

Tin en tinmineralen

door Wilfred Moorer

Als je zit te lezen bij het licht van zo'n matwitte gloeilamp, dan lees je met behulp van tin, want dit soort lampglas wordt gemaakt met fijnverdeeld wit tinoxide. Ook bij het hanteren van een stuiver en een vijfje hebt je met tin te maken, omdat brons nu eenmaal bestaat uit koper met zo'n 12 % tin. Tinnen eetgerei, bierpullen en tinnen soldaatjes worden nauwelijks meer gemaakt, maar blikjes (staal met een dun laagje tin), bronzen voorwerpen, soldeer en tinfoolie des te meer. We gaan dus bijna dagelijks met tin om.

Het metaal tin

De naam tin komt van het Noorse *tin* of uit het Oudduitse *zin*. De beroemde mineraloog Berzelius heeft van de verlatijnste naam *Stannum* het chemische symbool voor tin "Sn" afgeleid. Dat symbool Sn komen we dan ook steeds weer tegen als het over tin gaat. Dat is wel handig, want aan de (mineraal)formules in de boeken kunnen we met een oogopslag zien of er tin in het desbetreffende mineraal zit.

Er zijn bronzen voorwerpen gevonden in Ur, Mesopotamië, die dateren van 5000 jaar v.Chr. In China en Japan was tin al 2000 jaar v.Chr. bekend. In graven van de Egyptische farao's werd tin aangetroffen. En ook bij de Inca's in Bolivia werd niet alleen goud maar ook tin gebruikt. De bronstijd kon opbloeien vanwege de kennis en kunde om koper en tinerts te verwerken tot het sterke en zeer bruikbare brons. Bij de oude Romeinen waren de rijke tinmijnen en tinsmelterijen van Cornwall bekend. Vroeger en ook nu nog werd en wordt tin gehaald uit het mineraal Cassiteriet, SnO_2 , door het erts bij 1200 °C te smelten en te behandelen met steenkool of cokes. Na zuivering van het ruwe metaal verkrijgt men een zilverwit, dofglanzend metaal met een soortelijke massa van 7,3 en een smeltpunt van 232 °C. Van dit lage smeltpunt maakt men gebruik bij het vervaardigen van soldeermetaal en gietwerk; ook past men het toe bij het maken van supervlak (spiegel)glas, dat op een "bed" van gesmolten tin wordt uitgegoten en tot stollen gebracht. Al heel vroeg kwam men erachter dat je tinnen eetgerei, orgelpijpen en andere voorwerpen maar beter niet van zuiver tin kon maken! Zulke voorwerpen werden bij temperaturen van minder dan 13 °C aangetast door de zogenaamde tinpest. Dat is een proces waarbij tinmetaal langzaam maar onafwendbaar van het stevige, zilverwitte tinmetaal overgaat in grijs, poreus, poederachtig tin. Bijmenging van enkele procenten lood, antimoon of bismut voorkomt dit proces. Orgelpijpen bijvoorbeeld worden gemaakt van 77 % tin, 22 % lood en een beetje koper. Dit orgelpijpmetaal is sterk, klinkt mooi, is bestendig tegen vochtige lucht en lage temperaturen (geen tinpest dus), en laat zich prima polijsten tot de zilverwitte, glanzende pijpen die we in kerken en concertzalen zien. Zowel in orgelpijpen als in het brons van (kerk)klokken zorgt tin dus voor het geluid. Tinmetaal wordt ook nog gebruikt als lagermetaal en in smeltveiligheids. Men kan bij gespecialiseerde firma's tinmetaal en tinlegeringen in alle mogelijke samenstellingen en toepassingsvormen kopen.

Onschuldig tin en tin als parasietengif

Tin-metaal wordt massaal als verpakkingsmiddel voor voedsel gebruikt, als blikjes en tinfoolie ("stanniool"). Vroeger diende het zelfs als eetgerei en giftig zal het dus wel niet zijn. Dat klopt, en

dat geldt ook voor de diverse tinoxiden die gebruikt worden als wit pigment in glas en keramiek of als polijstpoeder of katalysator-drager. Tinfluoride werd in tandpasta toegepast en tinchloride bij de verfindustrie en in de chemie.

Giftig wordt tin pas als component van sommige organische tinverbindingen. Die worden dan ook toegepast bij de bestrijding van schimmels en parasieten op aardappelen, zaden, papier, leer en textiel. Ook in aangroeiwerende verf mogen soms organische tinverbindingen worden toegepast.

Tin in de aardkorst

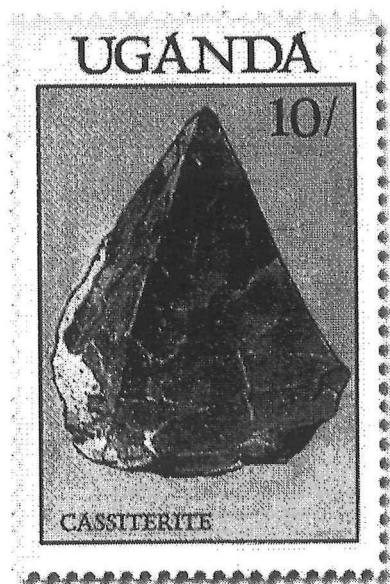
De aardkorst bevat gemiddeld 2 gewichtsdelens tin per miljoen (2 gram per ton). Daarmee staat tin op de 51ste plaats op de lijst van voorkomen. Tin komt daarmee veel minder voor dan bijvoorbeeld koper, nikkel, kobalt, mangaan en zink. Gelukkig vinden we tin vrij makkelijk in geconcentreerde vorm als de tinertsen Cassiteriet (afb. 1 en 2), Stannien en Tealliet.

Deze ertsen komen voor in gesteenten die vanuit granieten onder hoge druk en temperatuur zijn gevormd. Cassiteriet (SnO_2 , tinoxide, bevat 79 % tin), is een typisch pneumatolytisch gevormd mineraal. Stannien ($\text{Cu}_2\text{SnFeS}_4$, bevat 27 % tin) en Tealliet (PbSnS_2 , bevat 30 % tin) zijn tinsulfiden, die hydrothermaal gevormd zijn. Heel veel Cassiteriet wordt gewonnen uit zanden, placers en alluviale afzet-



Afb. 1. Cassiteriet-aggregaat met fraai idiomorf kristal op een postzegel uit Thailand, die 3 x 4 1/2 cm meet.

tingen, omdat Cassiteriet mechanisch en chemisch zó stabiel is dat het overblijft en ongeschonden vervoerd wordt bij de verwerking en het transport van Cassiteriethoudende gesteenten. In Cornwall, de Britse tinprovincie, werd het Cassiteriet zowel uit primaire ertsgangen als in de vorm van placertin gewonnen. Zie de voorplaat en afb. 3-A. In het Ertsgebergte waren de plaatsjes Altenberg, Geyer, Ehrenfriedersdorf en Zinnwald (!) (aan de Tsjechische kant Cinovec) beroemd om mooie tinmineralen, topazen, apatiet, zinnwaldiet, etcetera. De tinvoorkomens in Noord-Portugal en Spanje vindt men in granietpegmatieten. Vanuit China loopt een 3000 km lange tingordel over Thailand en Maleisië naar Banka, Billiton en Sumatra, en verder naar Australië. Door intensieve tropische verwerking van de tinhoudende granieten zijn uitgebreide gebieden met los sediment gevormd, waaruit het Cassiteriet letterlijk wordt opgescheept en opgebaggerd. Dergelijke voorkomens zijn er ook in Afrika: Nigeria, Zaire en Namibia. Afb. 3-B, C en D. In Bolivia is een belangrijke tinprovincie die niet alleen Cassiteriet maar ook tinsulfiden bevat, vaak samen met zilver, lood en bismutertsen.



Afb. 2. Een fragment van een cassiteriet-kristal op een postzegel uit Oeganda.

Tenslotte leveren Mexico, dat heel veel kleine tinvoorkomens heeft, en Oost-Siberië nog aanmerkelijke hoeveelheden tin. Opvallend afwezig is tin in de Verenigde Staten en Canada, vandaar dat deze landen vroeger om strategische redenen tin hebben gehamsterd.

90 tinmineralen

Er zijn 90 zelfstandige tinmineralen. Dit grote aantal wekt verbazing bij de mineraloog en de verzamelaar. Dat komt omdat verreweg de meeste van deze mineralen vrijwel onbekend, exotisch, uiterst zeldzaam of onbereikbaar zijn. De verdeling van de diverse tinmineralen over de bekende mineraalgroepen is eenzijdig omdat er, opmerkelijk genoeg, van tin geen halogeni-

den, carbonaten, fosfaten, arsenaten en sulfaten bekend zijn. Afgezien van wat exotische legeringen en silicaten is tin vooral in sulfiden en oxiden te vinden.

Elementen

Tin vormt met de edelmetalen platina en palladium een tiental uiterst zeldzame natuurlijke legeringen. Deze zijn voornamelijk afkomstig van de platina-vindplaatsen Norilsk in Siberië en uit het Zuid-Afrikaanse Bushveld-complex. Ook komt, zo mogelijk nog zeldzamer, elementair tin voor. Onlangs werd in China het mineraal AuSn, een goud-tinlegering, ontdekt. Dit mineraal draagt nu de mooie naam **Yuanjiangiet**.

Al eerder was **Zvyagintseviet**, een legering van palladium, platina, goud, lood en tin, beschreven. Zelfs de naam (naar een Russische platina-specialist) doet exotisch aan.

Sulfiden

Zo'n 38 tinsulfiden zijn er beschreven. Belangrijk als tinerts zijn bijna uitsluitend **Stannien** en **Tealliet**.

Meer dan de helft van de tinsulfiden bevat tevens koper. Ruim 15 bevatten tevens ijzer. Stannien is de hoofdvertegenwoordiger van een zestal "Stannien-groep"-mineralen, zoals **Kesteriet** en het zilverhoudende **Hocartiet**.

Er zijn 5 zilver-tin sulfiden, 5 zink-tin sulfiden, 7 lood-tin sulfiden. Een aantal opmerkelijke of interessante tinsulfiden zijn: **Colusiet**, dat koper en vanadium bevat en **Cylindriet**, een Boliviaans lood-ijzer-antimoon-tinsulfide dat zwartgrijze, als een tapijt opgerolde cylinders van kristalplaatjes vormt. **Franckeiet**, eveneens een lood-ijzer-antimoon-tinsulfide, wordt lokaal in Bolivia wel als tinerts benut. Ook uit Bolivia komt **Incaiet**, met ongeveer de samenstelling van Franckeiet, maar dan zilverhoudend. **Potosiet** is natuurlijk naar een van de bekendste Boliviaanse vindplaatsen genoemd (Potosi), en Stannoidiet heeft zijn naam ook niet willekeurig gekregen.

Het is voor de verzamelaar nog knap lastig om tinsulfiden te verkrijgen. Stannien, Cylindriet en Franckeiet gaan nog wel, van de overige 35 is geen of slechts met moeite representatief materiaal te verwerven.



Afb. 3. Postzegels waarop diverse winningsmethodes van tin worden weergegeven.

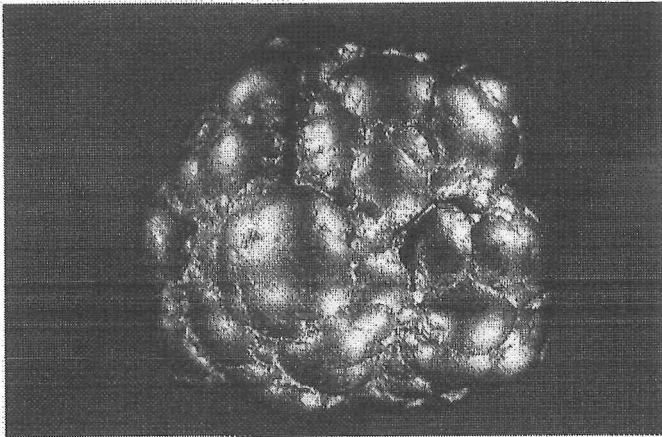
- A. Engine house bij St. Agnes, Cornwall, GB. Hier werd het tin gewonnen in primaire ertsgangen, die ook onder de zee doorlopen.
- B. De in placers geconcentreerde tinvoorkomens van Maleisië worden met enorme baggermachines op het droge gehaald.
- C. Primitieve tinwinning in Thailand uit sedimentaire voorkomens op het land.
- D. Idem, in Nigeria.

Oxiden

Er zijn 25 tinoxiden (inclusief de tinhydroxiden). De kroonprins van deze groep is natuurlijk Cassiteriet, dat van vele vindplaatsen in prachtige kristallen bekend is en vaak als typische tweelingen voorkomt. "Houttin" is Cassiteriet met een kleur en structuur die sterk aan hout doen denken (afb. 4).

Omdat Cassiteriet zwaar en verweringsbestendig is, wordt het sterk geconcentreerd in placers en zware zanden, soms samen met andere waardevolle mineralen. In Cassiterietzanden zijn de Cassiterietkorrels vaak mooi rood of oranje gekleurd.

Er zijn 6 complex samengestelde tinhoudende tantalium-niobium



Afb. 4. Radiaalstralig, bolvormig aggregaat van cassiteriet: "houttin", uit New Mexico. Afmeting 24 x 25 mm; collectie-W.J.M. Scheres; foto P. Stemvers.

oxiden, waaronder Ixioliet, Stannomicroliet en Wodginiet. Zes "metaal"-tinhydroxiden behoren tot de Schoenfliesiet-groep. Met mangaan vormt tin 7 oxiden, waaronder Jeanbandyiet (heel elegant genoemd naar de vrouw van Mark Bandy, die het originele materiaal verzamelde in Bolivia) en Staringiet (naar de Nederlandse geoloog Staring !). Het is te hopen dat het mineraal Staringiet blijft bestaan, en niet wordt gediskwalificeerd omdat het een mengsel zou kunnen zijn van Tapioliet en Cassiteriet. Hoe dan ook, ook bij de tinoxiden loopt de verzamelaar op tegen "onmogelijk" te verkrijgen specimens.

Boraten

Een viertal tinboraten: Hulsiet, Magnesiohulsiet, Nordenskjöldien en Tusoniet genaamd, vormen de enige vertegenwoordigers van tin in de carbonaat-boraat mineralen.

Silicaten

Er zijn 9 tinsilicaten. Het lijkt wel alsof tin ook hier weer exotische partners zoekt en dus exotische mineralen vormt. Bij de elementen en legeringen was dat een voorkeur voor platina en palladium. Bij de oxiden voor tantaal en niob en nu bij de silicaten voor beryllium, titaan en zeldzame aardmetalen. Maar daarbij worden we al gauw weer op het spoor gezet van een algemene voorkeur van tin voor granitische differentiaten en pegmatieten.

Zo is het mineraal Asbecasiet niet genoemd naar asbest maar naar een arseen-beryllium-calcium-titanium-tin-silicaat, dat hoog boven het Binntal werd gevonden en aanwijzingen gaf voor de herkomst van de typische arseensulfiden van de beroemde groeve Lengenbach.

Malayaïet, een calcium-tin-silicaat, werd het eerst in Maleisië gevonden. Sorenseniet is een natrium-beryllium-tin-silicaat uit Groenland. Sverigeiet is een nóg ingewikkelder samengesteld beryllium-tin-silicaat en wordt ook al uit Scandinavische pegmatieten verkregen. Net als Yftisiet zal het ook de gevorderde verzamelaar voor problemen stellen.

'Gebande ijzerlagen' zijn in vroege aardgeschiedenis ontstaan onder invloed van sulfiden, niet door plotselinge zuurstofrijkdom van oceaanwater

Omstreeks 1,8 miljard jaar geleden werden er, op talloze plaatsen, in de oceanen gelaagde afzettingen gevormd met een opvallend hoog ijzergehalte. Deze banded iron-pakketten zijn gedurende de laatste decennia toegeschreven aan de plotselinge beschikbaarheid van zuurstof in de daarvoor vrijwel zuurstofloze oceanen. Door de toename van het zuurstofgehalte werd de redox-potentiaal (Eh) zodanig veranderd, dat de hiervoor zeer gevoelige elementen ijzer en uranium - die in hoge concentraties opgelost in het water voorkwamen - daar op grote schaal op reageerden door chemisch neer te slaan. De plotselinge toename van zuurstof hangt overigens waarschijnlijk samen met de snelle ontwikkeling van (plantaardig) leven in zee.

D.E. Canfield, verbonden aan het Biologisch Instituut van de Universiteit van Odense (Denemarken), heeft een verklaring voor de plotselinge neerslag van de vaak zeer dikke pakketten van gelaagde 'ijzersteen' (de gelaagdheid is een gevolg van variaties in de concentratie van de ijzerhoudende mineralen).

Volgens hem is het helemaal niet nodig om aan te nemen dat de hele waterkolom van de oceanen van reducerend naar oxiderend overging. Volgens Canfield vormden de onderste waterlagen bij de vorming van de gebande gesteenten nog steeds een reducerend milieu. Pas ongeveer een miljard jaar geleden - dus ruim na de vorming van de onderzochte gesteenten - zou ook de diepe oceaan zuurstofhoudend zijn geworden. Het was volgens hem dan ook niet de aanwezigheid van zuurstof die leidde tot de neerslag, maar de beschikbaarheid van sulfiden.

Het hiervoor vereiste proces heeft hij in een model uitgewerkt, mede met behulp van proeven die hij deed met stoffen waarin hij tracers verwerkte in de vorm van speciale zwavelisotopen. Canfield gaat ervan uit dat de aardatmosfeer omstreeks 2,3 miljard jaar geleden zuurstofrijk werd (hetgeen ook door andere onderzoekers wordt aangenomen) en dat dit leidde tot een snelle toename van sulfaten in het bovenste (ook reeds zuurstofrijke) zeewater door de toevoer, bijvoorbeeld via rivieren, van de ruimschoots op het land aanwezige sulfiden. De sulfaten losten in het zeewater op, en voor zover deze sulfaationen in de lagere, zuurstofarme, waterlagen terecht kwamen, werden ze omgezet in sulfide-ionen. De concentratie van deze ionen nam daardoor zodanig toe dat, rekening houdend met de ook al hoge concentratie van ijzerionen, omstreeks 1,8 miljard jaar geleden het punt werd bereikt waarop ijzersulfiden in grote hoeveelheden begonnen neer te slaan.

Op het einde van het Neoproterozoïcum (1000-540 miljoen jaar geleden) zou volgens Canfield ook het diepe water in de oceanen - althans op de meeste plaatsen - zuurstofrijk zijn geworden. Dit als gevolg van een tweede fase, waarbij de gesteenten aan het aardoppervlak onderhevig waren aan sterke oxidatie. Volgens de onderzoeker betekent dit model dat de zwavelkringloop zoals die bestond aan het eind van het Neoproterozoïcum - en kort voor de 'explosie' van organismen met harde schalen en skeletten - veel beter kan worden verklaard dan het geval was bij de vroegere opvattingen over een zuurstofrijke diepe oceaan in een vroege fase van de aardgeschiedenis.

Canfield, D.E., 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature* 396, p. 450-353.

Newton, P., 1998. Iron and brimstone. *Nature* 396, p. 414.

A.J. van Loon