

MA6-1 MU 2963, 519

D

Landbouw universiteit

kleimineralogie, een
'basis'-wetenschap

519

door prof. dr. L. van der Plas

Ontvangen
16 NOV 1993

UBUNDEX

71230

KLEIMINERALOGIE, EEN "BASIS"- WETENSCHAP

door prof. dr L. van der Plas



**Voordracht bij het afscheid als hoogleraar in de
bodemmineralogie aan de Landbouwniversiteit te
Wageningen op 11 november 1993.**

KLEIMINERALOGIE, EEN "BASIS"- WETENSCHAP

Meneer de rector, dames en heren,

In de afgelopen vier en dertig jaar heb ik aan de Landbouwhogeschool, later de Landbouwuniversiteit, onderwijs gegeven en onderzoek verricht op het gebied van de bodemmineralogie. Daarnaast heb ik van tijd tot tijd meegeholpen bij het besturen van deze en andere instellingen en van de vakgroep Bodemkunde en Geologie.

Dat ik voor dit afscheidscollege heb gekozen uit de onderwerpen van mijn vakgebied en niet uit mijn ervaringen met beleid, bestuur en beheer zal sommigen bevreemden. De verklaring is eenvoudig. Onderwijs en onderzoek op het gebied van de bodemmineralogie en op het gebied van het gebruik van de bodem en van oppervlakte delfstoffen hebben mij altijd meer geboeid.

Bodemmineralogie gaat over mineralen die aan het terrestrisch aardoppervlak in de bodem voorkomen. Dat aardoppervlak is een wonderlijke omgeving. Gesteenten, die bij gebergtevorming uit de warme aardkorst omhoog komen zijn hier onderhevig aan temperaturen die schommelen tussen ca. -25°C en $+40^{\circ}\text{C}$ bij een druk van slechts één bar, terwijl een voortdurende stroom van zonneënergie via de plantengroei zorgt voor de omzetting van de in die gesteenten aanwezige mineralen. Gesteenten breken en worden onder invloed van bodemvorming verkleind. Veldspaten, kwarts, pyrobolen, en mica's, de belangrijkste mineralen van de aardkorst veranderen in oxyden en hydroxyden van ijzer en aluminium, in zouten zoals gips en calciet, en in kleimineralen, de belangrijkste mineralen van het aardoppervlak.

In dit college wil ik verhalen van de wonderlijke eigenschappen van klei en kleimineralen en van het gebruik van dit merkwaardige materiaal.

Wat is "klei"?

Klei wordt door de mens al millennia dagelijks gebruikt en werd al vroeg vermeld en beschreven. "De natura lutorum", een recente beschouwing van Mackenzie (1963) geeft een historische analyse van het denken over klei en over een classificatie van kleimineralen. Het begint met een definitie van Agricola (1546):

Klei is een eenvoudige minerale substantie die in de handen kan worden gevormd als het vochtig is en waarvan men modder kan maken als het met water wordt verzadigd.

Mackenzie merkt op dat deze definitie niet of nauwelijks afwijkt van definities uit de 18e, 19e en 20e eeuw en haalt daarbij die van Kirwan (1794), Geikie (1886) en Grim (1953) aan:

Kirwan: Klei is voor het grootste deel in water dispergeerbaar en zinkt niet onmiddellijk zoals zand; is het zo vast dat het wel zinkt dan wordt het zacht en vervloeit, soms vlug, soms traag, tot een visceuze massa of een poeder... Klei wordt hard na verhitting, bruist zelden met zuur en is daarin moeilijk oplosbaar... De samenstelling van klei is pijpaarde en silica met een afmeting van 1/100 tot 1/1000000 duim. Alle bestanddelen, behoudens water, en dat zijn er vele, horen niet bij de samenstelling van klei.

Geiki: Klei is een fijnkorrelige kleiachtige substantie, die meestal water bevat tussen de deeltjes en die in vochtige toestand met de vingers gekneed kan worden. Droog, is het zacht en brokkelig en plakt aan de tong. Geschud met water wordt het een modder en een heel klein beetje maakt een glas water troebel, zo fijn zijn de deeltjes.

Grim: De term klei veronderstelt in het algemeen een natuurlijk aardachtig fijnkorrelig materiaal dat plastisch wordt als het met een beperkte hoeveelheid water wordt bevochtigd.

Blijkbaar weet men al eeuwen dat het gaat om fijne deeltjes; plastische eigenschappen; en (in Kirwans definitie) hard worden na bakken in een vuur. Soms vermeldt men de chemische samenstelling: klei bestaat hoofdzakelijk uit aluminium-silikaten.

Veel onderzoekers, van Kirwan tot medewerkers van de STIBOKA, probeerden de definitie van het begrip klei in verband te brengen met het begrip deeltjesgrootte. Tevergeefs! Verschillende specialisten prefereren de korrelgroottegrenzen, die voor hun vakgebied van belang zijn; bodemkundigen $< 2 \mu\text{m}$; Steenbakkers $< 10 \mu\text{m}$; archeologen tot $< 60 \mu\text{m}$ en sedimentologen tussen $< 20 \mu\text{m}$ en $< 2 \mu\text{m}$.

Rest de vraag "WAT IS KLEI". Mackenzie ging na of de genoemde eigenschappen één voor één of met elkaar exclusief zijn voor dat begrip klei. Het antwoord is negatief. Toch noemt men, in ieder vakgebied waarin klei een rol speelt, een fijnkorrelig aardachtig materiaal dat tenminste twee van de genoemde eigenschappen bezit, een klei.

Het begrip kleimineraal

Volgens Hauy (1802) is klei een aggregaat van zeer kleine mineralen, een toen wel zeer moderne visie. Desondanks waren onderzoekers vóór 1930 bezig met het colloïdale of zeolitische karakter van klei en niet of nauwelijks met de mogelijk kristallijne aard van de deeltjes. Van Reeuwijk en ik schreven ter gelegenheid van het X^e Internationale Bodemkunde Congres in 1974 een overzicht over de ontwikkeling van het begrip kleimineraal. In de titel "From mutable compounds to soil minerals" gebruikten we de term "mutable compounds" die Glinka in 1927 tijdens het eerste Bodemkunde Congres voor kleideeltjes gebruikte. Het begrip kleimineraal bestond niet, ondanks de röntgenanalyse van Hadding in 1923. Wel waren veel namen¹ van kleimineralen reeds in de negentiende eeuw voor "zuivere klei" in gebruik.

Over het kristallijne karakter van kleideeltjes werd door Hendricks & Fry in 1930 gepubliceerd in Soil Science. Voor bodemkundigen werd toen duidelijk dat de kleifractie uit kleimineralen, kristallijne plaatvormige silikaten met een afmeting $< 2 \mu\text{m}$ bestaat. Mineralen, die in de kleifractie kunnen voorkomen en die we ook als grotere componenten in gesteenten kennen, worden soms tot de kleimineralen s.l. gerekend zoals hematiet, goethiet, gibbsiet, veldspaat en kwarts.

In 1930 ontrafelde Pauling de structuur van mica en van chloriet en Grüner in 1932 die van kaoliniet.

¹ Een lijst is te vinden in een appendix.

Hoffmann, Endel en Wilm komen in 1933 met een voorstel voor de structuur van montmorilloniet, dat in 1949 door de Wageningers Edelman en Favejee werd aangevochten. Er ontstond een langdurige discussie over de juistheid van één van beide structuurmodellen. In 1961 werd het pleit door Grim en Kulbicki beslecht: beide modellen kunnen naast elkaar voorkomen zelfs in één kristal. Dat heeft overigens niet tot het weer opnemen van beide modellen in de leerboeken geleid; een taak voor Wageningse onderzoekers!

De bouwstenen van kleimineralen zijn siliciumoxyde en aluminium-, magnesium- en ijzer-hydroxyde. De kristalstructuur van kleimineralen bestaat uit verschillende stapelingen van twee plaatvormige elementen. Één plaat bestaat uit siliciumoxyde tetraëders (viervlakken) in een zeshoekige rangschikking. De andere plaat bestaat uit twee lagen van OH groepen in een dichtste bolstapeling waar tussen zich aluminium-, magnesium- en/of ferro-ionen bevinden, die door steeds 6 OH-groepen in een octaëder (achtvlak) configuratie worden omringd. Er zijn twee basispakketten, één van telkens twee lagen, één tetraëder- op één octaëderlaag, zoals bij kaoliniet met een dikte van 7 Å, en één van telkens drie lagen, één octaëderlaag tussen twee tetraëderlagen, zoals bij mica (10 Å) en montmorilloniet (14 Å). Chloriet bestaat uit het drielagenpakket met een extra octaëderplaat. De drie genoemde mineralen kaoliniet, mica, en chloriet zijn belangrijke vertegenwoordigers en gaven hun naam aan de groepen van kleimineralen in de officiële classificatie. De groep waartoe de zwellende kleimineralen zoals montmorilloniet behoren kreeg de naam smectietgroep. Allofaan, een kleimineraal dat in

1816 voor het eerst werd beschreven bleek niet kristallijn te zijn.

Naast stapelingen van telkens dezelfde basispakketten, kenmerkend voor de genoemde kleimineralen, komen variaties en combinaties in de stapelingsvolgorde van de basis-pakketten voor. Een puzzelaar met gevoel voor systematiek kan zelf talloze variaties bedenken.

Door de substitutie van silicium door aluminium in de tetraëderlaag en van aluminium door ijzer of magnesium in de octaëderlaag ontstaan ladingen die zorgen voor de binding tussen de pakketten in de stapels.

Door hun kleine afmeting hebben kleimineralen een negatieve oppervlaktelading, die ook wordt bepaald door die substituties in de tetraëder- en in de octaëderlaag. Tengevolge van deze oppervlaktelading kunnen kleimineralen kationen vasthouden en afhankelijk van de samenstelling van de bodemvloeistof inruilen voor andere kationen; een zeer belangrijke eigenschap. Smectieten kunnen ook nog kationen, water en organische stoffen zoals glycol en glycerol tussen de pakketten opnemen en weer afstaan tengevolge van een relatief zwakke binding tussen die pakketten. Dit leidt tot een groot adsorptievermogen en tot het zwellen en krimpen der pakketten.

Door de plaatvorm, de geringe plaatdikte en de kleine deeltjes heeft klei een groot soortelijk oppervlak. Eén gram Ca-montmorilloniet kan een soortelijk oppervlak hebben van 750 m^2 , een aardig bouwperceeltje. Kaoliniet heeft een soortelijk oppervlak tussen 5 en $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nu we weten wat klei is, zullen we nagaan welke rol het speelt en speelde in de ontwikkeling van de mens en de samenleving.

Klei een grondstof bij de schepping?

In Genesis 2 vers 7 lezen we:

"Toen formeerde de Here God den mens van stof uit den aardbodem en blies den levensadem in zijn neus; alzo werd de mens een levend wezen."

Ook in andere scheppingsverhalen uit het Midden-Oosten is klei de grondstof waaruit een moedergodin of een god de mens heeft geschapen.

De wiskundige en astronoom Omar de Tentmaker (Omar Ol Khayyami), die leefde van 1048 tot 1122, verwijst in zijn Rubaiyat, een bundel kwatrijnen, naar die functie van klei met de volgende regels:

"With Earth's first clay they did the last Man's knead,
and then of the last harvest sow'd the seed:
Yea, the first morning of creation wrote
what the last dawn of reckoning shall read."

Vertaling Edward Fitzgerald

Klei speelt overigens niet alleen in mythen en legenden over de schepping een rol; ook de wetenschap ziet in klei een stof die misschien de oorsprong van leven heeft bevorderd. Sedert het midden van de vorige eeuw houden biologen en scheikundigen zich bezig met de geochemische oorsprong van leven aan het oppervlak van een "probiotische aarde". Men ging daarbij aanvankelijk uit van geochemisch gevormde organische moleculen.

In 1926 stelt Muller dat de eerste "organismen" niet anders dan "naakte genen" zouden zijn.

Inmiddels weten we dat de voor het leven essentiële moleculen in alle organismen dezelfde zijn, dat een aantal bouwstenen van suikers en aminozuren in een zuurstofarme atmosfeer door bliksem kunnen ontstaan evenals 4 van de 20 aminozuren die in proteïnen voorkomen. Maar het is niet gelukt om nucleotiden langs geochemische weg te maken. Het huidige biochemische systeem voor de instandhouding van leven is daarvoor te ingewikkeld. Volgens sommige onderzoekers is dat systeem (waarschijnlijk afkomstig van een gemeenschappelijke voorouder van alle huidige organismen), dus niet het oudste systeem.

Cairns-Smith (1985) noemt drie voorwaarden waaraan de eerste "organismen" zouden moeten voldoen. Ze moeten zich vermenigvuldigen, van tijd tot tijd muteren en zo evolueren. Ze moeten eenvoudig van samenstelling zijn. En ze moeten opgebouwd zijn uit chemische substanties die op het aardoppervlak voorkomen. Die simpele "organismen" (naakte genen volgens Muller) zijn een soort mal met de voor reproductie noodzakelijke informatie.

In 1966 liet Cairns-Smith zich inspireren door een vraag die al een tiental jaren circuleerde:

"Zijn de voorlopers van het leven kleimineralen?"

Die vraag volgt uit de overweging dat kleimineralen - gestapelde plaatvormige aluminiumsilikaatkristallen met vele varianten, defecten en vergaarfouten - aan het aardoppervlak "vanzelf" ontstaan. De vorming

lijkt op de reproductie van genetisch materiaal. Het oppervlak van een bestaand kleimineraal is een mal voor de vorming van een nieuwe stapel kristalplaten, die geordend op het bestaande kristaloppervlak groeit. Als de stapel daarna splijt heeft men twee of meer nieuwe kristallen.

Het voorkomen van klei in een abiotische omgeving, ijzer-montmorilloniet op het oppervlak van Mars, is door gegevens van de "Viking landers" aannemelijk gemaakt (Smith 1979). Kleimineralen en "organische moleculen" komen samen voor in koolstofhoudende meteorieten (chondrieten) met een ouderdom van 4.5 miljard jaar.

De volgende stap is de introductie van organisch materiaal in wat Cairns-Smith de "clay-gene" noemt. Klei-organische-stof complexen zijn in de bodemkunde en in de chemische industrie bekend. Simpele organische moleculen kunnen een rol spelen bij het vormen van kleimineralen; sommige organische stoffen hechten zich aan het oppervlak en veranderen de fysische eigenschappen van een kleipasta of beïnvloeden de morfologie van het kleimineraal; sommige kleimineralen bevorderen de synthese van bepaalde organische stoffen.

Cairns-Smith veronderstelt na het ontstaan van RNA-achtige stoffen in het klei-organische-stof complex een "Genetic takeover" als het "klei-organische-stof organisme" zich een "behulpzame" omgeving heeft geschapen waarin een "organisch gen" beter kan functioneren dan het "klei gen". In de nu volgende fase van de evolutie wordt de rol van het kleimineraal teruggedrongen tot het uit het organisme is verdwenen.

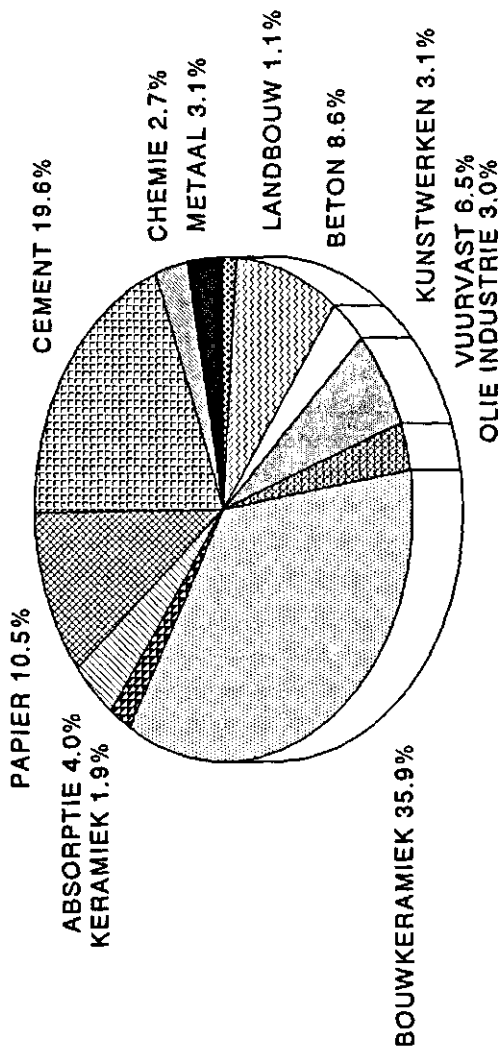
Deze ideeën werden tijdens een "internationale bijeenkomst" in Glasgow door een grote groep vooraanstaande geleerden besproken (Cairns-Smith en Hartman 1986). Dat leverde voldoende onderwerpen voor multidisciplinair onderzoek.

Hoe belangrijk is klei en zijn kleimineralen

De afhankelijkheid van de samenleving van klei is groot: De gemiddelde burger, in de "Westerse Samenleving" gebruikt per jaar ca. 45 kg. aluminium, ca. 120 kg. kalk, ca. 300 kg zout, ca. 450 kg. ijzererts, en meer dan 400 kg klei, (Mineral Facts and Problems 1975; Mineral Industry Surveys 1990). Van die klei gebruikt één persoon per jaar: ca. 250 kg. als bouwmaterialen, ca. 40 kg. in papier en ca. 12 kg. voor de produktie van brandstof. De overige 100 kg gaat naar de chemische industrie, voor verf, plastic, medicijnen, cosmetica en kunstmest; het wordt gebruikt in veevoer, voor serviesgoed, door de tandarts en in de textielindustrie, Figuur 1. Men gebruikt 6 soorten klei: "Common clay & shale", voor baksteen; "ball clay", voor sanitair en serviesgoed; "kaolien", voor porselein, papier, rubber en verf; "fire clay", voor cementovens, glasovens, steenovens en dergelijke; bentoniet voor de kattenbak, het veevoer, de petrochemische industrie; "fuller's earth" voor het reinigen van wol. De hoeveelheden zijn gegeven in Figuur 2. Blijkbaar zijn de belangrijkste sectoren: landbouw, keramiek, alle aspecten van het reinigen, de chemische en de petrochemische industrie en papier.

GEBRUIK VAN KLEI PER SECTOR, 1989

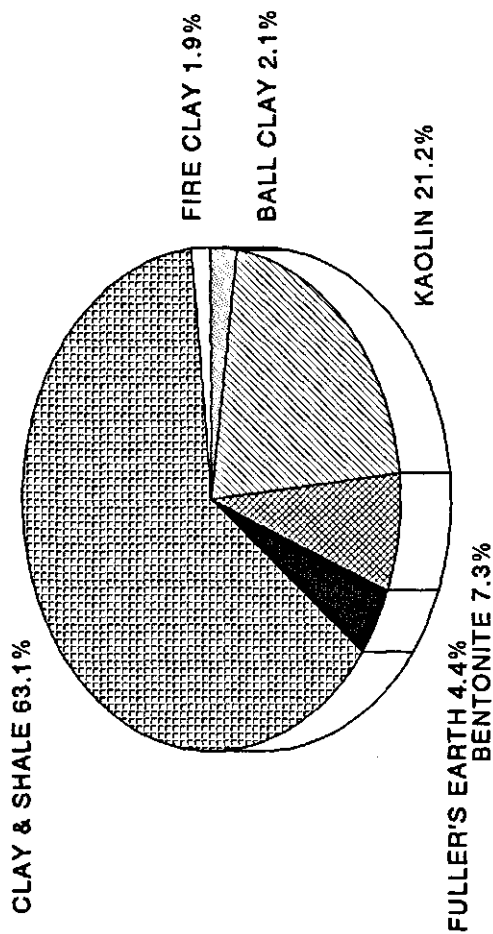
Data voor de Verenigde Staten



Figuur 1.

GEBRUIK VAN KLEI PER SOORT, 1989

Data voor de Verenigde Staten



Figuur 2.

Klei in de landbouw

In het land tussen Eufraat en Tigris, een kleivlakte, begon men ca. 12000 jaar geleden met landbouw. Toen het klimaat droger werd ontwikkelde men irrigatie waarvoor dit vlakke gebied zich goed leende. In Egypte, ook al vroeg een landbouwgebied, was men zich zeer bewust van het belang van de jaarlijkse overstroming van de Nijl, die met de klei nieuwe vruchtbaarheid bracht. Zowel in Mesopotamië als in het oude Egypte vindt men de relatie rivier, grond en vruchtbaarheid terug in mythen en rituelen. In Mesopotamië werden die mythen op kleitabletten opgeschreven! Grieken en Romeinen schreven ook over landbouw, tuinbouw, veeteelt, paarden fokken en goede grond.

De laatste tijd begrijpt men iets beter wat de samenstelling van de kleifractie voor de bodem en voor de agrarische produktie betekent. Dixon (1991) heeft dat onlangs samengevat. Mineralen in de kleifractie geven de grond zijn typische kleur zoals hematiet (rood), goethiet (bruingeel), mangaanmineralen (zwart). Kleimineralen bepalen het vochthoudend-vermogen en samen met organische stof de stabiliteit van de bodemstructuur. Ze hebben zo een grote invloed op de groundbewerking en aspecten van mechanisatie. Een onderwerp dat beslist nader onderzoek behoeft.

Natuurlijke bodemvruchtbaarheid is mede afhankelijk van kalium in mica's en van het langzaam naleveren van plantenvoedende kationen zoals kalium, magnesium en calcium vastgehouden door de negatieve lading aan het oppervlak van kleimineralen. Dit uitwisselingsmechanisme regelt ook de zuurgraad van de bodemvloeistof.

In onze tijd wordt veel onderzoek gedaan naar de rol van kleimineralen bij het compenseren van de huidige verzuring. Kleimineralen beïnvloeden ook de effecten van verontreiniging bijv. door het adsorberen van radioactieve elementen zoals Cs en de retentie van zware metalen, organische oplosmiddelen en pesticiden. IJzer- en mangaanoxyden in de kleifractie spelen hierbij ook een rol. Kleimineralogie is een noodzakelijk gereedschap bij dit soort onderzoek.

Opmerkelijk is de rol van vrijwel monominerale kleifracties in de grond. Voorbeelden zijn vertisolen en oxisolen. Vertisolen (Blokhuis 1933) bevatten vrijwel uitsluitend het zwellende kleimineraal montmorilloniet in de fijne fractie. Het zwellen in natte tijden geeft een zware nauwelijks te bewerken grond. Geadsorbeerd natrium door verzouting leidt bovendien tot een sterker zwellend vermogen dan geadsorbeerd K, Ca of Mg en een zekere mate van tixotropie (een dikvloeibaarheid die door bewegen in dunvloeibaarheid overgaat) met een negatief effect op de structuurstabiliteit. Het krimpen in droge tijden uit zich in de vorming van een oppervlak met diepe brede scheuren "waar je een fiets in kunt stallen"; terwijl de grond steenhard kan worden. Oxisolen zijn rijk aan kaolinite en gibbsite en geven door een geringe structuurstabiliteit problemen bij de grondbewerking.

Klei als grondstof voor gebruikskeramiek

Klei is een ideale grondstof voor het maken van keramiek omdat bij relatief lage temperatuur de zeer kleine deeltjes hun water (vanaf 550 °C) en hun structuur kwijtraken en dan aan elkaar sinteren (ca. 800 °C) terwijl het werkelijk smelten bij veel hogere

temperatuur (ca. 1050 °C) optreedt. De eerste sporen van het gecontroleerde gebruik van vuur vinden we bij *Homo Erectus* in het midden Pleistoceen. De eerste keramische voorwerpen, beeldjes, dateren van 25000 - 23000 jaar geleden (Dolni Vestonice). Omstreeks 10000 jaar geleden, het begin van het Holoceen en van het Mesolithicum, treden er veranderingen op in het klimaat, in de flora en de fauna en in de hoogte van de zeespiegel (Whittle 1985). Dan verschijnen de sporen van veehouderij, van landbouw en de eerste keramische gebruiksvoorwerpen. Momenteel onderzoeken we Zuidsoedanees aardewerk uit een periode tussen het achtste en zevende millennium BC (Khabir 1987).

In West-Europa vinden we laat Mesolithische keramische gebruiksvoorwerpen in Thessalië uit het achtste en zevende millennium BC. Studenten van de vakgroep Bodemkunde en Geologie hebben onder leiding van Pons en mij een aantal seizoenen samengewerkt met een Amerikaans-Yugoslavisch archeologisch team van Ruth Tringham en Bogdan Bruckner bij de opgraving van een Neolithische nederzetting (4300 tot 3100 BC) in Opovo. De huizen bevatten een broodoven, een lemen stookplaats en grote hoeveelheden aardewerk. Opmerkelijk is de verscheidenheid der keramische voorwerpen. Potten, weefgewichten, zinkers voor fuiken of visnetten, komfoortjes, driepotige tafeltjes en kleifiguurtjes van beesten en mensen. Uit de aardewerkanalyse blijkt bovendien dat men de potten bakte bij ca 900 °C in eenvoudige cilindrische ovens die nu nog in Zuid Europa gebruikt worden.

De kleivoorbereiding en de stooktechniek werd snel

verbeterd. Laat Neolithisch en Bronstijd aardewerk (ca 1800 BC) uit Thessalië en Phaistos (Kreta) illustreren dit. In Korinthe ontwikkelde men de zwartfiguur techniek rond 700 BC, een ingewikkelde truc met zeer fijn ijzerhoudend slib en het spelen met reductie en oxydatie in de houtgestookte oven. De roodfiguur vazen, drinkschalen en prijzen voor sportwedstrijden werden tenslotte in gespecialiseerde productiecentra in zeer grote aantallen gemaakt en geëxporteerd. Later produceerden de Romeinen een typisch glad roodgekleurd aardewerk, terra sigillata, ook op semi-industriële wijze. Overal waar Romeinse legers geweest zijn vindt men scherven van dit aardewerk dat deel uitmaakte van de PSU van de Romeinse soldaat.

In de 4e eeuw BC werd in China al steengoed gebakken bij temperaturen boven 1100 °C. Deze kwaliteit werd in Europa pas eeuwen later geëvenaard. De klei van Kaulin waarvan het Chinese porselein is gemaakt dat naar Europa geëxporteerd werd is vanaf de elfde eeuw AD tot 1964 ontgonnen (Keller et al., 1980)!

Klei als grondstof voor bouwmaterialen

Men gebruikt klei ook voor de fabricage van bouwmaterialen waarvan vroege voorbeelden uit Mesopotamië bekend zijn. Het begon met in de zon gedroogde blokken klei, adobe, die nog steeds gebruikt worden. De eerste bakstenen werden rond 3000 BC gemaakt (Genesis 11, vers 3).

De Romeinen ontwikkelden vanaf 100 BC een baksteencultuur (Hollestelle 1976, Paecock 1982).

Soms werden zeer grote gebouwen zoals de Basilica en de Kaiserthermen in Trier, AD 310, in baksteen uitgevoerd. Internationaal bekend is het complex Romeinse steenovens en pottenbakkersovens "de Holdeurn" in de stuwwal bij Nijmegen. De grootste oven had een diameter van ongeveer 10 m. Dit door stempels goed gedateerd "militair-industriële complex" draaide van ca 100 tot ca 260 AD.

Na de Romeinse tijd bouwde men in onze streken eeuwenlang met hout of natuursteen. Pas in de twaalfde eeuw worden weer stenen gebakken voor stadsmuren, kerken en kastelen (Hollestelle 1976). Stadsbranden noodzaakten tot het gebruik van baksteen voor huizenbouw; het rietdak en strodak werd vervangen door pannen. Stedelijke overheden gaven aanvankelijk zelfs subsidie in de vorm van gratis stenen en pannen. Berucht is de brand van Londen van 1666, die een grote stad van houten huizen verwoestte, waarna een stad van baksteen werd opgebouwd. We bouwen nog steeds in baksteen en gebruiken per persoon ca. 100 bakstenen per jaar. Huidig onderzoek is gericht op brandstofbesparing en het verwerken van afval zoals havenslib in de grondstof van bouwkeramiek. Onderzoek, waarvoor kleimineralogie onmisbaar is.

Voldersaarde en bentoniet

Klei werd en wordt gebruikt om te wassen, te verven en te genezen. In het oude Egypte wasten vrouwen hun haar met klei uit de Nijl. Volder, foulon, fuller, walker, tucker of tukker zijn de beroepsnamen van de lieden die zich bezig hielden met het wassen en verven van wol en wollen stoffen en het maken van

vilt, waarbij Ca-montmorilloniet wordt gebruikt; vandaar de naam "voldersaarde" of "fuller's earth". Voldersaarde van superieure kwaliteit werd gevonden op Kimolos, een der Cycladen. Het was het best bekende wasmiddel in de antieke wereld en wordt - als in een reclamespot - genoemd in het toneelstuk de Kikkers van Aristophanes (405 BC.). Een voorraad voldersaarde is bij de opgraving van de textielstad Pompeï gevonden. De aarde van Kimolos bleef een belangrijk exportprodukt tot in de late Middeleeuwen; de groeve is nog steeds in gebruik.

Robertson (1986) die een groot deel van zijn leven onderzoek gedaan heeft met fuller's earth geeft eigenschappen en gebruik van voldersaarde weer in een soort "schijf van vijf. De oorzaak van die vele mogelijkheden van Ca-montmorilloniet is de relatief zwakke binding tussen de pakketten waardoor hier water en uitwisselbare kationen een plaats vinden. In relatief droge vorm bevat het materiaal 6 watermoleculen per dubbele eenheidscel van acht siliciumatomen en bij hoge vochtigheid acht watermoleculen. Als droge fuller's earth (4% tot 6% water) in contact komt met bijv. spijsolie worden de kleur-, smaak- en reukstoffen via een chemisch uitwisselingsproces aan het water in de klei gebonden. Daarom gebruikt men vanaf het begin van deze eeuw fuller's earth voor het raffineren van spijsolie.

Adsorptie is de belangrijkste eigenschap van voldersaarde en vele gebruiksmogelijkheden zijn door de industrie gepatenteerd. Ze liggen op het gebied van het verwijderen van ongewenste verontreinigingen uit dranken, glucosestroop en vruchtesappen. Dezelfde eigenschap wordt gebruikt bij het uitspoelen van

textiel na een verfbad. Het dumpen van de gekleurde suspensie, die daarna overbleef werd als een milieu-probleem gezien en de fabriek van Batley Carr moest al in 1912 sluiten!

Het gebruik van voldersaarde als medicijn en schoonheidsmiddel behoeft speciale aandacht. Robertson (1986) schrijft dat Bolus Armenia, een ijzerhoudende montmorilloniet, aanbevolen werd vanwege de "alexifarme" en "antipestilente" werking waarmee Samuel Ward in 1776 bedoelde dat het vergiftiging en maagdarminfecties kan bestrijden; bovendien werkt het bloedstelpend! In het begin van deze eeuw ontdekte men de preferente adsorptie van alkaloïden, sindsdien wordt voldersaarde gebruikt bij de zuivering van alkaloïden en bij het bestrijden van vergiftiging met deze stoffen. Het is onderdeel van de zalfbasis van steriliseerbare crèmes met antibiotica en wordt in oorlogstijd gebruikt om gifgasblaren sneller te laten genezen.

In de cosmetica werd fuller's earth tot voor kort veel gebruikt voor het reinigen van de huid met een kleimasker. Het is het traditionele haarwasmiddel in Azië en Afrika, bestanddeel van de zeep die men gebruikt in garages en het "ontspannende" modderbad.

De laatste jaren wordt intensief onderzocht of geprepareerde bentoniet en montmorilloniet toegevoegd aan veevoer met mycotoxinen of met zware metalen zoals lood of cadmium kan verhinderen dat deze stoffen in het vlees of de melk komen. Ook wordt nagegaan of het de verstoring van de fysiologie van het dier kan opheffen (Piva et al. 1988; Schwarz & Werner 1987; Taylor et al. 1991).

Vanaf 1929 wordt bentoniet gebruikt bij de oliewinning. De "dikspoeling", de soortelijk zware vloeistof die men gebruikt bij het boren naar olie, bestaat uit water, klei, zwaarspaat en andere stoffen. Het moet het boorgat afsluiten ook als de gasdruk ineens sterk toeneemt.

Sedert omstreeks 1935 het katalytisch kraken een gevestigde methode in de chemische industrie werd namen de literatuur en het aantal patenten over het gebruik van bentoniet en voldersaarde voor katalysatoren sterk toe. Deze belangstelling dankt dit materiaal evenals kaoliniet en attapulgië aan de kristalstructuur, de oppervlaktelading en de chemische samenstelling.

Nu men zich realiseert dat het storten van vuil de grond en het grondwater kan verontreinigen zien we fuller's earth en bentoniet een steeds grotere rol spelen als afdichtingsmateriaal voor vuilstortplaatsen en als ondoorlatende bodem van zulke stortplaatsen (Hoeks et al. 1987, Boels en Wiebing 1990, Schneider & Göttner 1991).

Voor sommige doeleinden moet het kleimineraal gezuiverd of een beetje veranderd worden. Dat zuiveren is vaak zo kostbaar dat men zich heeft afgevraagd of het niet eenvoudiger is het kleimineraal of iets dat daar structureel veel op lijkt te synthetiseren. De "Laporte industries Ltd" was de eerste die met een synthetische klei, Laponiet (een stof verwant aan voldersaarde), op de markt kwam. In de literatuur en de patentliteratuur van de laatste jaren vinden we syntheses van kaoliniet, attapulgië en bentoniet. Uit dit relaas over voldersaarde blijkt dat

hier nog voldoende mogelijkheden voor onderzoek liggen waarvoor kleimineralogie de basis wetenschap is.

Klei en papier

Het Egyptische Papyrus bestond rond 2400 BC uit een mat van verlijmde geplette plantenstengels. Omstreeks 100 AD ontwikkelde de Chinees Ts'ai Lun het maken van "geschept papier" uit een pulp van hennep, en andere vezels. Het zo verkregen papier is vrij transparant en heeft een ongelijk zuigend oppervlak. Daarom gebruikten de Chinezen rond 700 AD gips als pigment voor het "strijken" of "coaten" en gelatine of stijfsel als bindmiddel om dit papier gladder en opaak te maken. In Europa komt "geschept papier" eerst vanaf de dertiende eeuw in gebruik, het strijken volgt veel later. Kaolien bleek later een ideale vulstof omdat het stabiele suspensies kan vormen; het is een ideale "coating" omdat goed kristallijne kaolinit de vorm heeft van zeshoekige schubjes, die als dakpannen over elkaar op het papieroppervlak gaan liggen.

Het papier van de krant bevat vrijwel geen vulstof maar al het andere papier, dat van het schrijfblok, van de tekstverwerker, van Soil Science, van Panorama of Privé is gevuld, gelijmd, gesatineerd en soms gestreken. De vulstof die aan de pulp wordt toegevoegd vermindert het transparante karakter en maakt het papier beter geschikt voor tweezijdig bedrukken. Het in de eindfase van de produktie satineren zorgt voor een glad glanzend oppervlak en het strijken, het aanbrengen van een dunne laag goed kristallijne kaolinit, geeft papier die eigenschappen die nodig zijn voor kunstdruk in meer kleuren.

In 1870 krijgt H.D. Pochin en Co. in Engeland patent op het gebruik van kaoliniet voor het "coaten" van papier. Daarna neemt kaolien èn als vulstof èn als "coating" snel de markt over.

Er is nog steeds veel onderzoek nodig (Murray 1964, Bundy & Ishley 1991) om de eigenschappen en de juiste voorbehandeling van kaolien aan te passen aan de eisen van de huidige snelle en vrijwel automatische papiermachines. Kaolien moet makkelijk peptiseren om een goede suspensie te kunnen maken. Bij aanwezigheid van zeer kleine deeltjes is dit lastig, die moeten dus verwijderd worden. Speciale druktechnieken bijv. rotogravure, vragen bepaalde optisch eigenschappen van papier die men kan bereiken met een uitgezochte deeltjesgrootte en mooie zeshoekige kristallen.

Bovendien blijkt niet elke grondstof geschikt te zijn. Onderzoek met elektronenmicroscopie en röntgen-diffractieanalyse leert dat kaoliniet met een goede kristalliniteit, een juiste deeltjesgrootte en een goede morfologie maar in een paar grote vindplaatsen op de wereld voorkomt; in Georgia en South Carolina in de US en Cornwall en Devon in Engeland. En ook dan moet er nog veel aan voorbehandeling worden gedaan.

Telkens opnieuw vragen technische ontwikkelingen en nieuwe eisen van drukkers en andere gebruikers om grondstoffen die beter voldoen. Voor de papierindustrie is geavanceerde kleimineralogie onmisbaar.

Dames en heren,

Ik heb geprobeerd U het belang van klei voor onze samenleving te schetsen. In de laatste tien millennia heeft zich een Kleitijd ontwikkeld die door archeologen en historici wordt onderverdeeld in Neolithicum, Bronstijd, IJzertijd, "Aluminium-Siliciumtijd" en onze eigen "Plasticiteit". Nederland is een kleirijk land maar mist voorkomens van kaoliniet of voldersaarde. Die grondstoffen worden voorbehandeld ingevoerd. Toch heeft het zin de vraag te beantwoorden aan welke instellingen van hoger onderwijs en vanuit welke discipline de fundamentele aspecten van de kleimineralogie en de toepassingen van klei moeten worden onderwezen.

Wageningen heeft, sedert het werk van Edelman en Favejee na 1939, een internationale naam op het gebied van kleimineralogie. De Wageningse groep is gespecialiseerd in de rol van klei in de bodem en bij de plantenvoeding en in het belang van klei als oppervlaktedelfstof voor de landinrichting, de waterkering en de grofkeramische industrie. Daarnaast is de LUW in Nederland een van de weinige plaatsen waar de kleimineralogie nog onderwezen wordt. De onderwerpen voor onderzoek liggen voor het oprapen. Het onderwijs en het onderzoek zijn straks bij Peter Buurman in goede handen. Ik hoop dat "Wageningen" zich zal blijven inzetten voor de bodemmineralogie en de kleimineralogie in het bijzonder.

Literatuur

- Blokhuis W.A., 1993. "Vertisols in the central clay plain". Thesis Agricultural University, Wageningen, 418p.
- Boels, D. & R. Wiebing, 1990. "Durability of sand bentonite liners in surface cappings of waste deposit sites". The Winand Staring Centre, Rept.42, Wageningen, the Netherlands. 42 p.
- Bundy, W.M., & J.N. Ishley, 1991. "Kaolin in paper filling and coating". *Applied Clay Science* 5 397-420.
- Cairn-Smith, A.G., 1985. "The first organisms" *Sci.Amer.* 252 6, 74-82.
- Cairns-Smith, A.G., & H.Hartman,ed. 1986. "Clay minerals and the origin of life". 193 p. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Dixon, J.B., 1991. "Roles of clay in soils". *Applied Clay Science* 5 489-503.
- Edelman, C.H., & J.Ch.L.Favejee, 1949. "On the crystal structure of Montmorillonite and Halloysite". *Z.Kristallogr.* 106 417-431.
- Grim, R.E., & G.Kulbicki, 1961. "Montmorillonite: High temperature reactions and classification". *Amer.Miner.*, 46 1329-1369.
- Grüner, J.W., 1932. "The crystal structure of kaolinite". *Z.Kristallogr.* 83 75-88.
- Hadding, A., 1923. "Eine röntgenografische Methode kristalline und kryptokristalline Substanzen zu identifizieren". *Z. Kristallogr.* 58 108.
- Haüy, R.J., 1822. "Traité de Minéralogy" 2e ed. T.4, p 557. Bachelier, Quai des Augustins, Paris.
- Hendricks, S.B., & W.H.Fry, 1930. "The results of X-ray and microscopic examination of soil colloids". *Soil.Sci.* 29 457-478.

- Hoeks, J., H.Glas, J.Hofkamp, & A.H.Ryhiner, 1987. "Bentonite liners for isolation of waste disposal sites". *Waste Management & Res.* 5 93-105.
- Hofmann, U., K.Endel, & D.Wilm,1933. "Kristalstruktur und Quellung von Montmorillonit". *Z.Kristallogr.* 86 340-348.
- Hollestelle, J., 1976. "De Steenbakkerijen in de Nederlanden tot omsreeks 1560". 336 p. Gysbers & Van Loon, Arnhem, Nederland.
- Keller, W.D., Hsia Cheng, W.D. Johns & Chi-Sheng Meng, 1980. "Kaolin from the original Kauling (Gaoling) mine locality, Kiangsi province, China". *Clays & Clayminerals* 28 97-104.
- Khabir, A.R.M., 1987. "New Radiocarbon dates for the "early Khartoum" tradition. A new contribution from Sarurab-II, Khartoum Province, Sudan." *Current Anthropology* 3 Vol.28.
- Mackenzie, R.C., 1963. "De natura lutorum". *Clays & Clay Minerals*, 11 11-28
- Murray, H.H., 1964. "Paper coating pigments" TAPPI Monograph Series No 30. New York.
- NN 1975. "Mineral Facts and problems". Bureau of Mines Bulletin 667, 1259 p.
- NN 1990. "Clay in 1989". Mineral industry surveys; U.S. Dept of the Interior, Bureau of Mines, Annual Advance Summary, (Sarkis G.Ampian & Rosa L. McGee" 25 p.
- Pauling, L., 1930a. "The structure of micas and related minerals". *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 16 123.
- Pauling, L., 1930b. "The structure of the chlorites". *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 16 578.

- Peacock, D.P.S., 1982. "Pottery in the Roman world: an ethnoarchaeological approach". Longman, London, 192 p.
- Piva, G., G.Fusconi, L.Stefanini & al. 1988; "Effect of feed supplemented with bentonite on the transfer of Cesium 137 and Cesium 134 from forage to milk". *Zootech. Nutr. Anim.* 14(4) 307-313.
- Robertson, R.H.S., 1986. "Fuller's Earth, a history". 421 p. Volturna, Hythe, UK.
- Schneider, W. & J.J.Göttner. 1991. "Schadstofftransport in mineralischen Deponieabdichtungen und natürlichen Tonschichten". *Geol.Jb.* C58 3-132.
- Schwarz, Th. & E. Werner, 1987. "Carry-over of potentially toxic elements from bentonite into animal tissue and organs". Mengen-Spurenelementen Arbeitstag. 1 92-98. A.Manfred ed. Karl-Marx Univ. Leipzig.
- Smith, J.V., 1979. "Mineralogy of the planets: a voyage in space and time". Hallimond lecture, Centenary of the Mineralogical Society 1976. *Miner. Mag.* 43 (325) 1-88.
- Taylor, D.R., K.A.Delaney & T.D. Phillips. 1991. "Montmorillonite feed additive for inactivation of mycotoxins". *PCT. Int. Appl.* 42 p. WO 9113555 A1 19 Sep 1991, WO 91-US1498 5 Mar 1991.
- Van der Plas, L. & L.P. van Reeuwijk, 1974. "From mutable compounds to soil minerals." *Geoderma*, 12, 385-405.
- Whittle, A., 1985. "Neolithic Europe". Cambridge World Archaeology Ser., Cambridge University Press, 363 p.

Appendix

Namen van klei en kleimineralen:

Kaoliniet: S.W. Johnson & J.M. Blake 1867. Amer.J.Sci. ser. 2 43 351, vervangt de namen steinmark & lithomarge "which have been so loosely applied that they do not define it". Syn. ancudiet, carnat, clayite (Mellor), colyrum, fuller's earth (part), kaolin (part), lithomarge (part), neokaolin, pholeriet, porselein aarde (part). Var. anauxiet, faratsihiet, chrom-kaoliniet. De naam is een verbastering van de naam van de vindplaats Kaulin een dorpje naast de Kaulin mijn, Kiangsi Prov. China. De kaolien komt voor als een residuair verweringsproduct van graniet en pegmatiet. De mijnbouw activiteiten begonnen in de 11e eeuw, de laatste mijn werd in 1964 gesloten. Keller et al. Clays & Clay miner. 28 97-104 1980. Kaoliniet is een mineraal zonder specifieke TL (type locality). Behoort tot de kaoliniet serpentijn groep.

Illiet: R.E. Grim, R.H. Bradley & W.F. Bradley 1937. Amer.Min. 22 816. Naam voor de mica-achtige substanties van kleirijke sedimenten. Genoemd naar de staat Illinois. Fleischer 1980 Gloss.Miner.Spec. definieert het als een groep van mica-kleimineralen. Naam is in discussie. Illiet is een mineraal zonder specifieke TL. Behoort tot de mica groep.

Muscoviet: J.D. Dana, 1850; 6th ed. 1892 with app. I & II 1909, printed 1914. Vervangt common mica, potash mica, enz. De naam van vitrum muscovitum, moskovisch glas, omdat het als vensterruit gebruikt werd. Syn. damsiet, ammochrysos, kattengoud of kattenzilver, Frauenglass, mariaglas, margarodiet,

damouriet (Delesse). Muscoviet is een mineraal zonder specifieke TL. Behoort tot de mica groep.

Halloysiet: P. Berthier, Ann.Ch.Phys. 1826 32 332. TL Angleur bij Luik, België. Naam voor O.d'Halloy. Syn. galapectiet, endelliet, gummiet (Breithaupt). Behoort tot de kaolinet-serpentijn groep.

Allofaan: F. Strohmeier, Götting.gelehrte Anz. 1816, p 1251. TL Greifenstein, Saalfeld, Duitsland. Naam Gr. allos (anders), phainestai (lijken). Syn. alhuyariet, riemanniet, allophaniet.

Serpentijn: G. Agricola (Bauer), De natura fossilium 1546, p. 304-309. Serpentaria, genoemd naar het gevlekte uiterlijk als van een slang, Lat. serpens. Plinius de oudere, Naturalis historia 77 AD, beschrijft het onder de Griekse naam ophites. Naam voor een groep mineralen, voor een soort gesteente en voorheen voor het mineraal chrysotiel. Serpentijn is een mineraal zonder specifieke TL. Behoort tot de kaolinet-serpentijn groep.

Montmorilloniet: Mauduyt, Bull.Soc.Géol.France, ser.2 4 168, 1847. Aanvankelijk montmorilloniste genoemd. De verandering in montmorilloniet door C.F. Naumann 1850 in Elem.Min. 2nd. ed. p.307. Syn. confolensiet A.A. Damour & L.A. Salvétat 1847 Ann.Chim.Phys. ser. 3 21 376. TL Mont morillon, Frankrijk. Behoort tot de smectiet groep.

Smectiet: L.A. Salvétat, Ann.Chim.Phys. ser. 331 102, 1851. Een groenig gelatineus materiaal van Condé, bij Houdan Seine/Oise, Frankrijk. Dana 6 ed. rangschikt het onder halloysiet. A. Breithaupt 1841

Vollst.Handb.Min. deel 2 344: modificatie van smectis, een oude naam voor fuller's earth. Syn. terra/creta fullonum (Dana 6 ed. 695), Walkthon, Walkerde, terre à foulon. Groepsnaam voor de mineralen van de montmorilloniet groep.