

Silica en veldspaat

Samenvatting

In dit artikel wordt een overzicht gegeven van de voorkomingsvormen van de twee elementen Silicium en zuurstof, die samen meer dan driekwart van de massa van de aardkost uitmaken. Tevens wordt ingegaan op het belang van de silica mineralen voor de economie. Deze mineralen zijn van groot belang voor de huidige welvaart. Daarbij hoeft niet alleen aan de klassieke toepassingen in de bouw worden gedacht, maar ook aan toepassing in bijvoorbeeld de optische industrie en de micro-electronica.

Summary

This article reviews the various appearances of the two main elements of our earth's crust, silicon and oxygen. The economic importance of the silicates is highlighted.

The silicate minerals are of utmost importance for our prosperity. One cannot only think of the classical applications like building materials, but also of applications in the optical industry and micro electronics.

Inleiding

De twee elementen die samen meer dan driekwart van de massa van de aardkost uitmaken, zuurstof en silicium, vormen een oxide, dat aan het terrestrische aardoppervlak in grote hoeveelheid en in veelheid van vormen voorkomt, zie tabel 1.

Silicium, een boeiend element, vertoont in zijn chemisch en structureel gedrag verwantschap met borium en met koolstof maar ook grote verschillen zoals het verschijnsel dat koolstof ook een covalentie minder dan vier vertoont en silicium naast de waarde vier ook zes kan vertonen zoals in fluorosilikaten. Voorts komt silicium in de natuur niet elementair voor en koolstof wel; terwijl er een groot stabiliteitsverschil is tussen analoge C en Si verbindingen.

De in de natuur voorkomende oxiden en hydroxiden van silicium en de silikaten zijn allen opgebouwd uit min of meer gedeformeerde SiO_4^{4-} tetraeders. Daarnaast heeft men een groot aantal silicium verbindingen gesynthetiseerd, waarin die tetraeders niet voorkomen, zoals de siliciden, de silicium haliden en oxyhaliden en organosilicium verbindingen waarvan de siloxanen, silanen en siliconen technisch belangrijke voorbeelden zijn. Deze niet in de natuur aangetroffen stoffen blijven in dit artikel buiten beschouwing.

De silicium oxiden en de silikaten vertonen talrijke bouwsels van de genoemde tetraeders. In bijgaande illustraties enige voorbeelden van de veelheid van verschillende rangschikkingen van deze tetraeders, fig. 1.

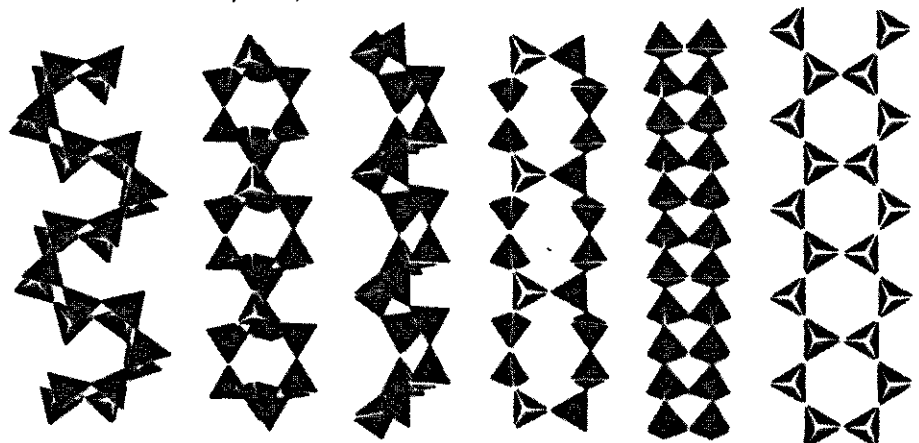
Een groot aantal van deze bouwwerken is niet electrostatisch neutraal zodat compensatie van de ladingstekorten door kationen zoals K, Na, Ca, Mg en Fe nodig is, die dan een intrinsiek deel van de structuur uitmaken. In een deel der wel neutrale bouwsels kan silicium ten dele door aluminium vervangen worden. Deze substituten vraagt opnieuw om invoeging van neutraliserende kationen zoals b.v. de verwante structuren van nefelien en hoog tridymiet illustreren, fig. 2.

Bij veldspaten komt substitutie van aluminium in een met stishoviet verwante structuur voor, waardoor ladingcompensatie met Na, K en Ca in de open ruimten van het SiO_2 bouwwerk nodig is. We kennen zowel de zuivere K, Na en Ca veldspaten orthoklaas, albiet en anorthiet (ook in keramische produkten komen ze voor) als ook fasen uit de reeksen K—Na en Na—Ca, de alkali-veldspaten en de plagioklazen. Barium en ammoniumhoudende veldspaten komen in de natuur ook voor.

Het fasendiagram van de alkali-veldspaten en van de plagioklazen zie fig. 3 en fig. 4 is nogal gecompliceerd. Daarvoor zijn twee oorzaken:

1° De substitutie van Al in het rooster kan zeer geordend optreden hetgeen leidt tot laag-temperatuur veldspaten (b.v. mikroklien) of de substitutie is ongeordend zoals bij hoog-temperatuur veldspaten (b.v. sanidien). Deze fasen hebben verwante structuren maar zijn verschillend en hebben dus verschillende röntgendiffractiepatronen (zie fig. 5) en optische eigenschappen.

Figuur 1: Voorbeelden van rangschikkingen van SiO_4^{4-} tetraeders in silica mineralen en veldspaten, uit Liebau 1972.



L. van der Plas
Lab. voor Bodemkunde en Geologie
Landbouwhogeschool
Postbus 37, 6700 AA Wageningen

Artikel naar aanleiding van de lezing gehouden op de themadag "Kleimineralen" op 12 december 1984

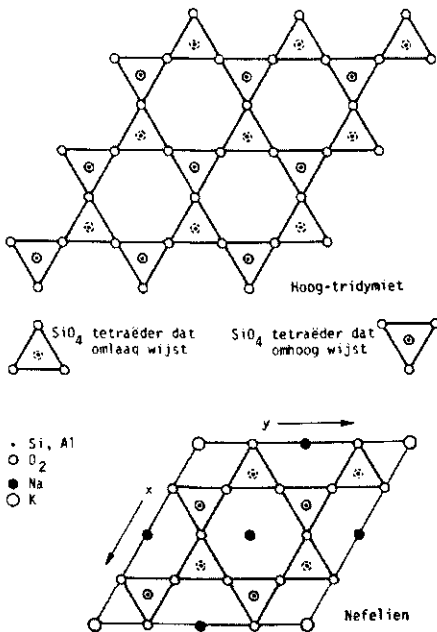
2° Bij lagere temperaturen passen Na en K en Na en Ca in bepaalde mengverhoudingen samen niet zo goed in het rooster hetgeen aanleiding geeft tot ontmenging in de vaste fase en vorming van lamellaire aggregaten; de zogenaamde perthieten en perisrietten, zie fig. 5.

Voor de gebruiker van veldspaat in processen waarin veldspaten smelten is natuurlijk alleen de chemische samenstelling belangrijk.

De silica-polymorfen

Hoewel theoretisch nog vast staat hoeveel polymorfen van SiO₂ mogelijk

Figuur 2: Verwante structuren van nefelien en hoog tridymiet, gewijzigd naar Hahn en Buerger 1955. Zeitschr. Krist 106 p. 308.



Tabel 1
Chemische samenstelling van de eerste 15 km van de aardkorst volgens Clarke & Washington.

element	at%	gew.%	vol.%	ionstraal
O	60.5	46.6	91.83	1.40 Å
Si	20.5	27.7	0.83	0.39 Å
Al	6.24	8.13	0.79	0.57 Å
H	2.82	0.13		
Na	2.54	2.83	1.64	0.98 Å
Ca	1.88	3.63	1.50	1.06 Å
Fe	1.87	5.00	0.58	0.83 Å 0.67 Å
Mg	1.79	2.09	0.58	0.78 Å
K	1.40	2.59	2.19	1.33 Å
Ti	0.19	0.44	0.05	0.69 Å 0.64 Å

0.01 — 0.06 gew.%: C, P, Mn, S, F, Cl, Li
0.001 — 0.01 gew.%: Cu, Rb, V, Zr, Ba, Sr, Ni, Co, Be, Zn

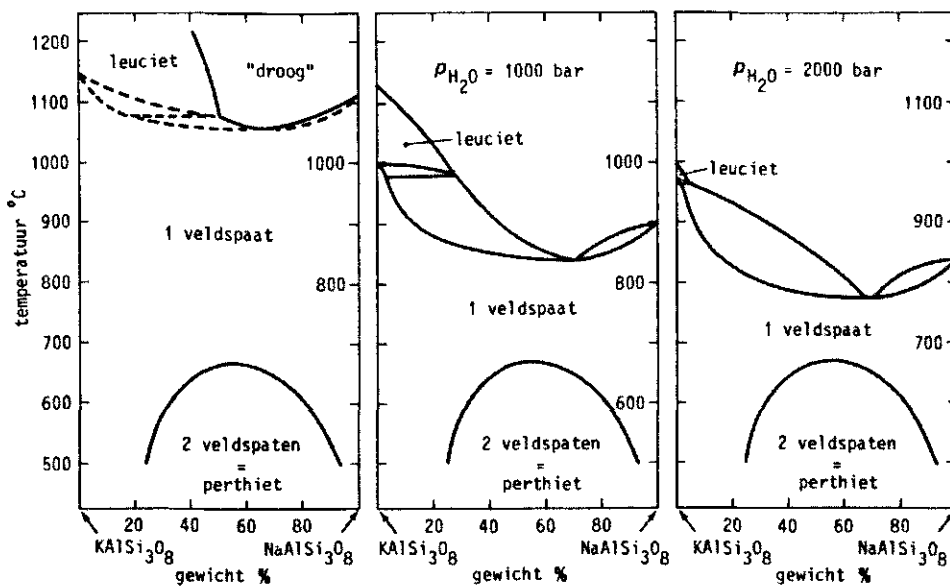
zijn heeft men er inmiddels zeer velen in de natuur gevonden en/of gesynthetiseerd. De volgende tabel 2 geeft naar mijn beste weten de huidige stand van zaken weer, waarbij moet worden opgemerkt dat van de substanties die daarin genoemd worden nog niet in alle gevallen vast staat of het kristallijne fasen zijn met een duidelijk aan te geven eigen stabiliteitsgebied en dus een duidelijk af te grenzen veld in een fasendiagram. De lijst is aangepast aan de belangrijke publikaties van Frondel in 1962, en Flörke in 1967, volgt mijn eigen artikel silica mineralen in de 7e druk in Elseviers Encyclopedie, vermeldt in ieder geval de fasen in Michael Fleischer's Glossary of Mineral Species van 1980 en vermeldt de sedert dien gemelde aanvullingen. Een volledig fasendiagram is nog niet voorgesteld. De lange lijst van de verschillende

modificaties en individuele verschijningsvormen van SiO₂ al of niet met H₂O is onvolledig. Zo bestaat er bij zeer lage temperatuur nog een derde soort kwarts die niet piezoëlectrisch is en kennen we b.v. een veel groter aantal structureel verschillende vormen van tridymiet. Kuniaki Kikara (1978) publiceerde experimenten met monokliene tridymiet van silica stenen waarbij de volgende resultaten ontstonden: Monoklien → 100°C orthorhombisch II → 160°C orthorhombisch I → 420°C → hexagonaal. De lijst geeft slechts twee vormen van tridymiet.

Niet alle in de lijst voorkomende fasen zijn van economisch of technisch belang. Gezien de aard van de aangeboden grondstoffen en de samenstelling van de industriële producten komen thans kwarts, cristobaliet en tridymiet voor een nadere beschouwing in aanmerking. Bijgaande afbeeldingen, fig. 6, laten de geïdealiseerde structuren zien van deze 3 modificaties. Opvallend is het verschil in dichtheid als gevolg van deze opbouw. In bijgaande tabel 3 zijn die dichtheden gegeven tezamen met de zo belangrijke volumeveranderingen bij de transformaties. Afgezien van deze sprongwijze veranderingen, bij kwarts bekend als de kwartssprong, zijn ook continue veranderingen van het soortelijk volume by temperatuurveranderingen aanzienlijk zoals bijgaande fig. 7 laat zien.

In het verband van dit artikel moet ook nog gewezen worden op de structurele verwantschap van een aantal genoemde silica-fasen met andere stoffen die in de chemische en keramische technologie een rol spelen. Zo is kwarts een structurele analoog van germanium oxide, beryllium fluoride en aluminium

Figuur 3: Het fasendiagram van alkali veldspaten naar Bowen en Tuttle 1950, Journ. Geol. 58 p. 489.



Tabel 2
Fasen en modificaties van SiO₂ en H₂O

α Kwarts	SiO ₂	P321	zie literatuur
β Kwarts	SiO ₂	Hex.	zie literatuur
α Tridymiet (laag)	SiO ₂	Orth.	Z. Krist. 148 , 237. 1978
β Tridymiet (hoog)	SiO ₂	Hex.	Ber. Deutsch. Ker. Ges. 38 , p.89
α Cristobaliet (laag)	SiO ₂	P4 ₁ ,2	Am. Miner. 49 p. 952. 1964
β Cristobaliet (hoog)	SiO ₂	Fd3m	Bull. Am. Ceram. Soc 46 p. 142.. 1957
Melanoflogiet	SiO ₂	Kub.	N. Jb. Miner. MH. '82/3. p. 119. 1982
α Coesiet	SiO ₂	C2/c	Z. Krist. 145 p. 108. 1977
β Coesiet	SiO ₂	P2 ₁ /a	Z. Krist. 149 p. 315. 1979
Stishoviet	SiO ₂	P4mm	
Keatiet (Silica K)	SiO ₂	P4 ₁ ,2	Trans. Brit. Ceram. Soc. 54 p. 655. 1954
Vezelig SiO ₂ (Weiss & Weiss)	SiO ₂		Z. Krist. 112 p. 409. 1959
Silica 0	SiO ₂		Natur. wiss. 41 p. 12. 1954
			? 1959
Chalcedoon	SiO ₂ nH ₂ O	amorf	zie Frondel en literatuur
Opaal A	SiO ₂ nH ₂ O		Search 1 N°6. 1970
Opaal C	SiO ₂ nH ₂ O		en literatuur
Opaal CT;	SiO ₂ nH ₂ O		literatuur en:
Opaline Silica	SiO ₂ nH ₂ O		Journ. Geol. Soc. Australia 18 . 1971
Silhydriet	3SiO ₂ .H ₂ O		Amer. Miner. 57 p. 1053. 1972
Silica glas	SiO ₂		
Fulguriet, Lechatelieriet	SiO ₂		
Organisch silica	SiO ₂ nH ₂ O		Soil & Plant Food 4 p. 62. 1958
Diatomiet	SiO ₂ nH ₂ O		Rocks & Minerals. 75 . 1982

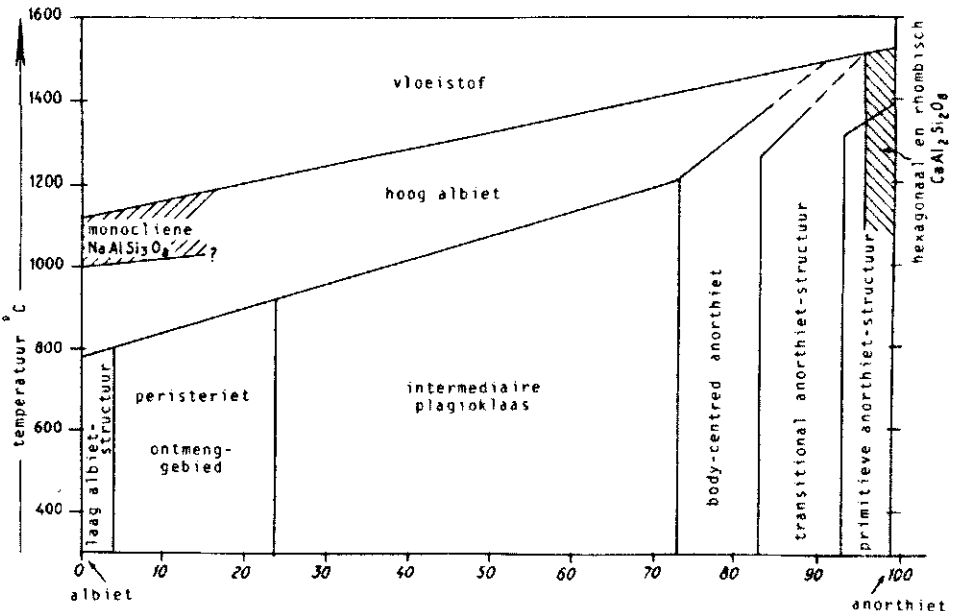
fosfaat; hoog cristobaliet is verwant met hoog carnegieiet; hoog tridymiet met kalsiliet; hoge kwarts met β eucryptiet en keatiet met β spodumeen. De voorbeelden als carnegieiet zijn zogenaamde "gevulde analogen" omdat hier tengevolge van tetraeder substitutie kationen in de open ruimten in de structuur zitten zoals uit de chemische samenstelling van deze stoffen kan worden afgeleid. Een opmerkelijke analogie van de stishoviet structuur zou men de veldspaat structuur kunnen noemen.

De genese van SiO₂ voorkomens

De grondstof SiO₂ wordt uit verschillende afzettingen gewonnen. Men kent zand en grindafzettingen van verschillende zuiverheden, kwartsiet voorkomens, voorkomens van chalcedoon of vuursteen, kwarts van hoge zuiverheid in kaoliniet voorkomens, pegmatiet kwarts en organische afzettingen van vrijwel puur SiO₂ zoals de bekende voorkomens van diatomiet. Sedimentaire SiO₂ afzettingen zoals zanden, zandsteen en kwartsiet zijn het gevolg van het feit dat het mineraal kwarts relatief stabiel is. Als gesteenten verwerken of als bodemmateriaal chemisch door humuszuren wordt aange-

tast zal kwarts relatief meer weerstand bieden dan veldspaten of micas en zo geconcentreerd worden. Door erosie zal dit concentraat getransporteerd worden en elders worden afgezet. Herhaling van dit proces zal steeds zuiverder concentraten doen ontstaan, waarbij tenslotte de logende werking van dikke vegetatiedekken ook

Figuur 4: Het vereenvoudigde fasendiagram van plagioklaas veldspaten, naar L. van der Plas 1963.



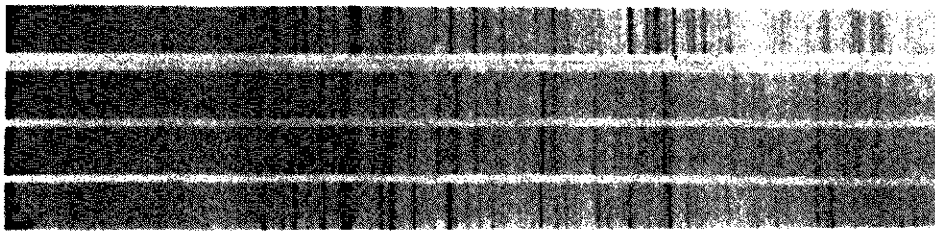
de laatste resten van ijzer, mangaan en aluminium kan doen verdwijnen. De weelderige vegetatie in het Mioceen liet ons op deze wijze een aantal schone afzettingen van glaszand na; groeve Beau Jean/Heerlen, Quarzwerk GmbH/Frechen.

Diep ingrijpende verwerking en omzetting van graniet lichamen kan het gesteente dat uit micas, veldspaat en kwarts bestond veranderen in concentraten van kaoliniet en kwarts. Bij de winning van kaoliniet kan zuivere kwarts als nevenproduct worden gewonnen zoals dat b.v. in Beieren, tegen de Tsjechische grens in een aantal groeven gebeurt; Amberger Kaolienwerke GmbH. Hirschau. In andere gevallen wint men uit grove granieten de veldspaten en ontstaan mica en kwartsconcentraten als nevenproduct die door flotatie gereinigd en gezuiverd worden.

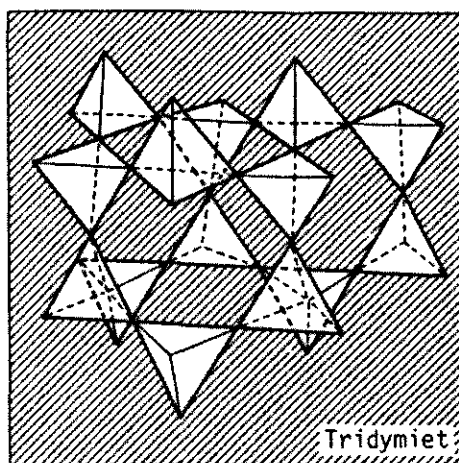
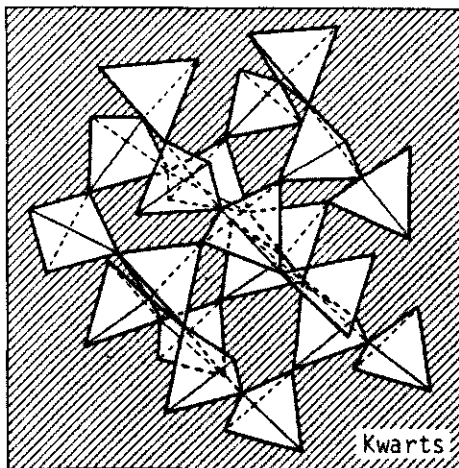
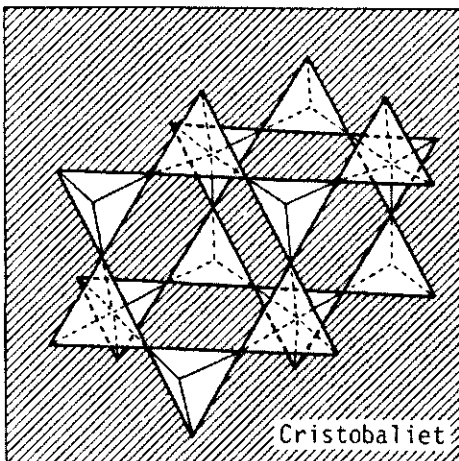
Pegmatiet kwarts, voorkomens met zeer grote en soms zeer zuivere kwarskristallen met afmetingen tot één, soms enkele, kubieke meters naast grote kalium veldspaten vindt men b.v. in Brazilië, aan de oostkust van de Verenigde Staten en in Noorwegen. De producenten van zeer zuivere, optical grade, Lasca en electronic grade kwarts zijn Brazilië, Japan en Madagascar. Inmiddels wordt een groot deel van de behoefte aan electronic en optical grade gedekt door synthetische producten en daalt de consumptie van natuurlijk materiaal. In b.v. de U.S.A. werd in 1979 261*10³ kg kwarskristal gemaakt.

Consumptie van silica mineralen

De gebruikers van silica mineralen vallen in twee groepen in te delen. **Ten eerste onderkent men de groep** die het materiaal gebruikt zonder het ingrijpend te behandelen. We doelen hier op



Figuur 5: Röntgendiffractiepatronen van veldspaten: a, albiet; b, mikroklien; c, sanidien; d, perthiet. De opname van perthiet laat zien dat dit materiaal bestaat uit albiet (opname a) en mikroklien (opname b).



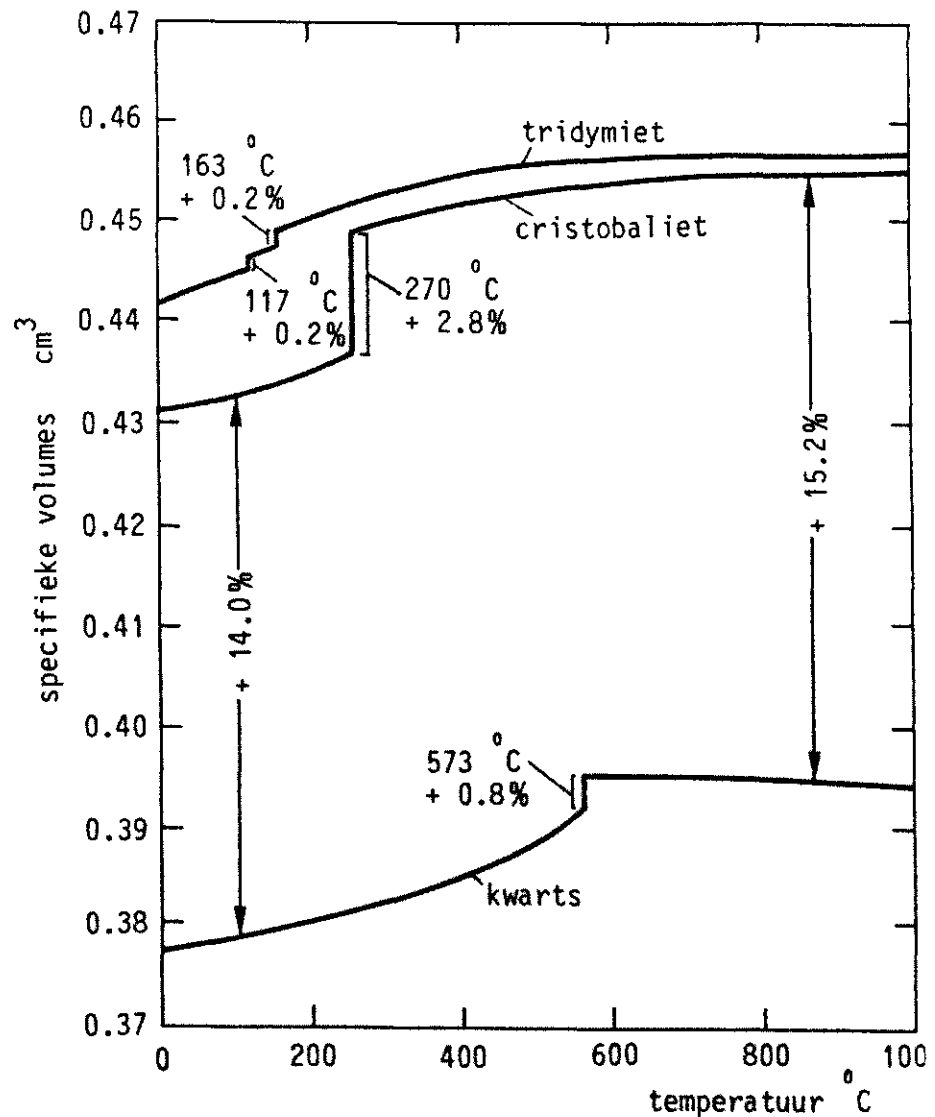
Figuur 6: De geïdealiseerde structuren van kwarts, tridymiet en cristobaliet.

de producenten van bouwmaterialen, wegebouwers en beton- en metselspecie-fabrikanten. Ook kwartszand en diatomiet dat als filtermateriaal wordt gebruikt ondergaat geen ingewikkelde voorbehandeling. Deze gebruikers stellen nauwelijks eisen aan de chemische zuiverheid d.w.z. ze vragen zich niet af of de individuele kwartskorrel wel zuiver SiO_2 is en zijn ook niet verontrust als een deel der korrels uit veldspaat bestaat. Wel zijn ze bezorgd als een deel der korrels makkelijk oplosbaar is zoals calciëet en ook stellen ze eisen aan het ijzergehalte in termen van ijzeroxiden en

hydroxiden. Tenslotte vragen deze gebruikers altijd materialen met een bepaalde granulaire samenstelling. In alle ontwikkelde landen voorspelt men een zand en grind consumptie tot het jaar 2000 die ongeveer gelijk is aan de huidige. De productie ontmoet toenemend problemen omdat de mondiale verwachting laat zien dat met name daar waar veel zand en grind gebruikt wordt de afzettingen van goede kwaliteit snel opraken of door beperkende bepalingen administratief ontoegankelijk worden.

Zelfs in relatief dun bevoikte landen als de Verenigde Staten doet dit probleem zich in die mate voor dat men verwacht dat 50% van de behoefte rond 2000 gedekt zal moeten worden uit minderwaardige voorkomens of van zogenaamde "offshore resources". De economische winbaarheid van afzettingen van het continentale plat zal afhangen van de transportkosten en van de kosten van benificatie van minderwaardige grondstoffen. Men schat de mondiale

Figuur 7: Veranderingen in het soortelijk volume van kwarts, tridymiet en cristobaliet als functie van de temperatuur.



Tabel 3
Dichtheden en volumeveranderingen van SiO₂-fasen.

α Kwarts	25°C	2.66	0.8 vol. % 573°C	
β Kwarts	600°C	2.53		
α Cristobaliet	21°C	2.32	2.8 vol. % 270°C	
β Cristobaliet	500°C	2.20		
α Tridymiet	0°C	2.26	0.2 + 0.2 vol. %	163°C
β Tridymiet	200°C	2.22		117°C
Coesiet	21°C	2.93		
Stishoviet	21°C	4.28		

Tabel 4
Consumptie van belangrijke grondstoffen per hoofd van de bevolking per jaar in de U.S., in kg.

	1950	1974	1985*	2000*	1979
Aluminium	5	25	43	72	25
Silicium	1.6	2.9	2.9	4.1	--
Koper	8	8	10	14	--
IJzererts	369	389	411	443	490
Zout	57	210	288	468	217
Kalk	44	94	112	149	90
Klei	232	251	388	622	220
Zand en grind	1088	2086	2672	3583	2086
Veldspaat	2.7	3.6	4.4	6.9	--

* Schattingen van 1974. Deze blijken thans veel te hoog.

Schattingen van 1982 voor zand en grind in 1983 lager dan 1979.

Bron. Minerals Yearbook 78-79; Mineral facts and problems 75; baksteendag 1980.

consumptie van deze materialen op ca. 300.10⁹ ton/jaar per 2000. Dergelijke getallen zijn zo groot dat men zich daar niet zoveel bij voor kan stellen; het is een hoeveelheid zand die het oppervlak van Nederland bedekt met een laag van ca. 3 1/2 meter.

Het gebruik van bepaalde oppervlakte delfstoffen per hoofd van de bevolking per jaar is een overzichtelijker gegeven. Dit soort gegevens wordt voor Nederland niet berekend. Onze wettelijke voorschriften met betrekking tot de registratie van de consumptie en de productie van grondstoffen in termen van volume zijn nogal summier. Voor de Verenigde Staten zijn zulke gegevens wel bekend en staat een om de ca. 10 jaar bijgehouden tabel van de behoefte per hoofd per jaar van een grote lijst van grondstoffen en producten. De volgende tabel 4 geeft de gegevens voor 1950 en 1974 van een aantal van deze stoffen samen met de schattingen voor 1985 en 2000. De laatste getallen werden gedeeltelijk bijgesteld omdat ze veel te hoog blijken. Voor de meeste stoffen is het 1974 cijfer nog steeds geldig zoals de tabel laat zien. Gelet op de geheel verschillende wijze van bouwen in de

U.S. en in Nederland zal het cijfer voor zand, grind, klei en kalk voor ons wel anders liggen, waarschijnlijk hoger. Op basis van een consumptie van b.v. 2*10⁹ metselstenen in 1979 komen we op een getal van 331 kg per hoofd van de bevolking.

Dit gaat alleen over baksteen consumptie, niet over gresbuizen, dakpannen, sanitair en aardewerk. Wij gebruiken derhalve ca. 100 tot 150 kg klei/hoofd meer dan een Amerikaan. Vergelijkbare overwegingen zijn mogelijk voor kalk (kalkzandsteen, cement, beton). Behoeftcijfers zijn ook bekend voor diatomiet (2.5 kg). De belangrijkste producenten zijn de U.S.A., U.S.S.R., Denemarken en Frankrijk (tezamen 83%), zoals tabel 5 laat zien. Het gebruik wordt gesplitst in filtermateriaal; vulstof in verf, papier, rubber, asfalt en plastic; en andere doeleinden zoals insecticiden, drager voor katalysatoren etc.

De tweede groep gebruikers stelt andere en hogere eisen aan de grondstof omdat die gebruikt moet worden voor de productie van een aantal stoffen (zie tabel 6) waarbij de zuiverheid van de grondstof en ook van de kwartskorrels zelf een belangrijke rol speelt. Deze gebruikers stellen veel hogere eisen. Producenten van vlakglas, geperst glas en geblazen producten

Figuur 8: Lepisferen van laag tridymiet uit verkiezde kalk; Plattebos, Z. Limburg, diameter van de bollen ca. 5.5 μm.

