

Inhoud:

ZEOLIETEN, deel 2 1
 GEOCOMposities 6, 7 en 8 9, 33
 Fossiel Decapoda: deel1: garnalen en kreeften 10
 De hamieten van de Boulonnais 16

Novarupta (Alaska) en de "Valley of 10.000 Smokes" .. 22
 Systematiseren, determineren en catalogiseren 26
 Het nut van zand 35
 Boekbesprekingen 35
 Prehniet t.o. 36

ZEOLIETEN

deel II: sedimentaire en metamorfe voorkomens en commerciële toepassingen

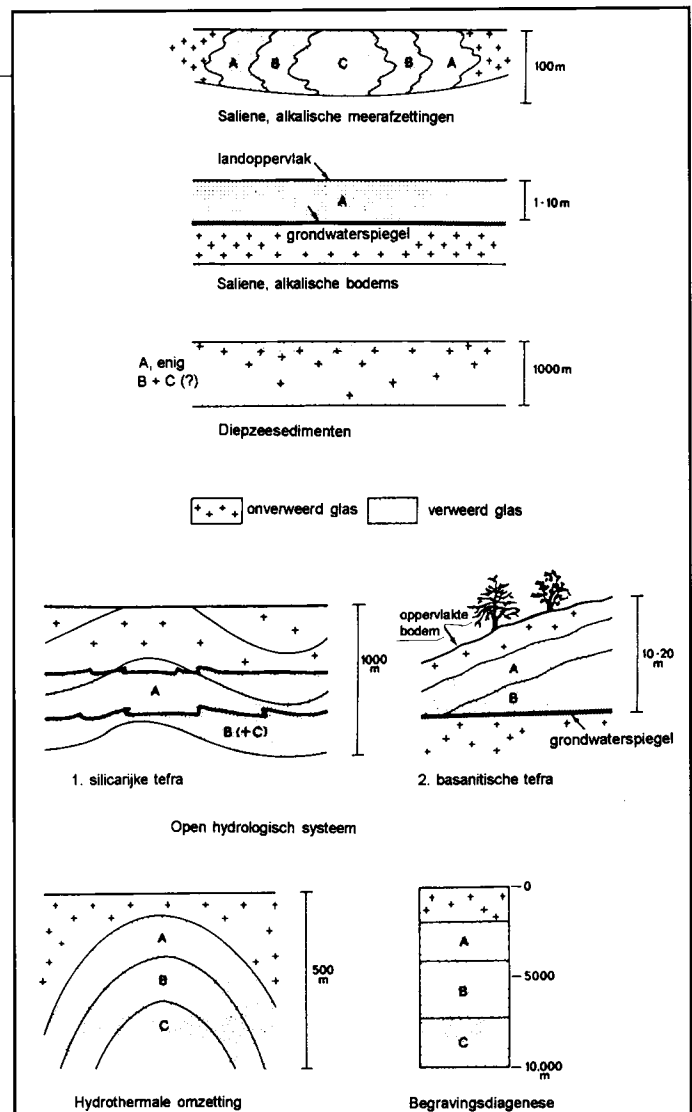
door Theo Kloprogge

In het eerste deel over zeolieten (Kloprogge, 1997, in Gea, dec. 1997) heb ik reeds de indeling van de zeolieten in diverse groepen en de belangrijkste vertegenwoordigers uit elke groep beschreven. In dit tweede deel wil ik allereerst wat meer ingaan op het ontstaan van zeolieten in sedimenten en laaggradig metamorfe gesteenten. Daarna zullen de commerciële toepassingen van natuurlijke en synthetische zeolieten aan bod komen.

Zeolieten in sedimentaire gesteentes

Zeolieten komen voor in de meest uiteenlopende gesteentetypen. Het bekendst zijn toch echter wel de voorkomens in holten in basaltuitvloeiingen. Pas in de jaren na de Tweede Wereldoorlog werd duidelijk dat grote tufafzettingen, zoals in Japan en Italië, belangrijke hoeveelheden zeolieten bevatten. De vijf belangrijkste zeolieten in sedimentaire afzettingen zijn analciem, clinoptiloliet, heulandiet, laumontiet en phillipsiet. Daarnaast kunnen in zeldzamere gevallen ook nog wel chabaziet, erioniet, mordeniet, natroliet (meestal in gezelschap van gonnardiet) en wairakiet worden aangetroffen. Deze zeolieten worden in het algemeen gevormd door de reactie van vast materiaal met poriewater. Als vast uitgangsmateriaal kunnen bijvoorbeeld vulkanisch glas, laag-kristallijne kleimineralen, plagioklaas, nefelien, biogene silica en kwarts dienen. Uitgaande van dit soort uitgangsmaterialen kunnen zowel kleimineralen als zeolieten ontstaan, afhankelijk van de heersende chemische en fysische condities. Regelmatig kan worden waargenomen dat de oudst gevormde, minder stabiele zeolieten met het poriewater verder reageren tot een nieuwe generatie stabielere

Afb. 1. Schematische voorstellingen van de verschillende milieus waarin zeolieten zich kunnen vormen. Zone A bestaat uit alkalische zeolieten (maar geen analciem), B analciem of heulandiet en C veldspaten eventueel met laumontiet.



zeolieten. Zo kunnen phillipsiet, mordeniet en clinoptiloliet worden vervangen door analciem en kan analciem vervolgens weer worden vervangen door laumontiet.

Er kunnen verschillende types geologische milieus worden onderscheiden waar zeolieten kunnen voorkomen. In het algemeen wordt er ruwweg een onderverdeling gemaakt in open en gesloten hydrologische systemen. Deze systemen kunnen verder worden onderverdeeld in onder andere:

- 1) zouthoudende alkalische meren,
- 2) zouthoudende alkalische bodems en landoppervlakken,
- 3) diepzeesedimenten,
- 4) hydrothermale omzettingzones en
- 5) diagenetische en laagmetamorfe milieus (Afb. 1).

Gesloten hydrologische systemen, waaronder zouthoudende alkalische meerafzettingen

De gesloten bekkens, waartoe de zouthoudende alkalische meren gerekend worden, komen tegenwoordig nog steeds voor in twee verschillende tektonische settings, te weten de zogenaamde *playa-* (zoutvlakte) *meersystemen* en de *slenk-systemen* (Afb. 2).

Zeolieten behoren tot de algemeenste en meest voorkomende mineralen in afzettingen gevormd in het eerste type meerafzettingen. Zouthoudende alkalische (of basische) meren behoren tot de zogenaamde gesloten hydrologische systemen, waarin een sterk wisselende aanvoer van water optreedt en nauwelijks klastisch materiaal wordt aangevoerd. Sommige van deze meren worden alleen gevoed door een enkele regenbui, terwijl er verder alleen maar afvoer van water optreedt door middel van verdamping. Het gevolg is dat deze meren een sterk wisselende waterstand vertonen, afhankelijk van het jaargetijde en het optreden van drogere en nattere jaren. Hiermee samenhangend treedt er ook een sterke variatie in het zoutgehalte op. Dit soort gebieden staat ook wel bekend onder de naam *endorheische* (of afvloei-loze) gebieden. Zouthoudende alkalische meren komen dan ook voornamelijk voor in aride (droge) en semiaride gebieden en kenmerken zich door een vrij hoge pH van ongeveer 9,5. Deze hoge pH is voornamelijk een gevolg van de aanwezigheid van opgelost natriumcarbonaat-bicarbonaat of natriumboraat. De samenstelling van het water is niet alleen een gevolg van door de rivieren aangevoerde ionen, maar nog veel meer van al in het grondwater aanwezige zouten. Deze zouten zijn vaak al in de bodem aanwezig als gevolg van de insluiting van zeewater in de poriestructuur in sedimenten gedurende de afzetting. Een gevolg van dit alkalische milieu is de relatief hoge oplosbaarheid van aluminosilicaten, wat een belangrijke voorwaarde is voor het vormen van zeolieten. De vorming van zout en tegelijk ook alkalisch water is

nogal afhankelijk van diverse condities. Om te beginnen moet het water rijk zijn aan carbonaat en arm aan chloor en sulfaat. Dit type water ontstaat vaak door vertering van magmatische en metamorfe gesteentes. De aanwezigheid van pyriethoudende schalies en evaporieten in een bekken verhindert echter de vorming van alkalische zoute oplossingen. Daarna is de ontwikkeling van de alkaliniteit en saliniteit sterk afhankelijk van de in het begin aanwezige hoeveelheden carbonaat- en calciumionen, pH en verdampfingsgraad en snelheid. Afwijkingen leiden ertoe dat er ofwel zoute meren ontstaan die niet alkalisch zijn of alkalische meren ontstaan die niet zout zijn. Diverse veldstudies hebben aangetoond dat onder dit soort condities tuffen in zo'n 1000 jaar kunnen reageren tot zeolieten. Afzettingen in dit soort meren kenmerken zich over het algemeen door een sequentie van omzettingen van de randen naar de kern van het meer. Een typische volgorde is omzetting van glas naar clinoptiloliet, welke doorreageert tot analciem en uiteindelijk zelfs kaliveldspaat. Dit duidt op een toenemende alkaliniteit vanaf de randen van het meer naar het centrum daarvan.

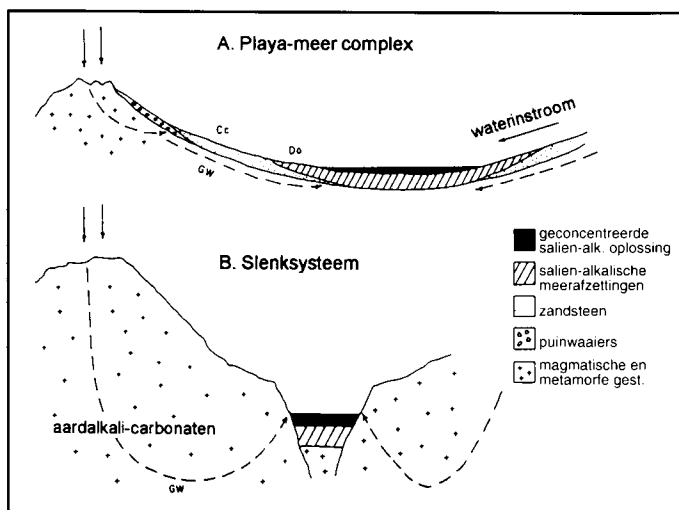
In tegenstelling tot de hierboven beschreven meren kenmerken de slenkssystemen zich door de aanwezigheid van een vrij smal dal met steile wanden. De circulatie van het aangevoerde water vertoont tevens een belangrijk verschil, doordat het verloop door het gesteente veel steiler is en uiteindelijk in het dal vaak weer te voorschijn komt in de vorm van bronnen. Hierdoor is ook dit water vrij van klastisch materiaal. Voor wat betreft de ontwikkeling van de zeolieten geldt hier eigenlijk hetzelfde verhaal als ik hierboven beschreven heb voor de ontwikkeling in zoute alkalische meren.

Open hydrologische systemen

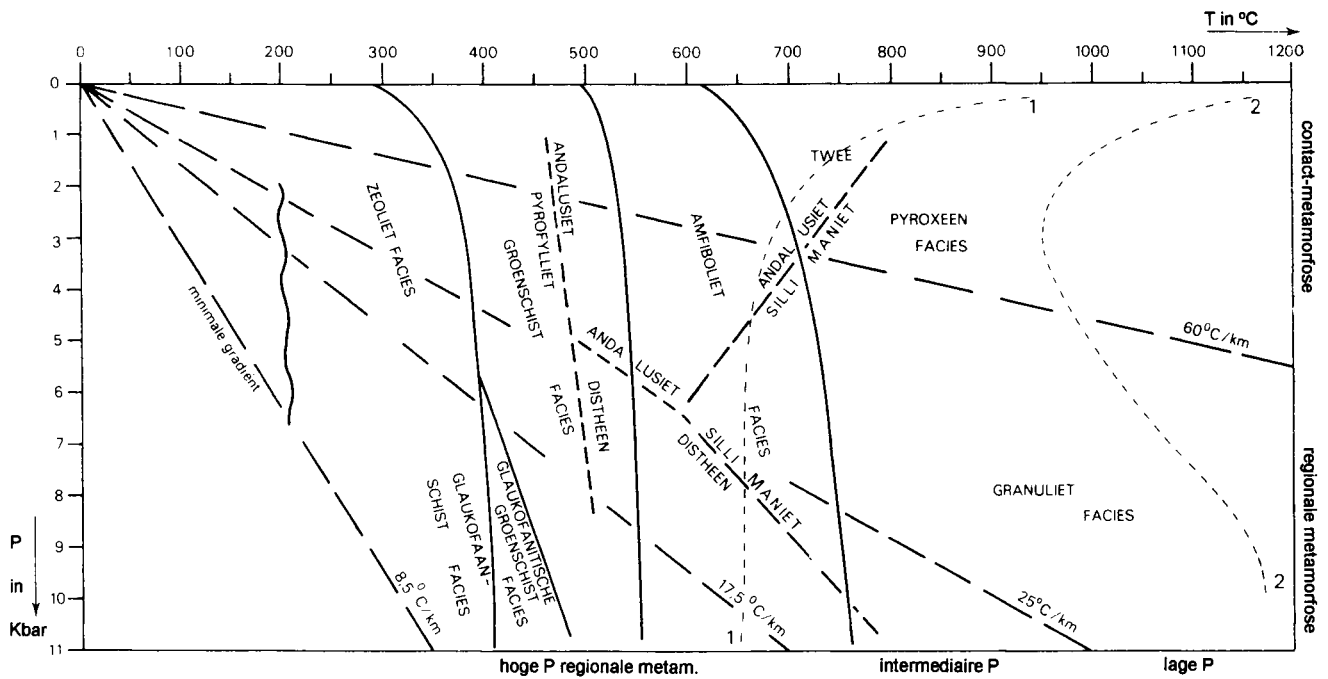
Tot de kenmerkende open systemen behoren de zeolieten gevormd in bodems en oppervlakteafzettingen zoals tuf en tefraafzettingen in semiaride gebieden. In tegenstelling tot de gesloten hydrologische systemen vinden de reacties hier plaats in percolerend grondwater rijk aan carbonaat. Zeolietafzettingen van dit type kunnen wel enkele honderden meters dik worden en over vele kilometers vervolgd worden. De vorming van enkel en alleen zeolieten danwel zeolieten samen met kleimineralen is een functie van de chemische karakteristieken van het grondwater. Meteorisch water dat het systeem binnenkomt verplaatst zich meestal naar beneden met een meer of minder sterke zijdelingse component, waarbij de samenstelling van het water geleidelijk verandert. Het gevolg hiervan is dat de omzettingzones in een open systeem meestal een nagenoeg horizontaal of licht hellend verloop vertonen. Deze zones zijn niet gebonden aan stratigrafische grenzen en kunnen deze dan ook kruisen. De lagere zuurgraad (pH) in het grondwater heeft als gevolg dat de zonering van de zeolieten in de afzettingen veel minder scherp is dan in de zouthoudende alkalische meren met hun hoge pH van ongeveer 9,5.

Zeolieten in laaggradig metamorfe gesteentes

De bestudering van zeolieten in laaggradig metamorfe gesteentes is een belangrijk onderwerp in de bestudering van de geleidelijke overgang van diagenese naar de conventionele metamorfose. Dit komt vooral voort uit het feit dat de gevonden zeolietassemblages aanwijzingen geven voor de chemische en fysische condities van circulerende oplossingen en de veranderingen in de temperatuur met de tijd. Ruwweg kunnen er twee typen worden onderscheiden. Het eerste type staat wel bekend als begravingmetamorfose (*burial metamorphism*) en sluit eigenlijk naadloos aan op de diagenetische processen, zoals die zich afspelen in sedimenten beschreven in de vorige paragraaf. Dit overgangsgebied tussen diagenese en metamorfose staat ook wel bekend als *anchimetamorfose*. Reeds in de jaren '50 werd de zogenaamde **zeolietfacies** gedefinieerd volgens het principe van Eskola voor mineraalfacies, waarbij men ervan uitgaat dat de temperatuur-druk condities in deze facies



Afb. 2. Schematische voorstellingen van *playa-meer-complex* (boven) en *slenk-systemen* (onder).

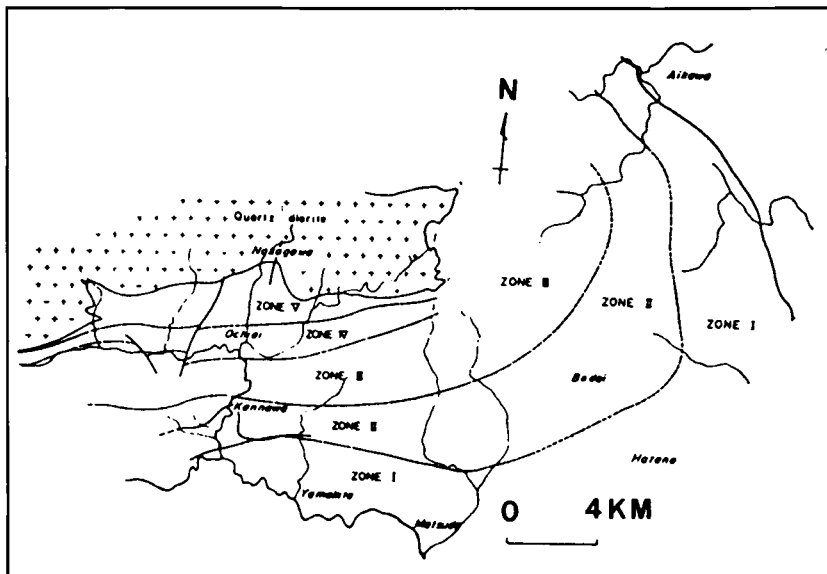


Afb. 3. Temperatuur/druk- (diepte) diagram met de belangrijkste metamorfe facies. De streepjeslijnen met een waarde in $^{\circ}\text{C}/\text{km}$ duiden op verschillende geothermische gradiënten. 1-1: lijn van minimale smeltcondities voor graniet; 2-2: lijn van smeltcondities voor basalt.

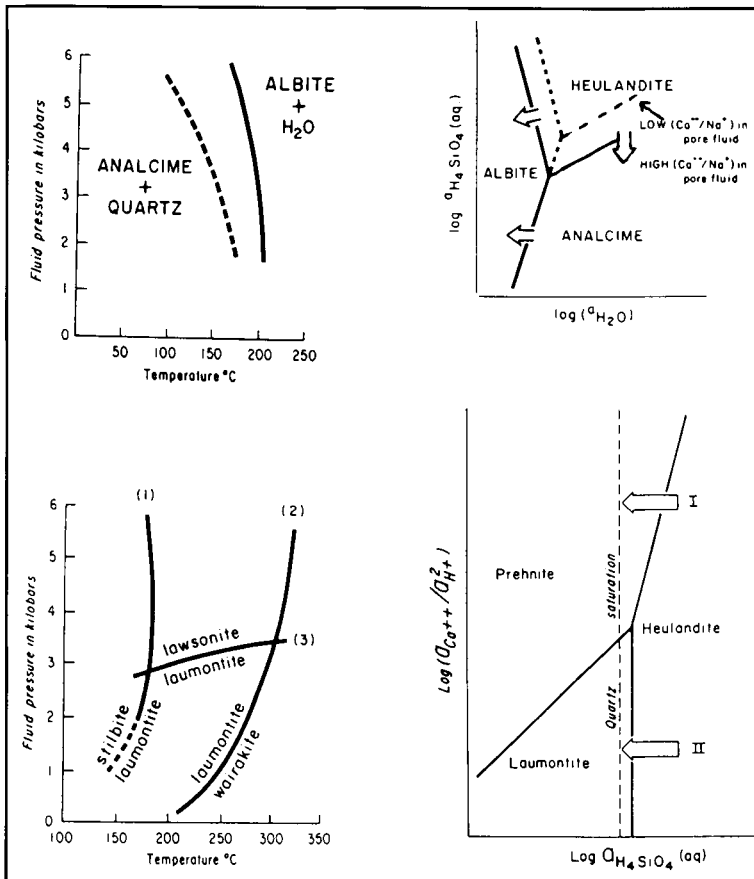
een tussenstap weergeven tussen diagenese en conventionele metamorfose (Afb. 3). Hierbij ging men uit van een regionaal ontwikkelde assemblage van laumontiet-albiet-kwarts. Later is deze definitie van zeolietfacies uitgebreid tot de assemblage calciumzeoliet \pm chloriet \pm kwarts \pm prehniet \pm pumpellyiet \pm albiet. Tot op heden is de exacte definitie nog steeds een probleem, omdat er nog veel onduidelijk is over de exacte invloed van de fysische en chemische condities op de vorming van de diverse zeolieten. Gesteentes van de zeolietfacies hebben nog nauwelijks een metamorfe structuur. Ze worden daarom meestal beschreven onder hun sedimentaire of vulkanische naam met het voorvoegsel *meta*. Ten opzichte van het voorkomen van zeolieten kunnen een aantal generalisaties worden gemaakt. Zo komen de zeolieten meestal voor als omzetting van vulkanisch glas, waarbij calciumrijke plagioklaas een belangrijke voorloper is. Ze zijn vooral bekend uit Mesozoïsche en Tertiaire gesteentes rond de Pacific. De zeolieten vormen over het algemeen niet meer dan 25% van het gesteente, behalve bij bepaalde tuffen, waar veel hogere gehalten gevonden kunnen worden. De verdeling van de diverse

zeolieten kan een grote overlap vertonen met toenemende diepte, wat erop duidt dat naast temperatuur en druk ook andere factoren een belangrijke rol spelen. Wereldwijd gezien vormen de zeolieten laumontiet, analciem, heulandiet en clinoptiloliet de meest algemene zeolieten, zoals we al zagen. Gesteentes van Tertiaire ouderdom en jonger kunnen ook nog andere zeolieten bevatten zoals mordeniet, erioniet, chabaziet en phillipsiet. Naast de zeolieten vinden we over het algemeen ook nog *authigene* (ter plaatse van de afzetting ontstane) mineralen als kwarts, albiet, adulaar, calciet en fyllosilicaten. In een enkel geval vinden we ook nog titaniet, prehniet en pumpellyiet. Zie de voorplaat.

Afb. 4. Overzicht van de mineraalzonering rond de kwarts-diorietintrusie van het Tanzawa-gebergte in Japan. De tabel geeft een overzicht van welke mineralen er voorkomen in welke zone (naar Seki et al., 1969).



ZONE	I	II	III	IV	V
Clinoptilolite		✓	✓		
Stilbite		✓	✓		
Heulandite			✓		
Mordenite			✓		
Chabazite		✓	✓		✓
Laumontite			✓	✓	✓
Thomsonite					
Wairakite					
Yugawaralite					
Analcime					
Celadonite					
Montm.-verm.					
Verm.-chlorite					
Chlorite					
Sericite					
Biotite					
Pumpellyite					
Prehnite					
Epidote					
Piemontite					
Actinolite					
Hornblende					
Cumingtonite					
Diopside					
Ca-garnet					
Plagioclase					
Opaline silica				Ad 10 20 30	
Quartz					
Magnetite					
Hematite					
Pyrite					
Calcite					



Afb. 5 A) Experimenteel bepaald temperatuur/druk-diagram voor de reactie van analciem + kwarts naar albiet + water (doorgetrokken lijn), stippellijn is de theoretisch berekende curve. B) Experimenteel bepaald temperatuur/druk-diagram voor de reacties (1) stilbiet naar laumontiet + kwarts + water, (2) laumontiet naar wairakiet + water en (3) laumontiet naar lawsoniet + kwarts + water. C) Faserelaties tussen albiet, analciem en heulandiet in een activiteiten-diagram bij constante temperatuur en druk. D) Faserelaties tussen laumontiet, heulandiet en prehniet in een activiteiten-diagram bij constante temperatuur en druk. De pijlen in C) en D) wijzen op de richting waarin laaggradig metamorfe reacties over het algemeen verlopen (compilatie uit Boles, 1986).

spelen vooral het uitgangsmateriaal en de samenstelling van het circulerende water en daarin opgeloste stoffen een belangrijke rol. Hieraan gekoppeld moeten we ook rekening houden met de porositeit en permeabiliteit van het gesteente (de aanwezigheid van holle ruimtes en hoe deze ruimtes aan elkaar gekoppeld zijn bepalen de mogelijkheden voor transport van water en opgeloste stoffen door het gesteente).

De vormingsreacties van zeolieten in laagmetamorfe gesteentes beginnen meestal met de omzetting van vulkanisch glas en calciumrijke plagioklaas als gevolg van hydratatie-reacties. Hierbij ontstaan in eerste instantie voornamelijk smectiet, chloriet, celadoniet. Tegelijkertijd of vlak daarna ontstaan de eerste zeolieten zoals phillipsiet, heulandiet en clinoptiloliet. Later ontstaan andere zeolieten met minder kristalwater en verhoudingsgewijs minder silicium, terwijl de plagioklaas doorreageert tot albiet. In al dit soort reacties speelt de

Het tweede type staat bekend als hydrothermale verandering en is over het algemeen het gevolg van magmatische intrusies. In veel voorkomens is het onderscheid tussen dit type en begravingmetamorfose niet altijd even scherp. Mooie voorbeelden van dit type zeolietvoorkomens zijn te vinden in Japan, bijvoorbeeld bij het Tanzawa-gebergte ten zuidwesten van Tokio. Hier werden Miocene en jongere pyroklastische sedimenten geïntrudeerd door een kwarts-dioritische intrusie. Terwijl normalerwijze een zonering als functie van de diepte kan worden waargenomen bij begravingmetamorfose, vinden we hier een uitgebreide, min of meer concentrische zonering rond de intrusie, die zich uitstrekt tot wel zo'n 15 km afstand van de intrusie (Afb. 4).

Een ander bekend voorbeeld, wat dichterbij huis, is natuurlijk IJsland met zijn vulkanisme. Ruwweg kan IJsland in drie zones verdeeld worden. De meest westelijke en de meest oostelijke zone bestaan uit min of meer horizontaal liggende Tertiaire basaltlavadekken. Veel van deze basalten zijn gedeeltelijk weggeërodeerd. De middelste zone bestaat uit afzetting uit het Pleistoceen en recent afgezette vulkanische produkten. De intrusie van hete magma's in deze middelste zone heeft ertoe geleid dat er metamorfose is opgetreden in de omringende Tertiaire afzettingen, waarbij de glasachtige componenten in de basalten konden reageren tot zeolieten. Daarnaast kenmerkt IJsland zich door een sterkere geothermische gradiënt dan elders in Europa. Het gevolg is dat met toenemende diepte de temperatuur sneller toeneemt. Dit wordt gereflecteerd in het voorkomen van de verschillende zeolieten. Gemiddeld genomen kun je zeggen dat in IJsland vanaf zeeniveau tot 600 meter hoogte naast andere zeolieten voornamelijk mesoliet en scoleciet voorkomen. In de volgende 200 meter is daarentegen analciem de belangrijkste zeoliet (Koolhaas, 1983).

Zeoliet-reacties en stabiliteit

Als we het hebben over zeolietreacties, en dan vooral vormingsreacties, dan moeten we vooral kijken naar de fysische en chemische omstandigheden. Onder de fysische omstandigheden worden temperatuur en druk verstaan. Bij de chemische factoren

mobiteit van kationen als natrium (Na⁺), kalium (K⁺) en calcium (Ca²⁺) een belangrijke rol. Afb. 5 laat twee voorbeelden zien van de invloed van druk en temperatuur op de vorming van verschillende zeolieten. In Afb. 5A kunnen we zien dat met toenemende druk de temperatuur waarbij analciem reageert met kwarts tot albiet afneemt. Het feit dat de druk een minimale invloed heeft wordt vooral veroorzaakt doordat bij dit type reacties maar zeer kleine veranderingen in de volumes van de mineralen optreden. Bovenstaande reactie, evenals de reacties (1), (2) en (3) in Afb. 5B, zijn duidelijke voorbeelden waarbij dehydratie ofwel verlies van kristalwater een belangrijke rol speelt. Bij het overwegen van de invloed van de druk op dit soort reacties moet er onderscheid worden gemaakt tussen de totale druk die ontstaat door het bovenliggende gesteente en de aanwezigheid van oplossingen, en de druk van de oplossingen alleen. In veel gevallen zijn deze twee aan elkaar gelijk maar in ondiepe afzettingen kan er een duidelijk verschil tussen deze twee ontstaan. Voor de reactie van laumontiet naar lawsoniet + kwarts + water is berekend dat bij gelijke drukken voor het totaal en de oplossingen de stabiliteitsgrens bij 200°C op 2,9 kbar ligt. Als echter de druk van de oplossingen wordt verlaagd naar 1,5 kbar bij 200°C resulteert dat in een verlaging van de totale druk van 2,9 kbar naar 2 kbar. Het effect van de temperatuur is veel belangrijker omdat hydratatie- en dehydratie-reacties met grote energieveranderingen gepaard gaan. Het is algemeen bekend dat met toenemende begravingdiepte de temperatuur toeneemt. Hydratie-reacties bij zeolieten kunnen een belangrijke afwijking in dit patroon veroorzaken. Een goed voorbeeld hiervan is de hydratatie van andesien tot laumontiet in een zandsteen met 40 % andesien en een temperatuur van 60°C op 1,5 km diepte. Er is berekend dat als alle vrijkomende warmte ter plaatse in het gesteente bewaard blijft, dit resulteert in een toename van de temperatuur met zo'n 40°C. Een dergelijk effect kan ook worden verwacht bij de vorming van zeolieten uit vulkanisch glas. Afb. 5C en D laten zien wat de invloed van de chemische samenstelling van de circulerende oplossingen is bij constante temperatuur en druk.

Van groot belang bij de vorming van zeolieten is de reactiviteit van water, silica, natrium en calcium. Officieel spreken we in de

thermodynamica dan van activiteiten en maken we gebruik van diagrammen waarin de logaritmes van deze activiteiten staan uitgezet. In Afb. 5C is bijvoorbeeld goed te zien dat een afname in de logaritme van de silica-activiteit in de oplossing resulteert in de omzetting van heulandiet in analciem bij constante temperatuur en druk. Zo is ook te zien dat vermindering van de logaritme van de wateractiviteit resulteert in de vorming van albiet uit zowel heulandiet alsook analciem. Afb. 5D is een diagram waarin te zien is welke rol de activiteiten van silica en de ratio van de activiteiten calcium (Ca^{2+}) en waterstof (H^+ , oftewel een proton) spelen in de reacties tussen heulandiet, laumontiet en prehniet.

Zeolieten in diepzeesedimenten

Zeolieten vormen een belangrijk deel van de diagenetische mineralen in diepzeesedimenten. Phillipsiet en clinoptiloliet vormen de belangrijkste representanten, maar in kleinere hoeveelheden worden ook analciem, erioniet en laumontiet gevonden.

Opvallend is dat de assemblages veel simpeler zijn dan in andere types zeolietvoorkomens zoals ik eerder heb beschreven. Veel van de huidige kennis van de vorming en het voorkomen van zeolieten in diepzeesedimenten is afkomstig van het Deep Sea Drilling Project. Opvallend in deze sedimenten is het feit dat er een samenhang lijkt te bestaan met de ouderdom van de sedimenten. Phillipsiet komt het meest voor in Miocene en jongere gesteentes, terwijl clinoptiloliet meer voorkomt in gesteentes van het Eoceen en ouder. Verschillende studies hebben aangetoond dat phillipsiet vlak onder het sediment-zeewatercontact begint te groeien en zich vervolgens verplaatst naar grotere diepte in het sediment. De meeste phillipsiet en clinoptiloliet komen voor in fijnkorrelige pelagische sedimenten (mariene sedimenten gevormd op grote afstand van de kust door zeer langzame accumulatie van organogene, terrigene en vulkanogene deeltjes) waaronder klei en slibben van nanofossielen, kalkdeeltjes en silicadeeltjes, kalken en mergels. Opvallend is dat de zeolieten niet algemeen voorkomen in alleen maar de vulkanische afzettingen. Dit zou erop kunnen duiden dat of al het vulkanische glas dat vroeger wel in de pelagische sedimenten aanwezig was heeft gereageerd tot zeolieten en kleimineralen, of er is nooit vulkanisch glas aanwezig geweest en de zeolieten zijn op een andere manier ontstaan. Als mogelijke andere bron voor het benodigde silica zouden de in het sediment aanwezige silicieuze microfossielen, zoals radiolariën, kunnen dienen. Daarnaast zouden ook kleimineralen kunnen dienen als bron voor aluminium en andere elementen, nodig voor de vorming van zeolieten. Ook opaal kan niet worden uitgesloten, voornamelijk als bron voor de benodigde silicium, maar het is bekend dat opaal ook enig aluminium kan bevatten (tot wel 0.75 %). Zeolieten worden in het algemeen gevonden in de bovenste 100 meter van het sedimentpakket en eigenlijk nooit dieper dan 600 meter. Dit duidt erop dat deze mineralen zich hebben gevormd bij veel lagere temperaturen dan we in het algemeen voor begravingmetamorfose vinden. Zelfs als we een onwaarschijnlijk hoge geothermische gradiënt van $50^\circ/\text{km}$ aannemen en een temperatuur van het zeewater net boven het sedimentoppervlak van 4°C , dan nog komen we niet verder dan een maximale vormingstemperatuur van iets boven de 30°C . Hogere temperaturen konden eigenlijk alleen kortdurend optreden rond plaatsen waar enige lage-temperatuur hydrothermale activiteit heeft plaatsgevonden.

Commerciële eigenschappen van zeolieten

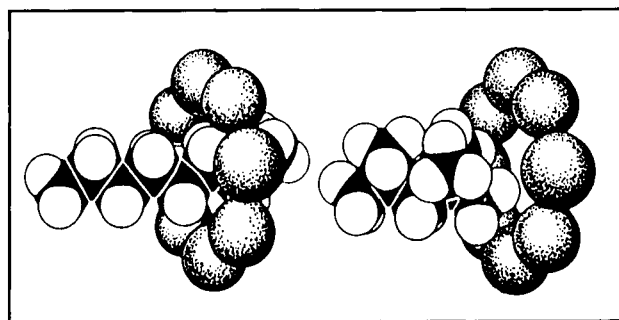
In alle commerciële toepassingen van zeolieten wordt er gebruik gemaakt van één of meer fysische of chemische eigenschappen. Hieronder vallen bijvoorbeeld ionenwisseling, absorptie en daarvan gekoppeld de moleculaire zeefwerking, dehydratie en rehydratie en de aanwezigheid van een stabiel silica-alumina netwerk.

De mogelijkheden om kationen uit te wisselen was al halverwege de vorige eeuw bekend. De uitwisselbare kationen bevinden zich in de holtes in de structuur, waarbij ze maar licht aan het tetrae-

drische netwerk zijn gekoppeld. Hierdoor zijn ze gemakkelijk te vervangen door te wassen met een sterkere oplossing van een ander kation. Zeolieten behoren als zodanig tot de beste kristallijne ionenwisselaars die we kennen. Zoals ik reeds in de paragraaf over de structuur en chemie van zeolieten heb beschreven (Gea dec. '97, p. 114) is het theoretische aantal uitwisselbare kationen direct gekoppeld aan de substitutie van silicium door aluminium in de tetraedrische structuur. In de praktijk echter blijkt de uitwisselbaarheid lager te zijn als gevolg van een aantal andere factoren, zoals de grootte en lading van de kationen, temperatuur, concentratie van het kation in de oplossing. Hierbij moet bijvoorbeeld worden gedacht aan kationen die op ontoegankelijke posities zitten of die zo groot zijn dat ze wel in de holtes passen maar niet door de verbindende kanalen kunnen (dan kunnen we spreken over kationen-zeven in plaats van moleculaire zeven). Een andere belangrijke eigenschap die de uitwisselbaarheid beïnvloedt is hoeveel water een kation om zich heen wil hebben en hoe sterk dit water dan aan het kation gebonden wordt.

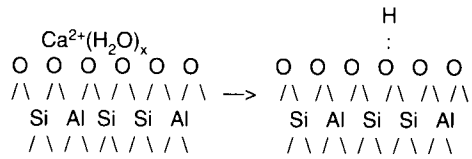
Zeolieten vormen eigenlijk een unieke groep van absorbentia. In de natuurlijke staat zijn de holtes en kanalen gevuld met uitwisselbare kationen omringd door watermoleculen. Drogen bij temperaturen rond de $350\text{-}400^\circ\text{C}$ zorgt voor de verwijdering van al het water, waardoor de kanalen en holtes vrij toegankelijk worden voor moleculen met diameters die klein genoeg zijn om de kanalen in te kunnen. Deze moleculen worden dan ook gemakkelijk geabsorbeerd. Grotere moleculen kunnen hierdoor echter niet in de zeolietstructuur doordringen en worden dus niet geabsorbeerd. Dit nu staat bekend als het principe van de moleculaire zeef. Afb. 6 laat als voorbeeld een ring van zeoliet A zien met een poriediameter van ongeveer $4,5 \text{ \AA}$. Normale koolwaterstoffen zonder vertakkingen, zoals de alkanen pentaan en octaan met een diameter van ongeveer $4,3 \text{ \AA}$, kunnen gemakkelijk door deze kanalen (links in Afb. 6). Vertakte alkanen echter hebben diameters groter dan $5,0 \text{ \AA}$ en kunnen dus niet in deze kanalen (rechts in Afb. 6). Als gevolg van de rigide netwerkstructuur vertonen zeolieten een zeer scherpe porieverdeling in vergelijking met andere commerciële absorbentia zoals silica gel en actieve kool. Naast selectieve absorptie op basis van de grootte van moleculen zijn er ook andere absorptiemechanismen in het spel. Hierbij speelt vooral de ladingsverdeling in de structuur, als gevolg van silicium-aluminiumsubstitutie, de aanwezigheid van uitwisselbare kationen en hydroxylgroepen een belangrijke rol. Het gevolg is dat polaire moleculen zoals water (H_2O), koolstofdioxide (CO_2) en zwavelwaterstof (H_2S , rotte-eierenluchtje) zeer sterk worden geabsorbeerd, terwijl niet-polaire moleculen niet worden geabsorbeerd. Tegenwoordig wordt hiervan gebruik gemaakt om bijvoorbeeld CO_2 en andere onzuiverheden uit natuurlijk gas te verwijderen.

Als we kijken naar de dehydratie (verwijdering van water) van zeolieten, dan kunnen we twee groepen onderscheiden. In de eerste groep zien we een continu verlies van gewicht als gevolg van de voortschrijdende dehydratie terwijl de eigenlijke structuur

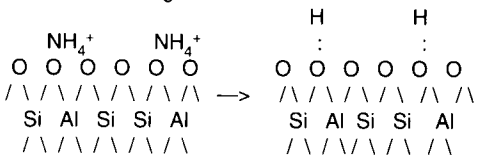


Afb. 6. Schematische illustratie van het principe van de moleculaire zeef. Links is te zien dat een onvertakte koolwaterstofketen wel de zeolietstructuur via een kanaal binnen kan komen terwijl rechts een vertakte koolwaterstofketen dit niet kan door zijn te grote diameter.

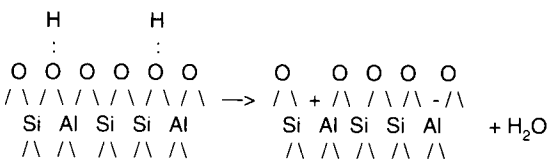
intact blijft tot ongeveer 700-800°C. Tot deze groep behoren onder andere de synthetische zeolieten X en A, natuurlijke chabaziet, mordeniet, erioniet en clinoptiloliet. In de tweede groep van voornamelijk de natroliet-mineralen zien we dat de dehydratie in verschillende stappen verloopt en dat de netwerkstructuur sterk verandert. Hierbij gaat het zeolitische karakter volledig verloren en dat maakt deze groep onaantrekkelijk voor diverse commerciële toepassingen. Gedurende de dehydratie kunnen in de holtes en kanalen in de zeolietstructuur hydroxylgroepen ontstaan. Dit staat bekend als kation-hydrolyse. Schematisch kan dat als volgt worden voorgesteld:



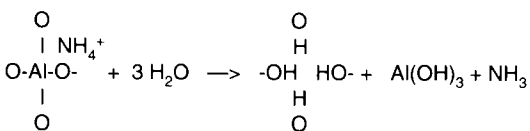
Een andere manier om structurele hydroxylgroepen in zeolieten aan te brengen is door allereerst de zeoliet via ionenwisseling in de ammonium- (NH_4^+) vorm te brengen. Vervolgens wordt de ammoniumgroep thermisch ontleed, wat schematisch als volgt kan worden voorgesteld:



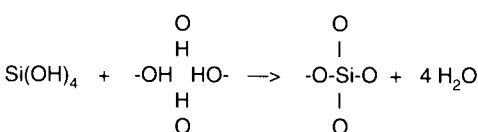
Deze reactie staat ook wel bekend als de-kationisering en vormt een zeer belangrijke reactie voor het prepareren van zeolieten voor toepassingen in de katalyse, omdat de omzetting van koolwaterstoffen en andere katalytische reacties plaatsvindt op zogenaamde katalytisch actieve plaatsen met zure protonen (H^+) die geassocieerd zijn met de structurele hydroxyl-groepen. De vormingsreactie van structurele hydroxyl-groepen vindt plaats bij temperaturen beneden de 500°C. Bij hogere temperaturen worden de hydroxyl-groepen vernietigd, waarbij weer water vrijkomt. Dit staat bekend als dehydroxylatie, wat volgens het volgende schema verloopt:



Een andere belangrijke modificatie die veel wordt toegepast in zeoliet-katalysatoren is de zogenaamde netwerk-dealuminatie, ofwel verwijdering van aluminium uit het tetraëdrische netwerk, waardoor er lege posities ontstaan.



Om deze structuur vervolgens te stabiliseren worden er bij hoge temperatuur op deze open plaatsen weer silicium-atomen ingebouwd.



Op deze manier kunnen zeolieten met een veel hoger silicagehalte gemaakt worden met vooral een toegenomen thermische stabiliteit, maar ook met andere absorptie- en katalytische eigenschappen.

Enkele commerciële toepassingen van natuurlijke zeolieten

In verhouding tot de in de volgende paragraaf te bespreken synthetische zeolieten worden de natuurlijke zeolieten in andere toepassingen dan in de bouw maar zeer beperkt toegepast. Deze toepassingen kenmerken zich over het algemeen door het feit dat er geen al te hoge eisen aan de kwaliteit van het materiaal worden gesteld (denk aan kristalliniteit, zuiverheid, chemische samenstelling, uitwisselingscapaciteit, deeltjesgrootte, etc.).

De belangrijkste toepassingen vinden we heden ten dage in de hoek van de milieuproblematiek, waarbij vooral het grote absorptievermogen een belangrijke rol speelt. Vooral clinoptiloliet wordt al sinds de jaren '60 veelvuldig toegepast voor het zuiveren van laag-radioactief afvalwater uit nucleaire installaties. Dit water bevat voornamelijk cesium (Cs^{137}) en strontium (Sr^{90}) met halfwaardetijden van 33 en 25 jaar. Om deze elementen uit het water te verwijderen wordt het water door een kolom van gemalen clinoptiloliet (20x50 mesh) geleid totdat de zeoliet verzadigd is. Daarna wordt de zeoliet in vaten opgeslagen als vast chemisch afval. Dit type processen wordt in diverse landen over de gehele wereld toegepast, waaronder de Verenigde Staten, Canada, Engeland, Frankrijk, Bulgarije, Hongarije, Mexico, Japan, Duitsland, Italië en in diverse staten van de voormalige Sovjet Unie. In een oud rapport van de International Atomic Energy Agency (IAEA, 1972) in Wenen staat vermeld dat een omgezette vulkanische tuf uit de Eifel, die al tientallen jaren verkocht wordt onder de naam **filtrolit**, zeer goed voldoet aan de eisen om cesium uit laag-radioactief afvalwater te verwijderen. Alhoewel de precieze samenstelling van dit materiaal niet bekend is, is het zeer waarschijnlijk dat het uit voornamelijk chabaziet en phillipsiet bestaat. Dit is gebaseerd op het feit dat de tuffen uit dit gebied bekend staan als rijk aan deze twee zeolieten en de filtrolit zal hier waarschijnlijk niet veel van afwijken. Ook de zeolieten uit de Napolitaanse gele tuf bij Napels (Italië) worden gebruikt bij het verwijderen van de radionucleïden uit het afvalwater bij de installaties van Casaccia.

Een prettige bijkomstigheid van het onderzoek naar de verwijdering van radionucleïden met zeolieten was dat men ook ontdekte dat ammoniak op deze manier zeer selectief verwijderd kon worden uit agrarische afvalwaterstromen, uit irrigatie- en uit rioolwater. Niet alleen is ammoniak (in de kationische vorm NH_4^+) giftig voor vissen en andere dieren in waterstromen, het kan ook leiden tot een zeer snelle groei van algen en uiteindelijk eutrofiëring van meren, beekjes en rivieren. Toenemend strengere regelgeving wat betreft de toegestane emissies van ammoniak hebben ertoe geleid dat het onderzoek naar de verwijdering van ammoniak uit afvalwaterstromen in een stroomversnelling is geraakt. Absorptie aan een zeoliet als clinoptiloliet lijkt wat dat betreft een goede keus. Een bijkomend effect van de toepassing van clinoptiloliet is, dat als gevolg van ionwisseling ook sporen van zware metalen uit het water worden verwijderd. Een laatste belangrijk punt om aan te stippen is, dat door gedurende de regeneratie van de zeoliet zwavelzuur toe te voegen er ammoniumsulfaat ontstaat in plaats van dat de ammoniak in de atmosfeer verdwijnt. Dit ammoniumsulfaat kan dan weer worden toegepast in de productie van kunstmest. Als alternatief kan de met ammonium verzadigde zeoliet ook worden geregeneerd door bacteriën, of de zeolieten worden zelf weer op het land gebracht, waarbij ze langzaam hun stikstof afgeven aan het bodemvocht en aan de planten. Dit laatste wordt ook wel met de Engelse term *slow release* aangeduid (Schuiling, 1994).

Behalve voor de verwijdering van allerlei vervuilingen uit waterstromen kunnen zeolieten ook worden toegepast in het selectief verwijderen van verbindingen uit gasstromen. Hierbij moeten we vooral denken aan het verwijderen van stoffen als zwaveldioxide, SO_2 , uit gassen die vrijkomen bij olie- of gas-gestookte elektriciteitscentrales, maar ook aan bijvoorbeeld stikstofoxides, NO_x , kooldioxide, CO_2 , en verschillende koolwaterstoffen die vrijkomen bij diverse industriële processen. Ook kunnen zeolieten worden

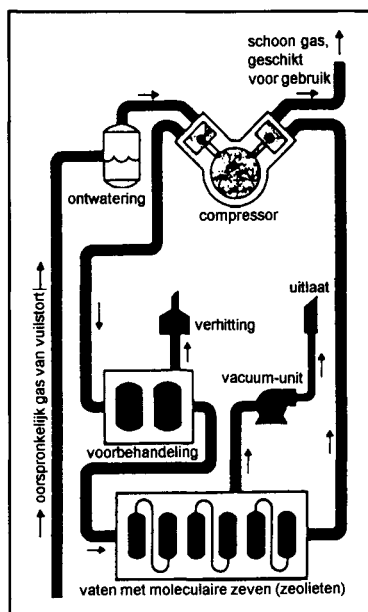
gebruikt voor het zuiveren van natuurlijk gas en biogas voordat het wordt verbrand. Biogas is een bekend product dat vrijkomt uit afvalbergen als gevolg van de afbraak van organische verbindingen. Door gebruik te maken van absorptie van kooldioxide aan zeolieten is het mogelijk om te komen tot een gas zo rijk aan methaan dat het exploitabel wordt. Afb. 7 geeft er een voorbeeld van hoe zo'n zuiveringsinstallatie eruit zou kunnen zien. Naast het goed bruikbare methaan komt er ook veel kooldioxide vrij.

Daarnaast is ook aangetoond dat zeolieten allerlei onaangename geurstoffen uit gassen of oplossingen kunnen absorberen en daardoor de stank aanmerkelijk verminderen. In Utrecht, in de geochemiegroep van (nu emeritus) prof. Schuiling (Instituut voor Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht), is bijvoorbeeld eens gewerkt aan sterk stinkend ammoniumhoudend afvalwater uit een Deense visfabriek. Na behandeling van het water met een zeoliet bleek de stank sterk te zijn verminderd tot een niveau van niet lekker ruiken (Schuiling, 1994).

We kunnen het idee van selectieve absorptie natuurlijk ook gebruiken om een verrijking van een bepaald gas te verkrijgen. Zo is het bijvoorbeeld mogelijk om op een goedkope manier, door het selectief absorberen van stikstof uit de lucht aan een zeoliet, een sterke aanrijking van zuurstof te bereiken (tot wel 95 %). Toepassingen hiervoor zijn te vinden in het verhogen van het zuurstofgehalte in afvalwater uit bijvoorbeeld de papier- en pulpindustrie, bij het behandelen van afvalslib (oxidatieve organische verbindingen). Omgekeerd kan op deze manier ook bijna zuivere stikstof worden bereikt (tot 99,95 %). Tegenwoordig wordt er voor de energievoorziening vaak gebruik gemaakt van de techniek van kolenvergassing. Hierdoor wordt het mogelijk om ook dieper liggende en sterker verontreinigde kolen te gebruiken voor onze nog steeds toenemende vraag naar energie. De zeolieten spelen daarbij niet alleen een belangrijke rol door het wegvangen van zwaveloxides uit het gas, zoals hierboven al was genoemd voor de gewone centrales. Om de dieper liggende kolen ter plekke te kunnen vergassen is het noodzakelijk om lucht in de kolenformaties te pompen. Nadeel hiervan is de productie van grote hoeveelheden stikstofoxides en koolwaterstoffen, wat de nodige gevaren met zich mee brengt. Daarom gebruikt men liever zuurstof-aangerijkte lucht, wat als deze op een conventionele manier gemaakt wordt nogal hoge kosten met zich meebrengt. Een oplossing hiervoor zou kunnen zijn, dat men gebruik maakt van de selectieve absorptie-eigenschappen van zeolieten zoals ik net beschreven heb. Dit kan dan in een simpele eenheid op het terrein zelf, zodat men geen dure zuurstof-aangerijkte lucht hoeft te kopen.

Ook in de agrarische sector vinden zeolieten toepassing. Vooral in Japan, waar veel zeolieten in tuffen voorkomen, worden ammonium-uitgewisselde zeolieten gebruikt als een soort van kunstmest. Daarnaast hebben zeolieten ook de mogelijkheid om een overschot aan water uit de bodem te absorberen. Vanwege de ionwisseling en *slow release*-eigenschappen (zie boven) kunnen ook waardevolle sporenelementen zoals ijzer, koper, zink, mangaan en kobalt in kleine hoeveelheden aan de bodem worden toegevoegd. Een aparte toepassing van het *slow release*-principe vormt de absorptie van herbiciden, pesticiden en fungiciden aan zeolieten, die daarna over het land worden uitgestrooid en zorgen voor een geleidelijke afgave van de betreffende verbindingen aan de bodem.

Ook in de veehouderij worden zeolieten toegepast, zij het meestal nog op experimentele schaal. De toevoeging van 5 tot 10 % van een zeoliet, zoals clinoptiloliet, aan diervoeder voor varkens, kippen en herkauwers resulteerde in een verbeterde voedsel-omzetting (uitgedrukt in gewichtstoename gedeeld door de opge-



Afb. 7. Schematisch voorbeeld van een methaan-zuiveringsinstallatie voor de productie van biogas.

nomen hoeveelheid voedsel) en een verbeterde gezondheid. Mogelijk speelt ook hier het selectieve absorptievermogen van ammoniak een rol. Hierbij zou de zeoliet als een stikstofreservoir in het spijsverteringssysteem kunnen dienen, waardoor de ammoniumionen langzamer en efficiënter bij de vertering vrijkomen. Het blijkt dat bij herkauwers de geleidelijke vrijkoming van de ammoniumionen microorganismen in het maag-darmsysteem in staat stelt om gemakkelijker cellulaire proteïnen te produceren, die dan gemakkelijker in het lichaam opgenomen kunnen worden. In de veehouderij speelt het mestprobleem tegenwoordig een belangrijke rol. Ook hier is een hoofdrol weggelegd voor ammoniak. Bij kippen is het aangetoond dat de toediening van kleine hoeveelheden zeolieten in het voer leidt tot een afname van de hoeveelheid ammoniak in de uitwerpselen. Daarnaast heeft men bij kippen-legbatterijen vaak problemen met stankoverlast. Deze stank is niet alleen onaangenaam voor de mensen die erin moeten werken maar ook voor de kippen zelf. De kippen krijgen als gevolg van de inademing van giftige ammoniak en zwavelwaterstofdampen ademhalingsproblemen en leggen daardoor minder eieren. Het toevoegen van zeolieten aan de mest, door bijvoorbeeld uitstrooien over de vloer, heeft een gunstige invloed op de stank door ammoniakabsorptie maar ook wordt veel vocht uit de mest door de zeolieten opgenomen, waardoor de mest beter af te voeren is.

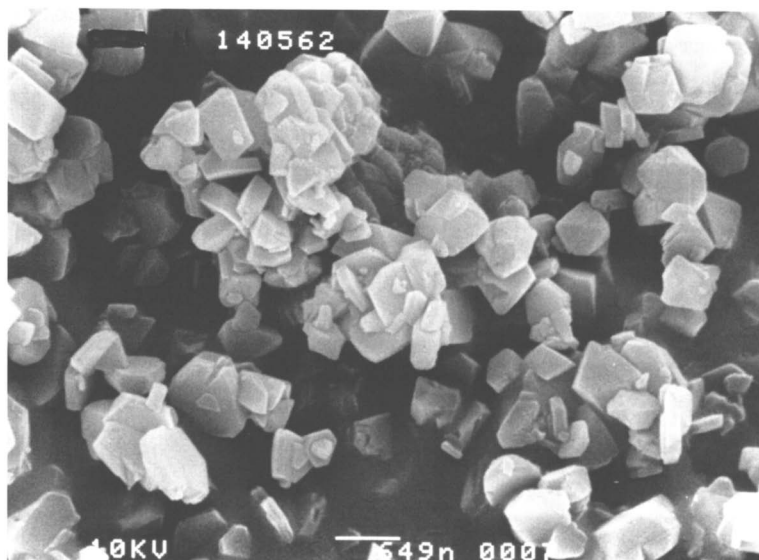
Nog meer toepassingen

Tot slot enkele toepassingen die niet in een van de behandelde groepen zijn in te delen.

Clinoptiloliet met een goede witheid en helderheid kan uitstekend worden toegepast als vulmateriaal in de productie van papier, vergelijkbaar met de toepassing van klei. Zeolieten als vulmiddel worden onder andere in de papierindustrie van Japan en Hongarije toegepast. Door de sterke absorptie-eigenschappen kunnen zeolieten ook goed gecombineerd worden met organische kleurstoffen, waardoor deze kleurstoffen een hogere resistentie tegen licht, hitte en zuur krijgen, zoals bijvoorbeeld noodzakelijk bij kopieerpapier. Net als perliet en vulkanisch glas kunnen ook zeolieten na calcinatie worden gebruikt voor de productie van lichtgewicht-aggregaten in cement en betonproducten. Hoewel voor de zeolieten hogere calcinatiertemperaturen noodzakelijk zijn, zijn de uiteindelijke producten aanmerkelijk sterker en resistenter. Uit de medische wereld wil ik kort een voorbeeld geven, alhoewel er nog een veel breder veld van toepassingen bestaat, dat buiten het bestek van dit verhaal valt. Het is gebleken dat clinoptiloliet goed gebruikt kan worden als polijstmiddel in vooral fluoridehoudende tandpasta. Het heeft een beduidend sterker polijstende werking dan het algemeen gebruikte CaHPO_4 . Het heeft tevens als gevolg dat in verhouding meer fluor in de anionische vorm in de tandpasta behouden blijft, wat belangrijk is om het fluor goed in de mond te laten reageren.

Enkele commerciële toepassingen van synthetische zeolieten

De belangrijkste rol in de commerciële toepassingen spelen echter de synthetische zeolieten. Het belangrijkste hierbij is dat de zeoliet precies volgens de benodigde specificaties te maken is (juiste chemische samenstelling, deeltjesgrootte, kationenwisselingscapaciteit, absorptievermogen, reactief oppervlak, zuurgraad, etc.). Het is dus een hoogwaardig product. Toch zijn diverse zeolieten relatief zo simpel te maken dat het geen enkel probleem vormt om het in tonnen te kunnen produceren. De twee belangrijkste toepassingen van zeolieten vinden we in de wasmiddelenindustrie als middel voor waterontharding en in de



Afb. 8. Scanning electronen-microscoopfoto van synthetische faujasiet. Het maatstreepje is 649 nanometer (0,6 micron). Foto: SRTCA, Amsterdam.

(petro)chemische/olie-industrie, waar het een belangrijke katalysator vormt (Weckhuysen en Schoonheydt, 1997).

Laten we beginnen met de wasmiddelenindustrie. Nog steeds wordt 90 % van de wereldproductie van zeolieten aangewend voor gebruik in wasmiddelen. Het hierbij gebruikte type zeoliet wijkt wel af van de zeolieten, gebruikt in de chemische industrie. Een belangrijk deel van een wasmiddel bestaat uit het zogenaamde buildersysteem, een groep van stoffen die voornamelijk het water ontharden en het sop voldoende basisch maken. Zeolieten ontharden water door middel van hun capaciteit om ionen te kunnen uitwisselen. Hard water bevat vooral aanzienlijke hoeveelheden aan calcium en magnesium, wat door de zeoliet voor natrium wordt uitgewisseld. Polycarboxylaten verbeteren dit onthardingsproces nog eens extra doordat ze calciumbruggen tussen weefsel en vast vuil kunnen verbreken en er daarna mee complexeren. Daarna kunnen deze complexen hun calcium uitwisselen met de zeolieten. Zeolietdeeltjes zijn door hun grootte van enkele microns niet in staat om zover in het vuil en het weefsel door te dringen. Een gunstige bijkomstigheid van de aanwezigheid van zeolietdeeltjes is dat absorptie aan het kristaloppervlak de groei van onoplosbare zouten op het weefsel en redepositie van losgeweekte deeltjes op het wasgoed verhindert of vertraagt. De zeolieten zijn na afloop in waterzuiveringsinstallaties goed te verwijderen. Een deel blijft echter toch achter, maar dit wordt niet als een nadeel gezien. Door hechting van actief slib aan de overgebleven zeolietdeeltjes wordt de nitrificatie verbeterd (zie in de vorige paragraaf het stukje over waterzuivering) en bovendien is het slib beter te ontwateren (Oele, 1995).

Tegenwoordig zijn katalysatoren niet meer weg te denken uit de chemische industrie. Vele voor onze maatschappij belangrijke chemische reacties zouden zonder katalysator niet of slechts zeer langzaam verlopen. Simpel gesteld kunnen we een katalysator zien als een verbinding die de snelheid van een reactie verhoogt maar daarbij niet zelf verbruikt wordt. De katalysator komt er aan het eind van de reactie dus weer net zo uit als hij er in het begin is ingegaan.

Als we spreken over katalysatoren dan kunnen we een onderscheid maken tussen twee belangrijke groepen, te weten de homogene en de heterogene katalysatoren. Bij homogene katalysatoren hebben we het over vloeistoffen waarin zowel de te laten reageren stoffen als de katalysator zijn opgelost. Ofwel: de katalysator en de reagentia bevinden zich in een enkele fase (=homogeen). Bij heterogene katalysatoren is de katalysator een vaste stof en zijn de uitgangsstoffen oplossingen of gassen. Hier

is dus sprake van meerdere fases (=heterogeen) (zie voor een goede inleiding bijvoorbeeld het verhaal van prof. Van Santen, 1992).

Zeolieten behoren tot de groep van zogenaamde zure heterogene katalysatoren, zoals synthetische faujasiet (Afb. 8). Het belangrijkste basismateriaal voor de petrochemische industrie is ruwe olie. Ruwe olie bevat naast een veelheid van verschillende koolwaterstoffen ook allerlei verontreinigingen zoals zwavel- en stikstofverbindingen. Verbranding van olie leidt tot afgifte van zwaveloxides en stikstofoxides, wat uiteindelijk weer resulteert in zure regen door omzetting in zwavelzuur en salpeterzuur. Door middel van raffinage wordt de ruwe aardolie omgezet in bruikbare grondstoffen zoals benzine, kerosine en diesel. Helaas vormt dit echter maar een beperkt deel van de olie en is dit niet genoeg om te voldoen aan de vraag uit de maatschappij. Een deel van de olie bestaat uit zwaardere fracties, die door middel van allerlei processen kunnen worden omgezet in de gewenste lichtere fracties. De eerste stap bestaat uit **destillatie** (scheiding op basis van verschillen in kookpunt). Hoe zwaarder de fractie wordt hoe hoger de benodigde temperatuur. Bij te hoge temperaturen gaat

men het principe van kookpuntverlaging toepassen door onder vacuüm te gaan verhitten. Hierna blijft nog altijd zo'n 20 % residu over. Ongeveer de helft van de olie is niet direct te gebruiken omdat de moleculen te groot zijn en te veel zwavel bevatten. Om nu deze moleculen kleiner te kunnen maken en de zwavel te verwijderen maakt men gebruik van een zogenaamde *hydrocracker*. Hierin bevindt zich een zeoliet om de moleculen kleiner te maken ofwel te kraken (*cracking* in het Engels). Aluminium in de netwerkstructuur van de zeoliet, gecompenseerd door een waterstofkern (proton H⁺), vormt hierbij over het algemeen de actieve plaatsen waarop de kraakreacties plaatsvinden. Eigenlijk leent de zeoliet de waterstofkern even uit aan het te kraken molecuul, dat daardoor minder stabiel wordt en uit elkaar valt. Na deze reactie komt de waterstofkern weer terug in zijn oude positie in de zeoliet.

De tweede functie in een hydrocracker bestaat uit het **hydrogeneren**, waarbij zwavel en stikstof van de moleculen in de olie worden losgeknipt (*hydro* is afkomstig van het Engelse woord *hydrogen* wat staat voor waterstof en niet voor water!) De hydrogeneerfunctie wordt bereikt door de zeoliet te modificeren met behulp van nikkel- of kobaltsulfide, in combinatie met molybdeen- of wolframsulfide. Na het losknippen van de zwavel en stikstof ontstaan schone koolwaterstoffen, die eventueel verder kunnen reageren als dat in de kraakreacties nodig is (Emsley en Hibbert, 1992; Vogt, 1995).

Door de toenemende vraag naar aardolieproducten en toenemende milieu-eisen wil men steeds meer van het residu kunnen gebruiken. Daarom is men serieus op zoek naar moleculaire zeven met grotere poriën. Nieuwe zeolieten met grotere poriën zijn echter moeilijk te maken. Nieuwe op zeolieten lijkende verbindingen van aluminiumfosfaten lijken wat dat betreft echter veelbelovend. Nadeel hierbij lijkt echter de geringere thermische stabiliteit te zijn. Recent heeft Mobil een nieuwe klasse van aluminiumsilicaten geïntroduceerd met poriën tussen de 30 en 60 Å (Vogt, 1992). Het onderzoek in de wereld der synthetische zeolieten is dus nog volop in beweging en we kunnen in de toekomst nog veel leuke ontdekkingen verwachten.

Tot slot

Ik hoop dat ik er enigszins in geslaagd ben om een overzicht te geven van wat er zoal over zeolieten en hun toepassingen bekend is.

Ik hoop ook, dat na het lezen van dit verhaal uw interesse voor deze mineraalgroep gewekt is en dat u op een andere manier naar de zeolieten zult gaan kijken. Laat u niet weerhouden om naar deze kleine maar zeer interessante mineralen met hun vaak kleine maar mooie kristalvormen en aggregaten te gaan zoeken. Helaas bestaat er niet veel Nederlandse literatuur op dit gebied, in tegenstelling tot de niet te overziene berg Engelse literatuur.

Theo Maessen van het SRTCA (Koninklijke/Shell Laboratorium Amsterdam) ben ik erkentelijk voor het beschikbaar stellen van de SEM-foto van de synthetische faujasiet.

Literatuur

Emsley, J. en Hibbert, F. (1992) De magie van katalysatoren, *Natuur en Techniek* 60, bijlage Kijk op wetenschap.
IAEA (1972) Use of local minerals in the treatment of radioactive wastes, Int. Atomic Energy Agency, Vienna, Tech. Rep. 136.
Klopprogge, T (1997) Zeolieten, deel I. *Gea*, dec. 1997.
Koolhaas, J. (1983) IJsland en zijn zeolieten, *Grondboor en Hamer* 37, 105-109.
Mumpton, F.A. (1986) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, *Reviews in Mineralogy* vol. 4, 3e druk, 225 p.

Oele, M. (1995) Van soda tot zeoliet, de geschiedenis van waterontharders in wasmiddelen, *Chemisch Magazine* mei 1995, 239-241.

Santen, R.A. van (1992) Katalyse, de katalysator van de twintigste eeuw, *Natuur en Techniek* 60, 638-651.
Schuiling, R.D. (1994) Zeoliet maakt opmars in milieutechniek, *Milieumarkt* juli/augustus 1994, 26-27.
Seki, Y., Oki, Y., Matsuda, T., Mikani, K. and Okumura, K. (1969) Metamorphism in the Tansawa Mountains, central Japan, *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* 61, 1-75.
Vogt, E. (1992) Zeolieten kraken grote moleculen, *Chemisch Magazine* december 1992, 629-631.
Vogt, E. (1995) Ruwe olie, blanke peut. Kraken en ontzwellen, *Natuur en Techniek* 63, 236-247.
Weckhuysen, B. en R. Schoonheydt (1997) Zeolieten: megapoeders. *Natuur en Techniek* (1977) 65 (1), p. 64-75.

GEOCOMpositie 6

Kunstmatige kleuring van diamant mogelijk niet blijvend

Net als andere mineralen bevatten diamanten gewoonlijk insluitels: kleine kristalletjes van een ander mineraal. Hoe geringer in aantal en hoe kleiner die zijn, hoe helderder en kostbaarder in het algemeen de steen is. Dat gaat niet altijd op: sommige insluitels zorgen voor een kleuring die de steen extra kostbaar maakt. Zo bestaan er diamanten in allerlei kleuren; in India bijvoorbeeld is zwarte diamant buitengewoon gewild.

Wanneer een diamant niet zeer helder is, kan de prijs ervan worden verhoogd door de onzuiverheid (als gevolg van de insluitels) minder opvallend te maken; dat kan gebeuren door de steen te kleuren, liefst uiteraard in een kleur die de waarde van de steen nog verder doet stijgen. Handelaren hebben daartoe een weg gevonden: via neutronenbestraling. Die bestraling kan plaatsvinden in een bijzondere kernreactor (een zogeheten hoge-flux-reactor), waarin de stenen aan een hevig 'bombardement' van neutronen worden blootgesteld.

In België is dat in de afgelopen jaren gebeurd in de BR2, een hoge-fluxreactor in Mol; deze reactor is momenteel buiten gebruik. Het is overigens slechts een van de vele toepassingsmogelijkheden van een hoge-fluxreactor (er kunnen bijvoorbeeld ook radioisotopen voor medische toepassingen worden gemaakt).

In het bijzonder de uitgebreide diamanthandel in (vooral) Antwerpen heeft echter in het verleden regelmatig van de reactor gebruik gemaakt voor de bestraling van edelstenen, voornamelijk diamant maar ook topaas en enkele andere mineralen.

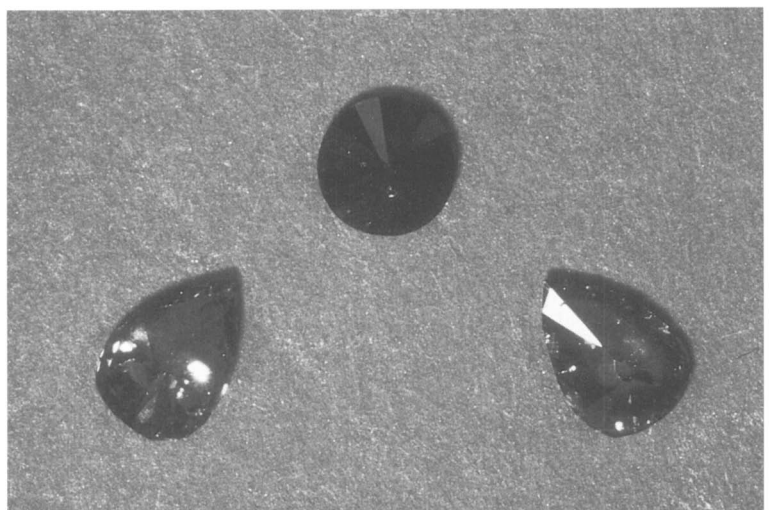
Bij de bestraling, die slechts enkele seconden tot hooguit enkele minuten vergt, verandert de kleur van diamant volgens een vast patroon. De oorspronkelijk (vaak iets troebele) wittige kleur gaat bij voortgaande bestraling gewoonlijk over in achtereenvolgens geel, cognackleurig bruin, groen en zwart. Niet altijd wordt dit schema van kleurverandering gevolgd: de mineralogische samenstelling van de insluitels is van groot belang.

Het kan voorkomen dat bij de bestraling bepaalde in de insluitels aanwezige isotopen worden geactiveerd:

door opname van een neutron in de kern gaan ze over in een radioactief isotoop. Bestraalde edelstenen, waarvan de radioactiviteit een bepaalde (zeer lage) grenswaarde overschrijdt, mogen niet terug naar de handelaar, maar blijven in het reactorcomplex opgeborgen totdat hun activiteit is gedaald tot onder de toelaatbare grenswaarde.

Bij de huidige 'voorraad' in Mol van bestraalde (zwarte) stenen blijkt dat deze niet alle meer pikzwart zijn. Dat kan erop wijzen dat de effecten van de bestraling niet altijd blijvend zijn. De processen die voor kleurverandering verantwoordelijk zijn, zijn echter niet precies bekend; ze zijn mogelijk - deels, en op zeer kleine schaal - een gevolg van verbrekking van het kristalrooster van diamant en herschikking van de atomen in een kristalrooster van grafiet, zodat er zwarte 'insluitels' ontstaan. Mogelijk gaan deze volledig door diamant omsloten, zeer kleine grafietinsluitels op den duur weer over in diamant, waardoor de zwarte kleur geleidelijk minder uitgesproken wordt.

A.J. van Loon



Afb. 1. Geslepen diamanten, door bestraling zwart gekleurd in de BR2-hogefluxreactor in Mol (België). Foto: Studiecentrum voor Kernenergie te Mol.