



## Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar

Publication details, including instructions for authors  
and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/sgff19>

### Om den s. k. Valleriiten

Jakob Petrén <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Lunds Mineralog. Institut

Published online: 06 Jan 2010.

To cite this article: Jakob Petrén (1898) Om den s. k. Valleriiten,  
Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar, 20:5, 183-192, DOI:  
[10.1080/11035899809453987](https://doi.org/10.1080/11035899809453987)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/11035899809453987>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is

expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at  
<http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

## Om den s. k. Valleriiten.

Af

JAKOB PETRÉN.

Ifrågavarande mineral anträffades i slutet af 1860-talet i Aurora-grufvan vid Nya Kopparberget i mycket små mängder. Det beskrefs kort derefter af BLOMSIRAND<sup>1</sup> och uppkallades af honom efter den svenske mineralogen J. G. VALLERIUS. Han lemnar följande beskrifning öfver dess uppträdande och yttre egenskaper: »Mineralet uppträder i körtelformiga oregelbundet fördelade partier af en ärtas till en hasselnöts storlek i en med glimmer och andra mineralier starkt uppblandad kalksten af mörkt grönaktig färg. Färgen erinrar snarast om magnetkisens. På naturliga, alltid rundade och ojemna ytor fullkomlig metallglans. På snittytor mattare, äfven till färgen ännu mera erinrande om magnetkis. Utan spår af kristallinisk textur, men ej sällan med ett slags aflossningsytor ungefär som fallet är med den bladiga grafiten från Ceylon. Det mest utmärkande kännetecknet är emellertid en annan egenskap, hvarigenom det i ännu högre grad påminner om grafiten, eller dess ovanliga mjukhet, så att det mycket lätt repas af nageln och på papperet ger ett särdeles kraftigt, mörkt gråbrunt streck. Färg och glans gaf all anledning att antaga, att mineralet hörde till jernkisernas grupp, mjukheten syntes å andra sidan föga tala för ett sådant antagande. Vid upphettning för blåsröret förlorar mineralet sin glans och blir mörkare till färgen utan att märkbart smälta.

<sup>1</sup> Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1870.

I kolf ger det vatten samt ett ringa anslag af svafvel. Angripes lätt af salpetersyra under afskiljande af svafvel. Eg. v. 3.14. Vattnet är mycket starkt bundet och bortgår först vid glödhetta.»

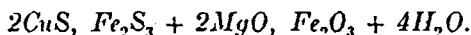
De af BLOMSTRAND utförda analyserna anföras här i sin helhet:

	1.	2.	3.	4.	5.	Medium.
$Fe = \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$		—	—	27.18	25.50	26.34
$Al = \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	29.32	—	—	2.29	3.18	2.73
$Cu = . .$	17.00	—	18.66	18.91	16.51	17.77
$Mg = . .$	6.26	—	—	4.97	7.80	6.34
$K = . .$	0.31	—	—	0.16	—	0.23
$Na = . .$	0.59	—	—	0.31	—	0.45
$Ca = . .$	—	—	—	—	0.18	0.18
$S = . .$	22.20	—	22.73	22.68	—	22.54
$H_2O = . .$	—	10.77	—	—	—	10.77
						87.35

Analyserna 1 och 2, 3 och 4 samt 5 voro af olika prof. Under antagande att hela kopparhalten finnes närvarande såsom fullständigt bundet vid svafvel i form af  $CuS$ , att resten af svafvet är bundet vid jern i form af  $Fe_2S_3$  samt att det återstående jernet och de öfriga metallerna förekomma såsom oxider, erhåller BLOMSTRAND vid beräkning af medium af analyserna följande sammansättning på mineralet:

$CuS.$	$Fe_2S_3.$	$Fe_2O_3.$	$Al_2O_3.$	$MgO.$	$CaO.$	$Na_2O.$	$K_2O.$	$H_2O.$
26.74	29.40	15.01	5.14	10.57	0.25	0.61	0.27	10.77 = 98.76

Formeln för detsamma skulle således vara:



Valeriiten har sedermera upptagits och omnämnts i de flesta mineralogiska handböcker och större läroböcker, dock i allmänhet under uttalanden af antingen tvifvel om dess natur af mineral eller ovisshet om dess sammansättning. Så tillägger DANA i sin »A System of Mineralogy», efter att hafva lemnat ett fullständigt referat af BLOMSTRANDS uppsats, »A very doubtful com-

pound» och GROTH<sup>1</sup> hänför den till de mineral, hvilkas systematiska ställning är oviss eller hvilka visat sig vara en mekanisk blandning. CHESTER säger i »A dictionary of the names of minerals», att det utan tvifvel är en blandning. TSCHERMAK och SJÖGREN omnämna den deremot i sina läroböcker utan att sjelfva uttala sig om den. Det är isynnerhet två omständigheter, som gjort, att redan från början tvifvel uttalats om Valeriitens natur af mineral. Det är först och främst, att dess sammansättning befunnits så betydligt varierande uti de olika profven; så vexlar t. ex. *Mg* mellan 4.97—7.80 %, *Cu* mellan 16.51—18.91 %, och en dylik variation har icke konstaterats hos ett mineral, åtminstone från en och samma fyndort. Vidare är det den egendomliga sammansättningen; man känner icke något mineral med analog sammansättning, d. v. s. en vattenhaltig oxisulfid.

För att definitivt afgöra, huruvida ett verkligt mineral föreligger eller, i motsatt fall, hvilka de ingående beståndsdelarne äro, har jag underkastat Valeriiten en närmare undersökning. Dr MATS WEIBULL har godhetsfullt ställt till mitt förfogande allt å härvarande Miner. museum befintligt material, och får jag härför till honom framföra min tacksamhet liksom för alla de välvilliga råd, med hvilka han under undersökningens utförande bisprungit mig.

Vid första påseende ser det verkligen ut, som om man hade ett enhetligt mineral framför sig. Det tyckes vara en fullkomligt homogen massa, icke blott makroskopiskt utan äfven sedt i mikroskopet, vare sig man betraktar det i form af fint pulver eller i slipprof. Härvid är dock att märka att massan är fullkomligt oögenomskinlig, hvarigenom all optisk undersökning nästan omöjliggöres. Äfven dess förhållande till separationsvätskor tyder i någon mån på enhetlighet. Dess förhållande till syror visar deremot tydligt och klart, att det är en mekanisk blandning som föreligger. Behandlas den t. ex. med saltsyra, löses en del mycket lätt redan af kall syra, en annan del betydligt svårare först vid

<sup>1</sup> Tabellarische Übersicht der Mineralien. 3te Auflage.

upphettning, under det en tredje del visar sig fullkomligt olöslig, och denna sistnämnda har en betydligt högre eg. v. än Valeriiten i sin helhet.

Till den af BLOMSTRAND lemnade makroskopiska beskrifningen är icke mycket att tillägga. Emellertid har materialet å härvarande Mineralogiska museum, sedan hans publikation utkom, ökats med två nya stuffer, erhållna liksom de förra genom grufingeniör J. ANDERSSON; den ena af dessa är anmärkningsvärd därför, att två af de uti densamma förekommande körtlarne till sin beskaffenhet betydligt afvika från de öfriga. Den mindre af dessa utgöres till allra största delen liksom de öfriga af den mjuka grafitliknande massan, men innehåller dessutom i midten ett litet parti af en mörk, nästan svart, kristallinisk substans af betydlig hårdhet, så att den med lätthet repar glas. Den större körteln (till storleken något större än en hasselnöt) består ytterst af en temligen tunn mantel af den mjuka substansen, hvilken här visar en tydlig, mot midten radierande striering och en omärklig och småningom skeende öfvergång uti den inre hufvudmassan, hvilken åtminstone till öfvervägande delen utgöres af den ofvan-nämnda mörka kristalliniska substansen. Det framgick tydligt af den verkställda analysen och den optiska undersökningen att denna utgöres af *spinell*, och att den mjuka massan åtminstone delvis bildats genom omvandling af denna, hvarom mera längre fram. Således framgår äfven af dessa körtlars beskaffenhet tydligt, att icke ett enhetligt mineral föreligger.

Då det således konstaterats, att flera olika beståndsdelar ingå uti Valeriiten, gällde det blott att söka isolera och bestämma dessa, hvilket emellertid stötte på svårigheter. Närmast till hands låg naturligtvis att söka skilja dem åt genom någon separationsvätska, men vid försök, som gjordes både med ROHRBACUS lösning och med metylenjodid, visade detta sig omöjligt. Det som afskildes befans nemligen icke vara enhetligt, utan bestå af samma delar som det öfriga, d. v. s. det var i syra delvis lösligt och delvis olösligt. Orsaken till, att de olika beståndsdelarne icke låta sig isoleras på detta sätt, är tydligen den, att de uppträda

i mycket fint fördeladt tillstånd och med hvarandra intimt blandade.

Det återstod under sådana förhållanden blott att söka skilja dem genom deras olika löslighetsförhållande. Härtill användes dels ättiksyra dels saltsyra.

2.1225 g substans behandlades med ättiksyra. Den efter ett par timmars kokning erhållna lösningen innehöll 0.1185 g  $Fe_2O_3$ , 0.0605 g  $Al_2O_3$  och 0.1290 g  $MgO$ .

Efter 1 à 2 dagars ytterligare behandling med kokande ättiksyra löstes en ny del, innehållande 0.3375 g  $Fe_2O_3$ , 0.0725 g  $Al_2O_3$  och 0.141 g  $MgO$ . Således  $Al_2O_3$  och  $MgO$  i ungefär samma förhållande som i den första lösningen men relativt mycket mera  $Fe_2O_3$ . Icke spår af koppar förekom i någondera lösningen. Detta behandlingssätt medförde emellertid en väsentlig olägenhet, nämligen att vid den långvariga behandlingen med ättiksyra uti kolf fritt svafvel afskiljdes, hvilket sålunda kom med bland det öfriga olösta och förorsakade, att dettas sammansättning icke kunde kvantitativt bestämmas. Det utgjordes hufvudsakligen af koppar och svafvel samt något jern och en i salpetersyra olöslig rest.

Behandlingen med saltsyra gaf i detta afseende bättre resultat. Efter en dags behandling med kokande syra, erhöles en olöslig rest i form af ett mörk-violett, nästan svart pulver.

Analysen af detta gaf följande resultat:

0.1755 g gaf efter behandling med ryk.  $HNO_3$  0.299 g  $BaSO_4$ , 0.092 g  $Cu_2S$ , 0.004 g  $Fe_2O_3$ , spår af  $MgO$  samt en olöslig rest af 0.0575 g, bestående af spinell och något  $SiO_2$ .

Analysen ger således tillkänna, att det här uppträdande kopparmineralet är *Covellin* (kopparindigo), hvilket också tydligt framgår af dess öfriga egenskaper såsom färg, spec. vikt och löslighetsförhållanden. Den procentiska sammansättningen var:

Cu.	S.	Fe.
62.35	34.83	2.37 = 99.55 %

och således temligen nära öfverensstämmande med förut funna värden på *Covellin*, enär jernhalten troligen beror derpå, att de

här förekommande jernmineralen icke blifvit fullständigt utlösta.

Då det visats, att en del af svafvet är bundet vid kopparn i form af Covellin, måste resten vara bundet vid jernet, och härvid kan knappt tänkas mer än två möjligheter, antingen såsom pyrit eller magnetkis. Det här föreliggande mineralet är emellertid tydligen *magnetkis*, emedan substansen är löslig i saltsyra och tydligt magnetisk. Att detta senare icke kan bero på en del inströdda magnetitkorn, visas deraf, att det är hela massan, som är magnetisk, ett nytt bevis på huru intim blandningen är.

Vidare ligger det nära till hands att antaga, att *Mg* och *Al* här tillsammans med vattnet förekomma såsom *hydrotalcit*, hvilken någon gång visats uppstå genom omvandling af spinell. Då hydrotalciten vanligen innehåller något  $CO_2$  och då vid hopräkning af BLOMSTRANDS analyser dessa visade en brist af 5—7 %, misstänkte jag, att äfven här  $CO_2$  kunde förekomma och att detta ämne sålunda undgått BLOMSTRANDS uppmärksamhet. Vid kvalitativ pröfning med  $Ba(OH)_2$  påvisades också en icke obetydlig mängd deraf. Den kvantitativa bestämningen utfördes på följande sätt: profvet försattes med *HCl* och de utvecklade gaserna leddes först genom en konc.  $CuSO_4$ -lösning, derefter genom fast  $CuSO_4$ , vidare genom  $CaCl_2$  och slutligen genom *KOH*.<sup>1</sup>

0.9690 g gaf 0.0405 g  $CO_2$  eller 4.18 %.

Äro de ofvan gjorda antagandena riktiga, maste kolsyran till största delen vara bunden vid det jern, som icke förekommer såsom magnetkis.

Vid beräkning af BLOMSTRANDS analyser under ofvan nämnda förutsättningar erhålles följande resultat:

<sup>1</sup>  $CuSO_4$  binder  $H_2S$  och den öfvergående *HCl* och  $CaCl_2$  upptager vattnet.



Analys 1 och 2.		4.
<i>Cu</i> . . . 17.00	Covellin	18.91
<i>S</i> . . . 9.07		10.93
<i>S</i> . . . 13.13	Magnetkis	11.75
<i>Fe</i> . . . 20.11		17.99
<i>MgO</i> . . . 10.42	Hydrotalcit	8.28
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . 4.98		4.30
<i>H<sub>2</sub>O</i> . . . 10.77		8.60 (beräknadt)
<i>K<sub>2</sub>O</i> . . . 0.39	?	0.19
<i>Na<sub>2</sub>O</i> . . . 0.80		0.43
<i>CaO</i> . . . 0.25		0.25
<i>FeO</i> . . . 8.44	Siderit	11.81
<i>CO<sub>2</sub></i> . . . 4.18		7.16 (beräknadt)
99.54		100.60

Angående dessa analysers beräkande är följande att märka: Att magnetkisens sammansättning antagits vara den, som uppgifves vara den vanligaste, nemligen  $Fe_7S_8$ , att uti analys 1  $Al_2O_3$ , hvilken här icke blifvit direkt bestämd, beräknats efter relationen mellan  $Mg$  och  $Al$  uti BLOMSTRANDS öfriga och de af mig gjorda analyserna, hvartill jag ansett mig berättigad, då denna relation visat sig vara temligen konstant; vidare att uti analys 4 vattenhalten beräknats efter förhållandet emellan  $MgO$  och  $H_2O$  uti analys 1 och 2 samt att kolsyremängden antagits så stor, att den jemnt mättar  $FeO$ . Då vi betänka, hvilka felkällor som måste ligga uti dessa beräkningar, finna vi att analyserna stämma förvånansvärdt väl.

Beräknas *hydrotalcitens* procentiska sammansättning ur analys 1 och 4 fås:

	1.	4.	Fr. Sparum. <sup>1</sup>
$Al_2O_3$ . . . . .	19.03	20.30	19.25
$MgO$ . . . . .	39.81	39.09	37.27
$H_2O$ . . . . .	41.16	40.61	41.59
$CO_2$ . . . . .	—	—	2.61
	100.00	100.00	100.72.

<sup>1</sup> RAMMELSBERG. *Handb. d. Min. chemi*, s. 138.

Till jemförelse anføres här en hydrotalcit från Snarum i Norge, med hvilken denna närmast öfverensstämmer.

Beräknas *Sideritens* sammansättning sådan den af analys 1 framgår, erhålles:

	Beräknadt.	Fupnet.
$FeO$ . . . .	62.08	66.88
$CO_2$ . . . .	37.92	33.12
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Således en anmärkningsvärd afvikelse från den beräknade, men likväl icke större än man kunde vänta sig, då man besinnar, att den anförda  $CO_2$ -halten är funnen i ett helt annat prof och att en del af jernet möjligen och till och med sannolikt uppträder såsom hydrat, emedan magnetkisens vanliga sönderdelningsprodukter äro siderit och limonit.

Beträffande den af BLOMSTRAND funna halten af kalk och alkalier, kan det med säkerhet antagas, att dessa icke ingå uti något af de i Valeriiten förekommande mineralen, utan att de bero på någon förorening, antingen härledande sig från den omgifvande bergarten eller möjligen tillkommen under analysernas gång. Detta bevisas af den vexlande halten (i ena analysen ungefär dubbelt så stor som i den andra) samt af den omständigheten, att jag icke kunnat finna spår af kalk; någon undersökning på alkali har deremot icke gjorts. Här kan lämpligen anmärkas, att bergarten, uti hvilken Valeriiten ligger, så vidt man af den mikroskopiska undersökningen kan finna, otvifvelaktigt är serpentin.

Analysen af den här uppträdande *spinellen* gaf följande resultat:

0.1138 g gaf 0.0771 g  $Al_2O_3$ , 0.0044 g  $Fe_2O_3$  och 0.0307 g  $MgO$ .

Utfördt i procent:

$Al_2O_3$ .	$Fe_2O_3$ .	$FeO$ .	$MgO$ .
67.75	2.88	0.86	27.04 = 98.53

$FeO$  och  $Fe_2O_3$  hafva beräknats under den förutsättningen att  $RO : R_2O_3 = 1 : 1$ .

Jag skall till sist med några ord redogöra för den mikroskopiska undersökningen, hvilken lemnat fullt öfverensstämmande resultat med den kemiska. Jag har härtill blott haft ett karaktäristiskt slipprof till mitt förfogande, enär bristen på lämpligt material icke tillät förfärdigandet af flera. Detta erhöles af den ofvan beskrifna mineralkörteln, hvilken till större delen utgjordes af spinell. *Spinellen* intager också största delen af snittet; den är till färgen temligen ljus grön och är fri från inneslutningar. Den befinner sig emellertid tydligt uti omvandling; dess yttre konturer äro ojemna, och den är tätt genomdragen med sprickor, fyllda af omvandlingsprodukter. Det öfriga af snittet är fullständigt ogenomskinligt, men om det betraktas i påfallande ljus, kan man utom spinellen särskilja tvenne till färgen skarpt skilda substanser, den ena mörkbrun och den andra grå med tydlig metallglans. Den bruna massan omgifver spinellen, utfyller sprickorna uti densamma och utgöres tydligen af *hydrotalciten*, uppblandad med något eller några af de här förekommande jernmineralen, hvaraf den mörka färgen härrör. Detta framgick också af snittets förhållande vid behandling med salt-syra. Efter att hafva legat några timmar i temligen utspädd sådan, befans det hafva undergått betydliga förändringar; den bruna massan hade i hög grad angripits och delvis fullständigt utlösts, så att på sina ställen stora tomrum uppstått närmast spinellen, under det att den metallglänsande, gråa massan föga angripits — denna senare tydligvis bestående af *Covellinen* och *magnetkisen* med dess omvandlingsprodukter.

Den utförda undersökningen har således konstaterat, att Valeriiten icke är något enhetligt mineral utan en mekanisk blandning, och en ytterst fint fördelad och intim sådan, af *Covellin*, *magnetkis*, *hydrotalcit* (vare sig man betraktar denna såsom ett enhetligt mineral eller, enligt RAMMELSBURG, såsom blott en blandning af de respektive hydraten), *siderit*, troligtvis något *limonit* samt ibland äfven oförändrad *spinell*. Af dessa äro åtminstone *hydrotalciten*, *sideriten* och *limoniten* sekundära och hafva bildats den förra genom spinellens och de båda andra

genom magnetkisens omvandling. Vidare har Covellinens förekomst i Sverige konstaterats samt en spinell påvisats, som tydligt visat sig omvandlas uti hydrotalcit, något som mycket sällan iakttagits.<sup>1</sup>

Lunds Mineralog. Institut Maj 1898.

---

<sup>1</sup> DANA. A System of Mineralogy 5th. Edition, s. 179 och 799.