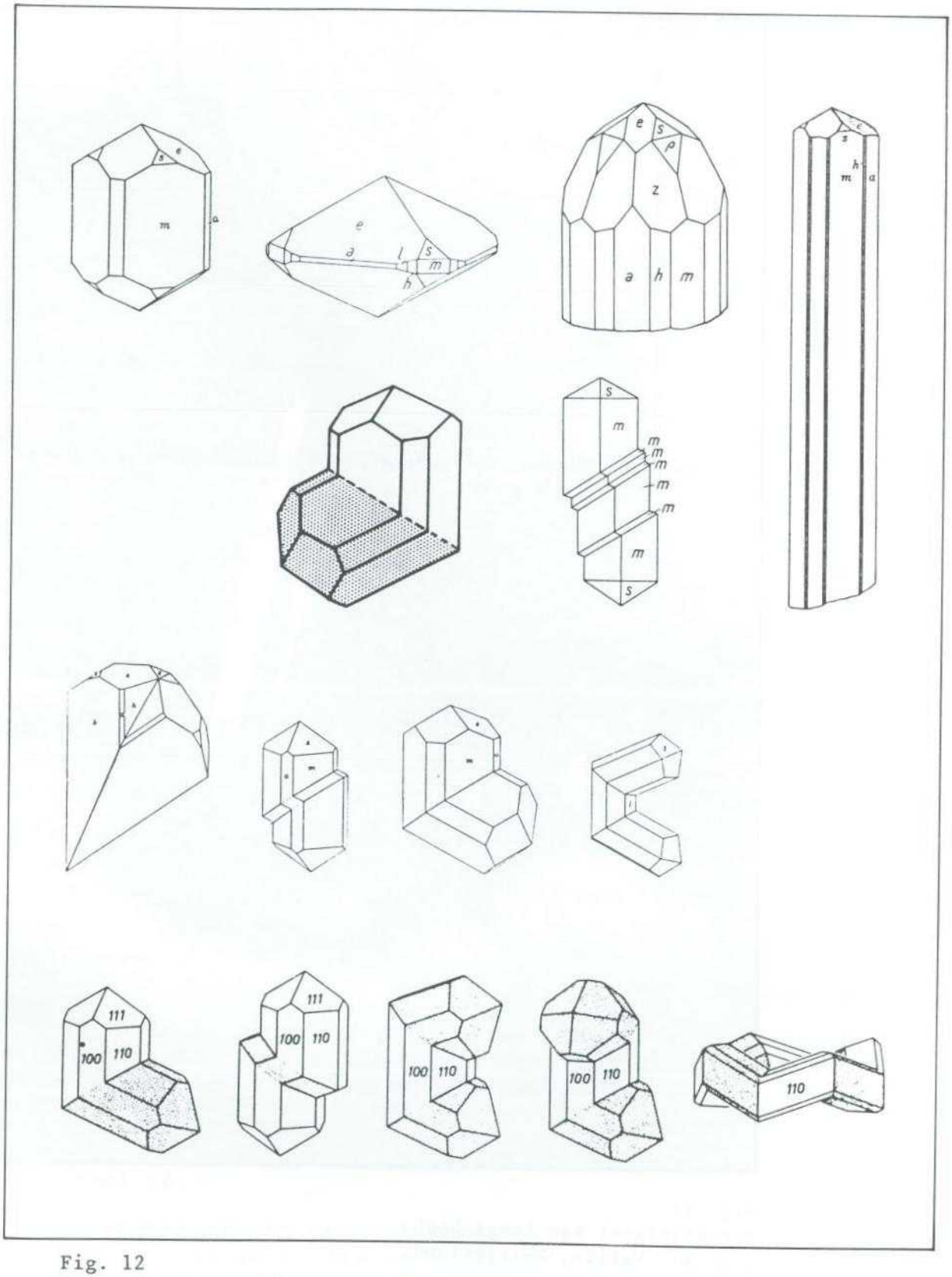
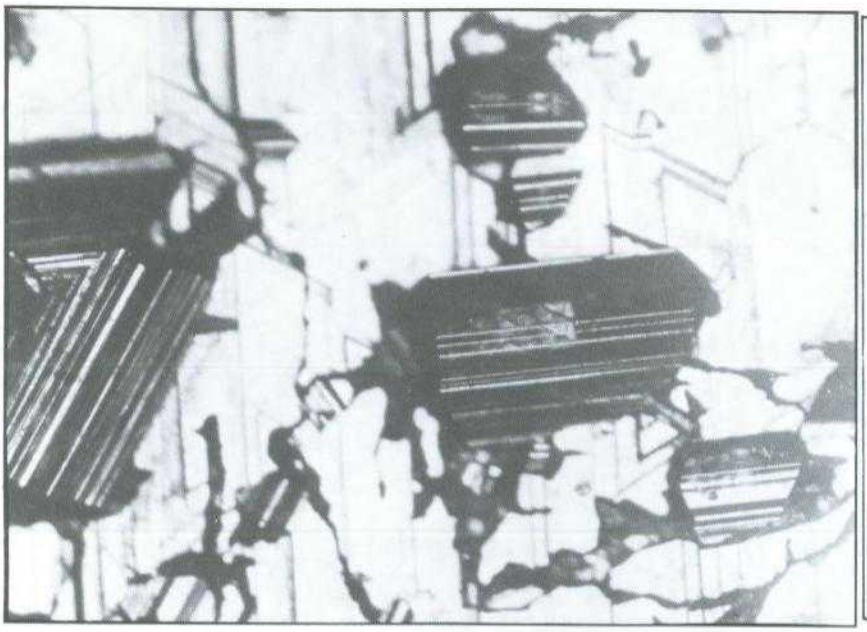



Fig. 12
Kristal- en tweelingvormen van rutiel.

Fig. 13
Rutielkristal van Lengenbach,
Binntal, Wallis, Zwitserland.
Lengte ong. 5 mm.
Verz. en foto H. Dillen



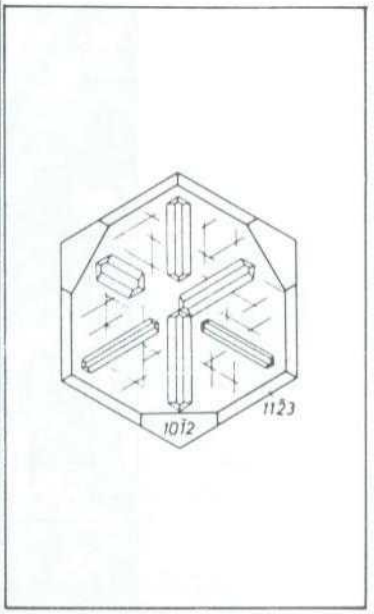



Fig. 14
Rutielkristallen, epitaktisch op hematietkristallen.
Cavradischlucht, Tavetsch, Zwitserland. Beeldbreedte 4 mm.
Verz. en foto H. Dillen

Erg mooi zijn de epitaktische vergroeiingen van rode rutielkristallen op metaalglanzende hematietkristallen, zoals die o.a. voorkomen in de Cavradischlucht, Tavetsch, Zwitserland (BAUMHAUER, 1907) (fig. 14).

Naaldvormige kristallen kunnen prachtige netwerken vormen van individuen die onder hoeken van 54°44' respektievelijk 65°35' vergroeid zijn; zulke aggregaten noemt men wel eens "sageniet" ("sageniet" is géén officiële mineraalnaam !)(fig. 15).

BROOKIET vormt bijna steeds geelbruine plaatvormige kristallen, gestrieerd in de lengterichting.
Het belangrijkste vlak is het prismavlak {100}, meestal beeindigd door {001}, {122} en {021}.
Als {122} groot is, zijn {001} en {021} relatief kleiner, en zijn de kristallen zeer spits. Als daarentegen de vorm vooral beheerst wordt door {001} en {021} wordt het kristal rechthoekiger van vorm (fig. 16).

In verband hiermee merken we bij brookiet een merkwaardig verschijnsel op.

In de lengterichting van vele brookietkristallen komen donker gekleurde zones voor, die verschillende typische vormen kunnen aannemen. Die ontstaan als volgt.

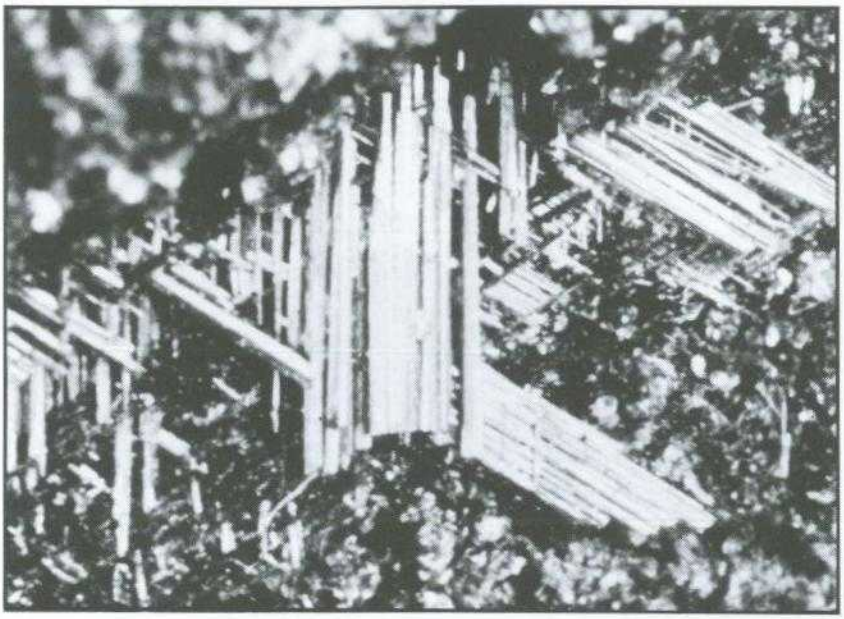


Fig. 15
Aggregaat van rutiel-XX (var. "sageniet"), vergroeid onder hoeken van 54°44' resp. 65°35'.
Foto en verz. H. Dillen

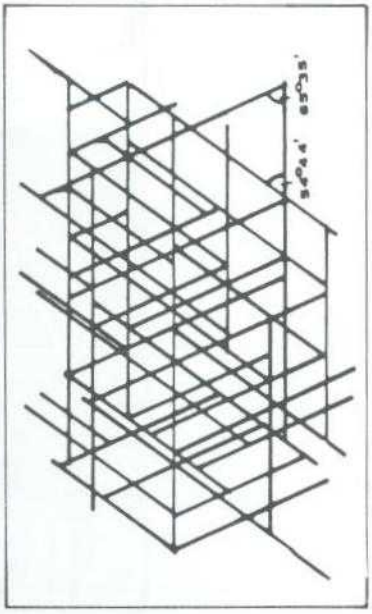
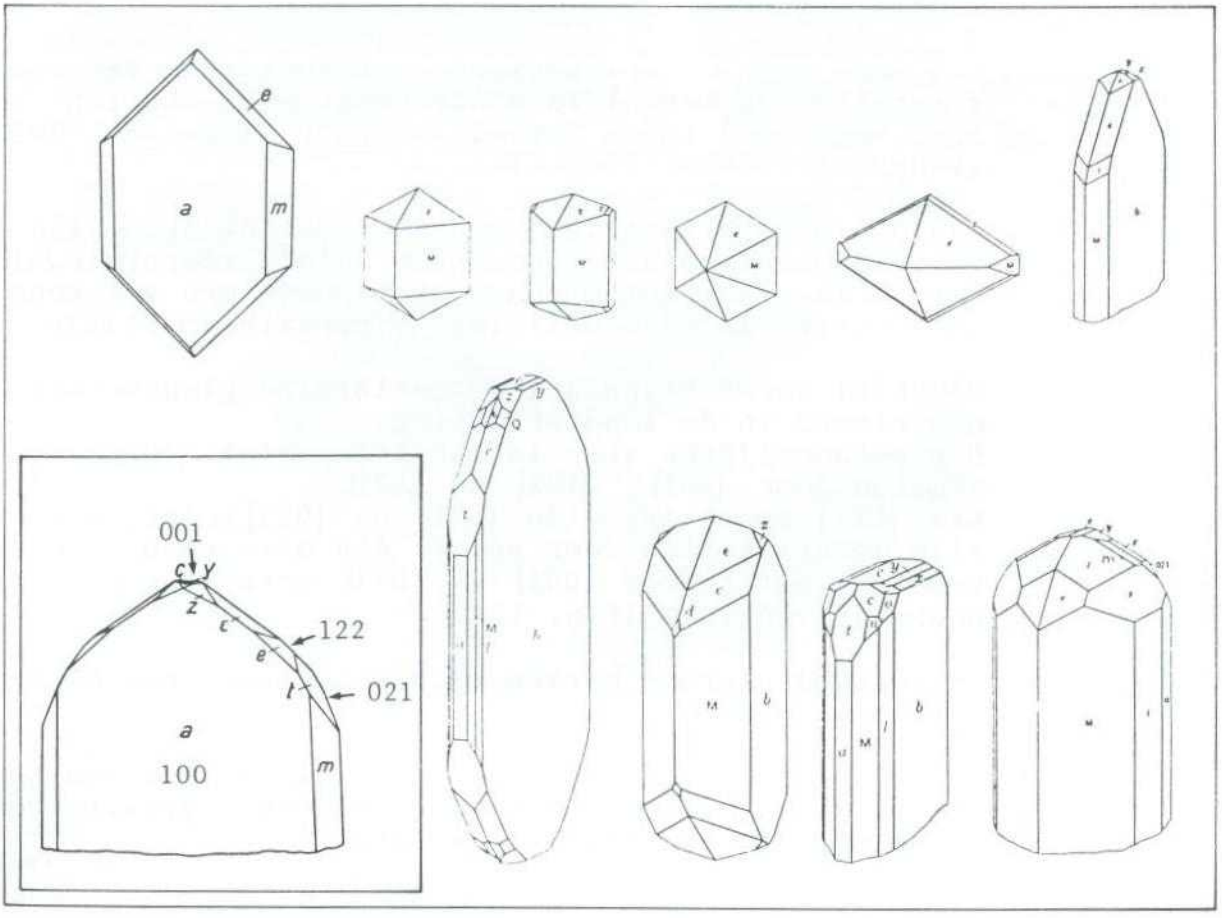


Fig. 16
Kristalvormen van brookiet



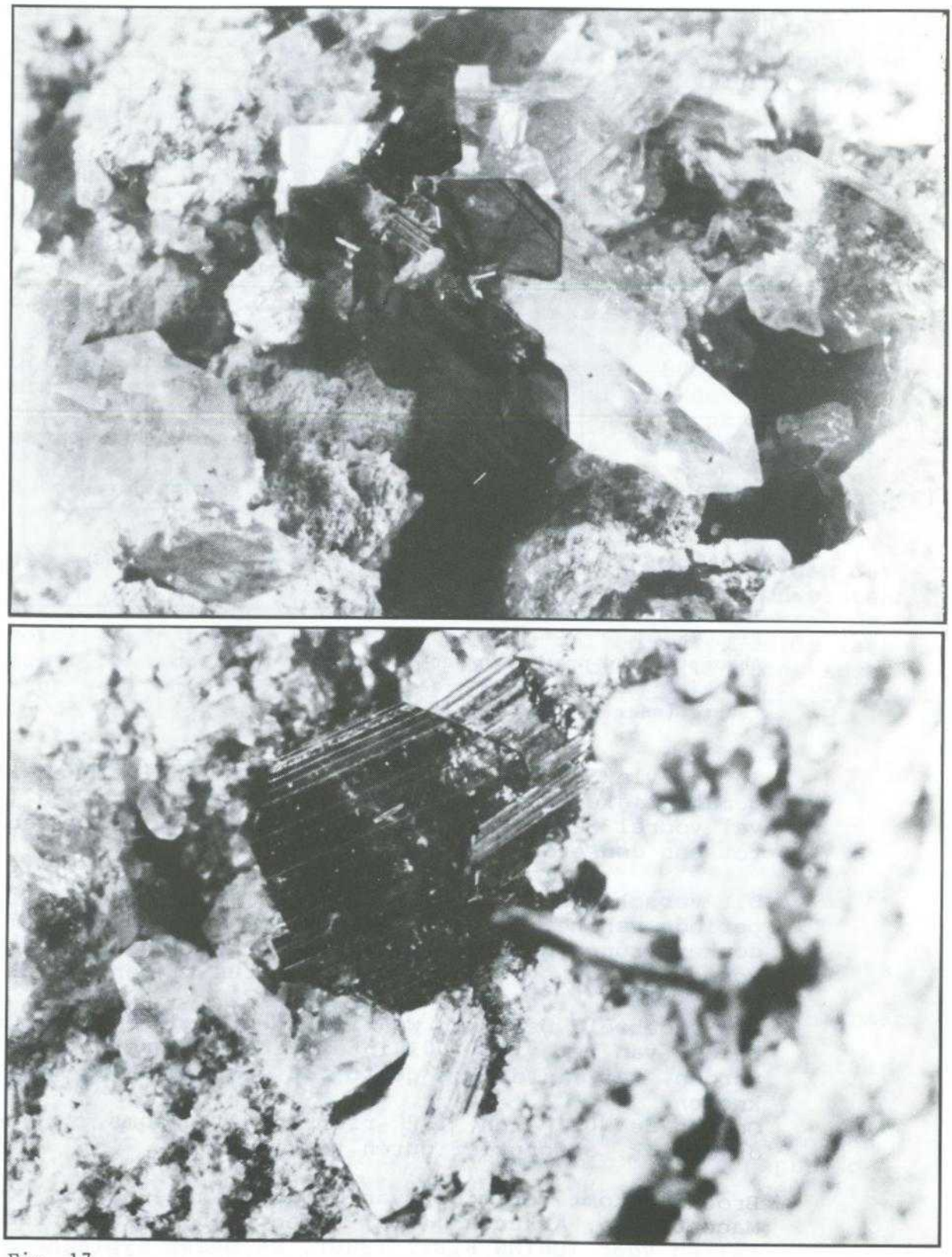


Fig. 17
Brookiet-XX van Argentière,
Mont-Blanc massief, Zwitserland.
XX tot 6 mm lang. Verz. en foto H. Dillen

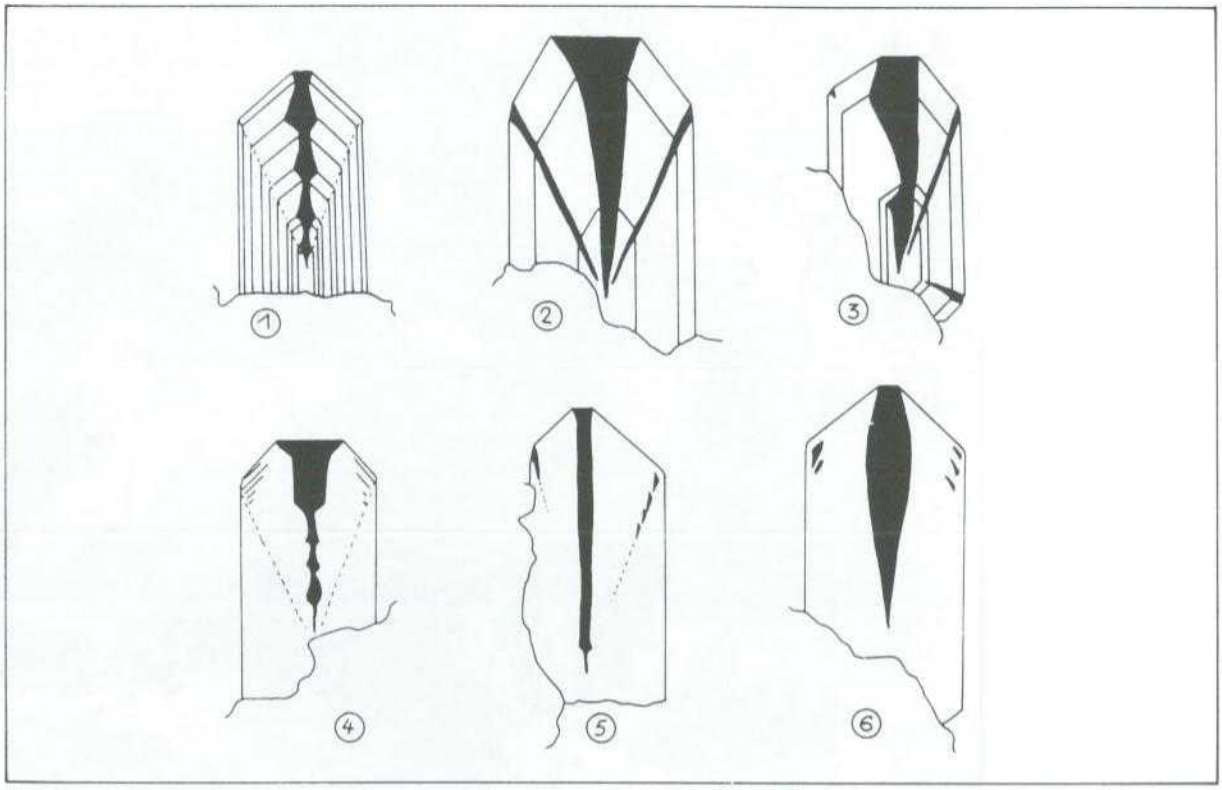



Fig. 18
Absorptie van onzuiverheden in brookiet-XX. Verklaring : zie tekst. (naar P. AMACHER, 1980).

In het vlak {001}, en in mindere mate in {021} en {122} kunnen gemakkelijker dan op andere vlakken onzuiverheden (in dit geval vooral Fe en Nb) geabsorbeerd worden. Die geven aanleiding tot een donkerdere kleur.

Dit verschijnsel kan zich voordoen tijdens de ganse groeiperiode van het kristal, en aan de hand van de vorm van de donkere zones doorheen het kristal kan men zich vaak een beeld vormen van de evolutie van de habitus tijdens de groei.

Als voorbeeld bekijken we fig 18(1). Gedurende de groei is het belang van het vlak {001} intermitterend groter en kleiner geworden, wat aanleiding geeft tot een figuur in de vorm van knopen.
Ook in de {021} - en {122} -richting zijn soms, zij het minder duidelijk, absorptiefiguren te zien.

Brookiet komt het minst van de drie in de natuur voor. In Magnet Cove, Arkansas (USA) komen pseudo-oktaëdrische kristallen voor (QUINN K.E., 1980). De meest typische platte kristallen, geelbruin en soms doorschijnend, komen in de Alpen voor (o.a. Intschi Tobel, Uri; Maderanertal).

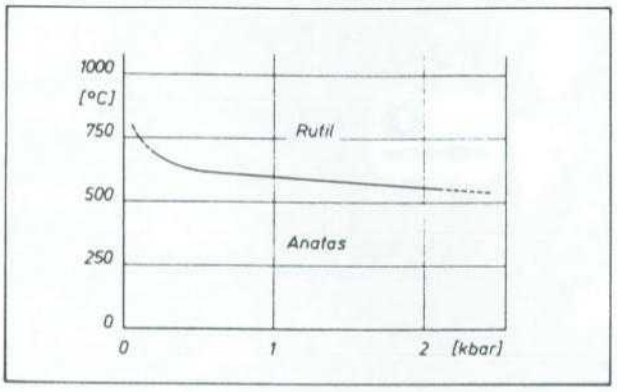



Fig. 19
Stabiliteitsgebied van rutiel en anataas i.f.v. temperatuur en druk

Of op een bepaalde plaats $TiO_2$ als anataas, brookiet dan wel als rutiel zal uitkristalliseren hangt af van de heersende omstandigheden, waarbij de temperatuur en de druk de toon aangeven, naast de aanwezigheid van kristalkiemen en sporenelementen.
Rutiel ontstaat bij een vrij hoge temperatuur (hoger dan 500°C) anataas of brookiet bij een lagere.

Uit fig. 19 zou men echter verkeerdelijk kunntn afleiden dat rutiel bij gewone druk en temperatuur niet zou kunnen bestaan. Het gaat hier echter om een evenwichtsdiagramma; éénmaal de vorming van het rutielkristalrooster voltooid is, is de zaak zowat bekeken, want de omzetting van rutiel in anataas kost zeer veel energie, en verloopt dan ook onvoorstelbaar traag. In de praktijk merken we zelfs meestal niets van deze omzetting.

Hoe zit het nu met specimens, waarop zowel anataas als brookiet, of anataas en rutiel, of zelfs de drie mineralen samen voorkomen ? Identieke omstandigheden kunnen toch niet zomaar aanleiding geven tot 2 of 3 polymorfen ?
Het belangrijkste gegeven hierbij is dat de polymorfen niet gelijktijdig zijn ontstaan.

Men kan zich bv. best voorstellen dat op een bepaalde plaats bij hoge temperatuur rutiel werd afgezet. Wanneer later temperatuur en druk afnamen, maar nog steeds $TiO_2$ beschikbaar was, kon zich dan anataas of brookiet afzetten.
In Thusis, Uri (Zwitserland) komt brookiet samen met anataas voor (fig. 19).

Een ander verschijnsel dat zich in het geval van polymorfen kan voordoen is paramorfose, een speciaal geval van pseudomorfose. Zo kan een brookietkristal zich geheel of gedeeltelijk omzetten in rutiel.

In brookietkristallen van het Maderanertal (Zwitserland) gebeurde dit zelfs nog tijdens de afzetting van $TiO_2$. Er komen brookietkristallen voor waarvan de kern is omgezet in

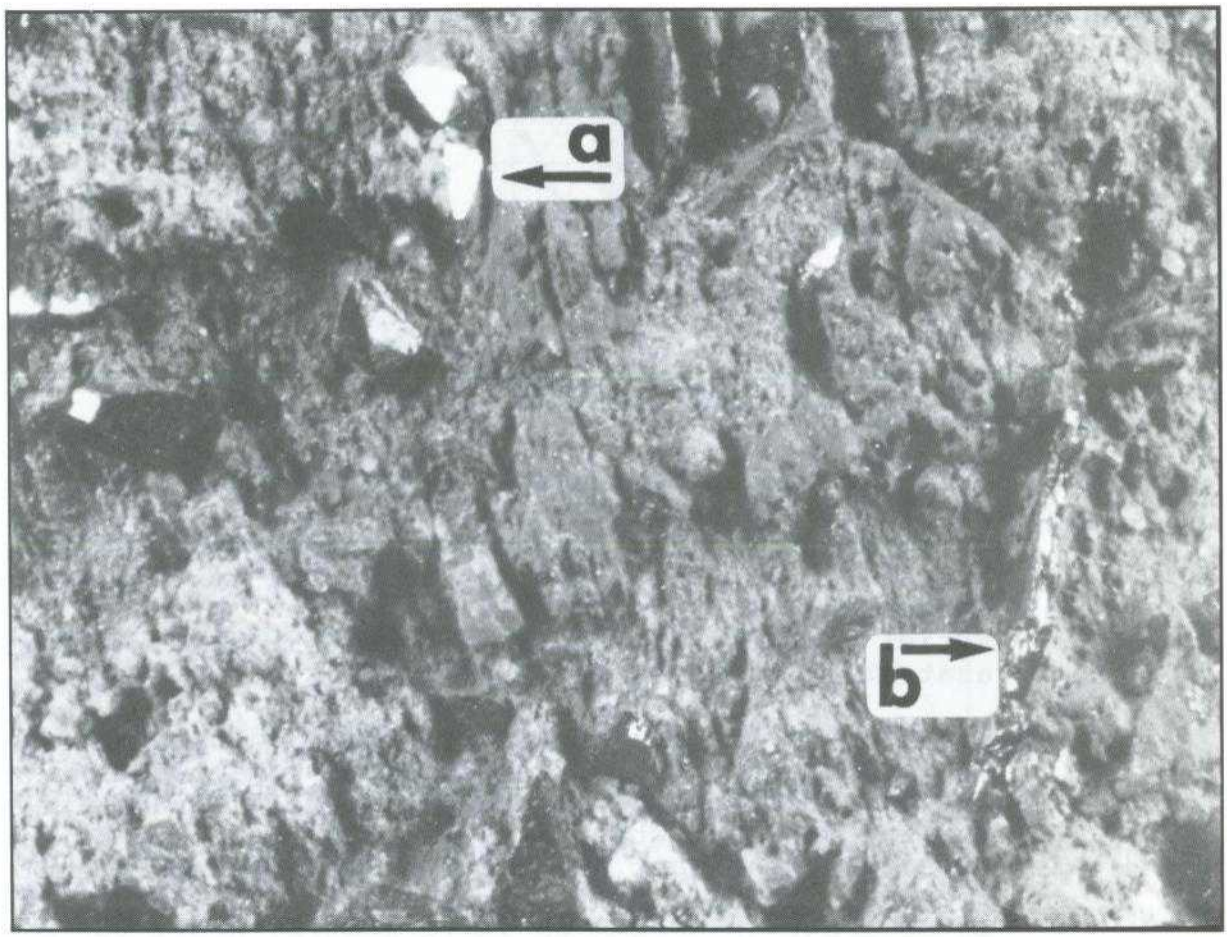



Fig. 20
Brookiet en anataas ... op één specimen ! Thusis, Uri, Zwitserland. Beeldbreedte ong. 1 cm.
Verz. en foto H. Dillen

rutiel, die naderhand zodanig is verdergegroeid, dat de rutielkristallen epitaktisch op de brookiet voorkomen, en er zelfs uitsteken.

Tot zover ons verhaal over titaandioxide, een schoolvoorbeeld van polymorfie. We hebben het geval anataas-rutiel-brookiet wat uitgebreider behandeld, omdat het een goed beeld geeft van het voorkomen van verschillende kristalstrukturen voor eenzelfde eenvoudig chemisch produkt als $TiO_2$

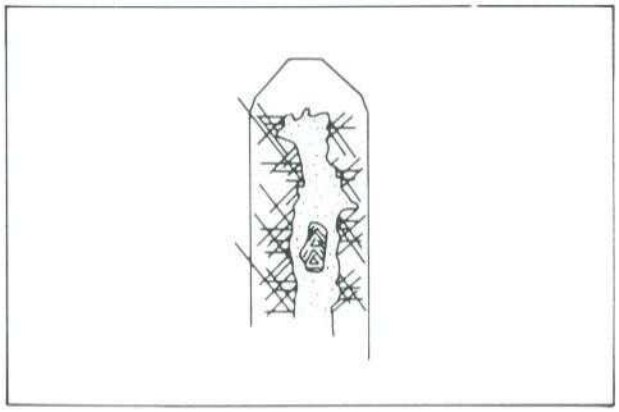


Fig. 21
Paramorfose van rutiel na brookiet, met sagenitische rutiel-XX (naar P. AMACHER, 1980)

BIBLIOGRAFIE


AMACHER P. (1980), "Eine Brookitfundstelle im unteren Maderanertal", Mineralienfreund 18(1), 26-36
AMACHER P. (1984), "Brookit vom Maderanertal", Magma 2(1), 84-89.
BAUMHAUER H. (1907), "Ueber das Gesetz der regelmässigen Verwachsung von Rutil und Eisenglanz", Zeitschr. für Krist. 43, 61-67.
BEYER H. (1963), "Neue Mineralfundstellen im Binntal", Der Aufschluss 14, 201-206.
OFFERMAN E. (1984), "Eine kleine Anatas-Morphologie aus Schweizerische Vorkommen", Schweizer Strahler 6(12), 510-516.
PALACHE C. et al. (1944), "The system of mineralogy", VOL. 1, John Wiley & Sons, New York.
PAULING L., STURDIVANT J.H. (1928), "The crystal structure of brookite", Zeitschr. für Krist. 68, 239-256.
QUINN K.E. (1980), "Brookite from Magnet Cove, Arkansas", Rocks & Minerals 55(2), 60-61.
RAMDOHR P., STRUNZ H. (1978), "Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie", F. Enke Verlag, Stuttgart.
RYKART R. (1979), "Rutil in alpinen Zerrklüften", Mineralien Magazin 3(8), 397-401.
STALDER H.A. et al. (1973), "Die Mineralfunde der Scheiz", Wepf & Co. Verlag, Basel.
VAN GOETHEM L. (1985), "Noorwegen", Geonieuws 10(4), in druk.
VERCAMMEN E. (1984), "Rutiel, anataas, brookiet : 'n drieling", Hona 19(2), 14-20.
VON VULTEE (1956), "Die Verwachsungsgesetze der orientierten Einlagerungen von Rutil in Quarz", Zeitschr. für Krist. 107, 1-17.
WEYL R. (1959), "Präzisionsbestimmung der Kristallstruktur des Brookites, $TiO_2$", Zeitschr. für Krist. 111, 401-420.


| | ANATAAS | RUTIEL | BROOKIET |
|---|---|---|---|
| struktuur | tetragonaal | tetragonaal | ortorombisch |
| roosterparameters (in Å) | a : 3.74<br>b : 3.74<br>c : 9.39<br>Z : 4 | a : 4.59<br>b : 4.59<br>c : 2.96<br>Z : 2 | a : 9.18<br>b : 5.45<br>c : 5.15<br>Z : 8 |
| dichtheid (teoretisch) | 4.04 | 4.26 | 4.12 |
| hardheid (Mohs) | 5.5 - 6 | 6 | 5.5 - 6 |
| glans (*) | metaal- tot diamantglans | metaal- tot diamantglans | metaal- tot diamantglans |
| brekingsindeks | 2.48 - 2.56 | 2.61 - 2.90 | 2.58 - 2.70 |

(*) De glans hangt af van de opaciteit (donkergekleurde variëteiten vertonen een metaalglans, doorschijnende een diamantglans).

TABEL 1.
Fysikochemische eigenschappen van anataas, rutiel en brookiet.

# beurzenkalender

MEI 1985

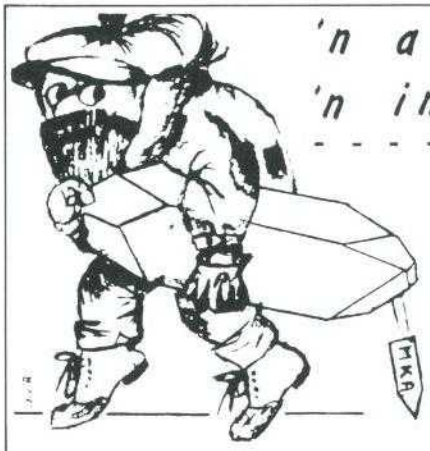
| | | |
|---|---|---|
| 01 | A | WIENER NEUSTADT, ÖGB-Zentrum, Grönrmünistrasse, 9-15 h. |
| 03-04 | D | BREMEN, Stadthalle, 9-18 h. |
| 04 | A | DORNBIRN, Kulturhaus, 9-17 h. |
| 04-05 | F | MEAUX, Crédit Agricole, Avenue du Maréchal Foch 24. |
| 04-05 | CH | BUCHS-SG, Gewerbe-Schulhaus, 10-18/10-17 h. |
| 04-05 | CH | USTER, Stadthofsaal (Wirtshuus zum Stadthof), 10-18/10-17 h. |
| 04-05 | F | DUNKERQUE, Casino. |
| 04-05 | F | SAINT-PIERRE-LA-PALUD, Salle des fêtes, 9-19 h. Ruil. |
| 04-05 | F | BREST, Hôtel Oceanis, 82, rue de Siam, 10-19. |
| 04-05 | F | SAINT-SAULVE, Place du Gén. De Gaulle, 14-20/10-19 h. |
| 04-05 | D | MÜNCHEN, Pschorr-Keller, Theresienhöhe. |
| 04-05 | D | BAD SACKINGEN, Katholisches Vereinshaus, 10-18/9-17 h. |
| 04-05 | CH | NEUCHATEL-PESEUX, Theater, rue Ernest Roulet 4, 11-18/9-17 h. |
| 05 | POL | STRZEGOM |
| 05 | F | BOGNY-SUR-MEUSE, Salle des Sports, C.O.S.E.C.). |
| 05 | F | SAINT-ETIENNE, Ecole des filles du Marais, rue Benevant, 9-18 h. Enkel ruil. |
| 11-12 | F | PAU, Parc des Expositions, pavillon Aragon, avenue Champetier-de-Ribes. |
| 11-12 | F | GRENOBLE, Patinoire. |
| 11-12 | F | MACON, MJC de l'Héritan, 14-19/9-19 h. |
| 11-12 | D | MEMMINGEN, Stadthalle, 10-17 h. |
| 12 | D | COBURG, Kongresshaus, 10-18 h. |
| 12 | D | ASCHAFFENBURG, Eissporthalle, 10-18 h. |
| 12 | D | KARLSRUHE, Nancy-Halle, Festplatz, 9-17 h. |
| 16-19 | D | OBERWOLFACH, Festhalle Wolfach, tentoonstelling over het Midden-Zwarte Woud, vooral over de "Grube Clara". |
| 18-19 | F | BAGENTHAL-LE-BAS, Salle Polyvalente, 9-18 h. |
| 18-19 | YOU | TRZIC, tentoonstellingszaal in Bistrica. |
| 18-19 | F | OIGNIES, Salle des fêtes de la Mairie, 9-10 h. |
| 18-19 | F | TROUARS, Centre Culturel Jacques-Prévert. |
| 19 | D | ERKELENZ, Stadthalle, 10-17 h. |
| 25-26 | F | PERRIER, Grande Salle du Camping des Grottes. Op 25.05 enkel ruil. |
| 26 | POL | WALBRZYCH. |


GEOLOGISCHE BOEKHANDEL W.G. W I T K A M
De Heurne 24 - 7511 GX Enschede - Nederland - tel:053-312773

Wilt U zich graag op de hoogte houden van nieuwe en nog te verschijnen uitgaven in binnen- en buitenland op het gebied der geologie? Meer dan 500 titels steeds voorradig. Twee keer per jaar zenden wij lijsten rond op dit gebied. Ontvangt U deze niet, dan kunt U deze aanvragen en wij noteren U daarvoor. Wij bestrijken:-geologie-gesteenten-mineralen-fossielen-edelstenen en hun bewerking.

---

1 september verschijnt **"INLEIDING TOT DE GEOLOGIE EN GEOMORFOLOGIE VAN BELGIË"**-tweede en verbeterde en uitgebreide druk door Dirk Goossens. 198 p., 300 fig., krt. en foto's (75 in kleuren) intekenprijs tot 1-8-'84 **BF 1665** daarna BF 1850



*'n avondje uit ....*
*'n inbreker met uw mineraal*
*- - - - - - - - - - - - aan de haal ?!*

RECHTSTREEKS INVOERDER - VERDELER
**Vanderlieck**
LANGE KOEPOORTSTRAAT 60 - TEL. 03/233 83 85
2000 ANTWERPEN
**INBRAAK & DIEFSTALBEVEILIGING**
**BRANDKASTEN & SLOTEN e.a.**