

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Karel Pacák

Průmyslový křemen

Industrial quartz

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce : RNDr. Dobroslav Matějka, CSc.

Praha, 2014

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 14.08.2014

.....

Karel Pacák

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych takto poděkoval RNDr. Dobroslavu Matějkovy, Csc. za vymezený čas na konzultace a cenné rady. Také bych chtěl rád poděkovat rodině za podporu při mém studiu.

ABSTRAKT

Práce se zabývá minerály o složení SiO_2 , zejména pak křemenem, který je jedním z nejběžnějších minerálů zemské kůry. Seznamuje s jednotlivými modifikacemi SiO_2 , dotýká se jejich vnitřní stavby a všímá si nejdůležitějších fyzikálních a chemických vlastností, které určují možnosti využití těchto minerálů v praxi. Sleduje jejich výskyt v přírodě a zmiňuje kritéria kvality z hlediska jejich zařazení jako nerostných surovin. Pojednává o vybraných aspektech průmyslového využití těchto minerálů.

ABSTRACT

This thesis deals with SiO_2 minerals, with main focus on the mineral quartz, which is one of the most common crust forming minerals. It informs about various SiO_2 modifications, describing internal structure, physical and chemical characteristics, which give the SiO_2 minerals their valuable properties in industrial use. Thesis also tracks abundance of these minerals in nature and describes qualitative criteria used to classify them in the manufacturing industry. There are several industrial applications of these minerals described.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. FÁZE SiO_2	2
3. KŘEMEN	3
3.1 Genetický význam křemene.....	3
3.2 Mineralogický popis křemene	4
3.3 Chemické složení.....	4
4. SiO_2 V HORNINÁCH.....	6
4.1 Magmatické a metamorfní horniny	6
4.2 Sedimentární horniny.....	6
4.3.1 Křemité horniny	6
4.3.2 Siliciklastické horniny	7
5. VYUŽITÍ KŘEMITÝCH HMOT V ZÁVISLOSTI NA JEJICH GENEZI.....	8
5.1 Magmatický a postmagmatický křemen.....	8
5.2 Metamorfní křemen.....	8
5.3 Sedimentární křemité horniny	8
5.4 Syntetické SiO_2 materiály.....	9
6. PÍSKY JAKO SPECIFICKÁ SUROVINA SiO_2	11
6.1 Mletá křemitá surovina	11
6.2 Abraziva	12
6.3 Písky pro hydraulické štěpení.....	12
7. MONOKRYSTALY	13
7.1 Piezoelektrické vlastnosti	14
8. VELMI ČISTÝ KŘEMEN	15
8.1 Současní producenti	16
8.2 Využití velmi čistého křemene v polovodičovém průmyslu	16
9. DISKUSE	18
10. ZÁVĚR.....	19
11. LITERATURA	20

1. ÚVOD

Při vyslovení slova křemen se většině lidí vybaví velké čiré, hnědé nebo fialové krystaly. Méně už to bude křemenná žíla, zrna v žule, a ještě méně třeba horní roh klasifikačního diagramu IUGS. Nicméně křemen je jedním z nejběžnějších minerálů na zemském povrchu a spolu s dalšími minerály o složení SiO_2 tvoří podstatnou část korových hornin. Je součástí magmatitů, metamorfitů i sedimentů, ve kterých bývá nejnápadnější a díky své mechanické i chemické odolnosti se tam často stává převažující složkou. Akumulace křemene představují důležitá ložiska, od nalezišť čistého křemene pro optické aplikace, výrobu křemíku nebo skla a porcelánu, až po těžebny křemenných písků pro stavební účely. V posledních dvou dekádách se díky rozvoji nových technologií, zejména v oblasti elektrotechniky a jemné elektroniky, prudce rozšířil především trh s velmi čistým křemenem, který se stal jednou z klíčových surovin moderního světa.

Tato práce si klade za cíl charakterizovat hlavní formy výskytu křemene a některých dalších fází SiO_2 a přehledně shrnout možnosti jejich průmyslového využití se zaměřením na některé současné trendy.

2. FÁZE SiO₂

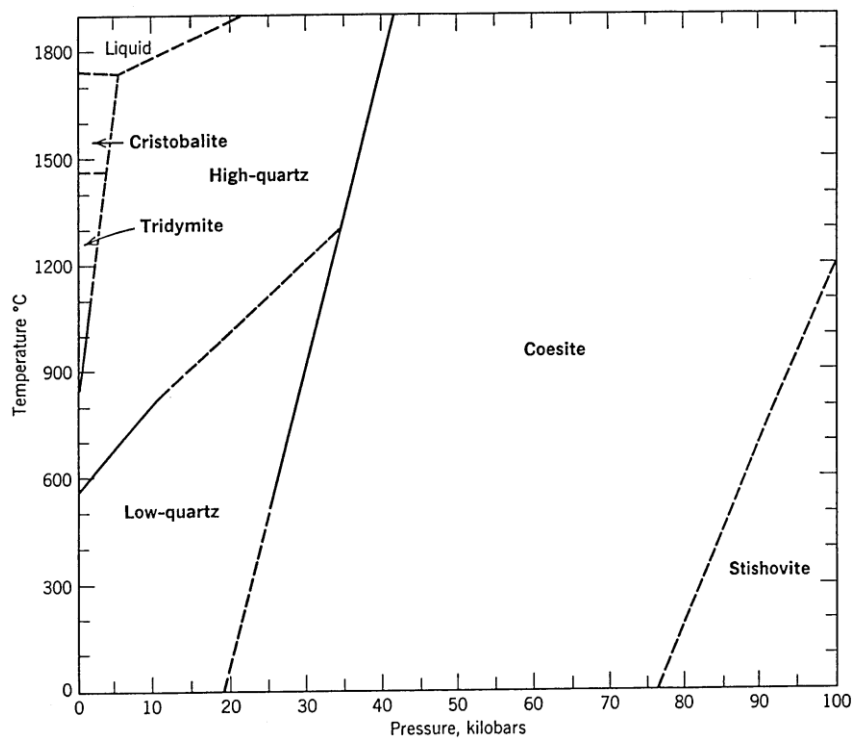
Křemík, anglicky Silicon, jméno odvozené z latinského „silex“ nebo „silicis“ významově pazourek. Objevil jej v roce 1824 švédský chemik Jöns Jacob Berzelius, kterému se jako prvnímu podařilo syntetizovat téměř čistý amorfni křemík, když nechal zreagovat (K₂SiF₆ + K) potassium fluorosilicate s potassium. V krystalické podobě jej připravil H. E. S.-C. Deville v roce 1854. Křemík má tři stabilní izotopy ²⁸Si (92,2 %), ²⁹Si (4,7 %), ³⁰Si (3,1 %), které tvoří více jak 25 % hmotnosti zemské kůry, a ačkoliv je druhým nejhojnějším prvkem v zemské kůře, čistý „kovový“ křemík v přírodě nenajdeme. Nejčastěji ho nalezneme v široké skupině minerálů označovaných jako silikáty nebo ve formě oxid křemičitý – SiO₂ (Royal Society of Chemistry). Hmoty SiO₂ tvoří přibližně 12,6 hmotnostních procent zemské kůry a jsou tak významnou horninotvornou skupinou minerálů. Doposud bylo objeveno 15 polymorfních modifikací s chemickým složením SiO₂ (Tab 1), z nichž nejdůležitější a nejrozšířenější je křemen, jehož obsahy dokonce slouží jako klasifikační kritérium široké škály magmatických hornin (systém QAPF).

Obsah SiO₂ v litosféře odhadl Rösler (1981), kde 93,6 % připadá na horniny magmatického původu, 3,2 % na metamorfity a 3,2 % na sedimenty. Celková suma je Röslerem odhadována na 8,60×10¹⁸ tun (Götze 2009).

Křemité hmoty se dají rozdělit na krystalické, kryptokrystalické a amorfni (Slavík a kol. 1974). Tab. 1 uvádí minerály SiO₂ podle Strunze a Tennysona (1982) v podobě upravené Götzem (2012). Obr. 1 představuje fázové vztahy mezi nejběžnějšími modifikacemi.

Tabulka č.1. Systém SiO₂ (Strunz a Tennyson1982, upravil Götze 2012)

Křemen – tridymit – cristobalit (nízkotlaké, za atm. podmíněk)	nižší křemen (alfa)	trigonální
	vyšší křemen (beta)	hexagonální
	tridymit	monoklinický
	vyšší tridymit	hexagonální
	cristobalit	tetragonální
	vyšší cristobalit	kubický
	melanoflogit	kubický
	vláknitý SiO ₂ (synt.)	rombický
	moganit	monoklinický
Keatit – coesit – stišovit (vysokotlaké)	keatit (synt.)	tetragonální
	coesit	monoklinický
	stišovit	tetragonální
	seifertit	rombický
Lechatelierit – opál (amorfni fáze)	lechatelierit	přírodní křemenné sklo
	opál	pevný SiO ₂ s vodou - gel



Obr.1 fázový diagram SiO₂ hmot

3.KŘEMEN

Samotný název minerálu má složitý původ. První zdokumentované jméno tohoto minerálu, označeného filosofem Theofrastem jako κρύσταλλος (kristallos), nalezneme již v letech 300-325 před Kristem. Slovo vzniklo kombinací slov κρύος, významem ledově chladný, a στέλλειν, smrštit se nebo utuhnout. Význam tedy poukazuje na původní domněnku že se jedná o „trvalý led“. První tištěná podoba slova „quartz“ se datuje do roku 1505. Jeho autor není znám, ale obecně je za něj považován německý lékař Ulrich Rühle von Kalbe. (Wikipedia říká že původ slova je z slovanského „tvrdý“

Polsky „twardy“)

Okolo roku 1530 Agricola používal výrazy „quartz“ a „quertze“, avšak zmiňuje také označení „crystalum“, „silicum“, „silex“ a „silice“. Tomkeieff (1941) poukázal na fakt, že Sasští horníci označovali menší žíly jako Querklüfte a rudy jako Erz, Ertz. Vzhledem k častému výskytu křemene v hydrotermálních zrudněních vzniklo slovní spojení „Querklüfertz“, avšak pro svou délku bylo zkracováno na Querertz, dále pak na Quartz, až se nakonec ustálilo jako „quarz“ v němčině, „quarzum“ v latině a „quartz“ v angličtině.

Křemen je minerál průsvitný až průhledný, vyskytuje se jak bezbarvý, tak i v široké škále zbarvení. Zbarvení je zpravidla důsledkem přítomnosti stopových prvků, které způsobují nepravidelnosti v krystalové struktuře a mění tak mimo jiné i jeho optické vlastnosti. Lesk má křemen skelný až matný, výjimečně hedvábný. Strukturou odpovídá i tektosilikátům, avšak mineralogicky je řazen mezi oxidy. Na Mohsově stupnici má tvrdost 7, je neštěpný a má lasturnatý lom. Vryp je bílý.

3.1 Genetický význam křemene

Křemen je jedním ze základních horninotvorných minerálů a je tedy důležitým indikátorem složení především magmatických hornin. Výskyt je křemene přímo spjat s nasyceností hornin SiO_2 , jehož obsahy slouží tak jako hlavní parametr pro chemickou klasifikaci magmatických hornin na ultrabazické (s méně než 45 %), bazické (45 – 52 % SiO_2) intermediální (52- 63 % SiO_2) a acidní (nad 63 % SiO_2). Obsahů křemene se také využívá v modální klasifikaci IUGS (Le Bas a Streckeisen, 1991), pro dělení plutonických a vulkanických hornin. S vyrostlicemi křemene samotného se tak setkáme pouze u hornin přesycených SiO_2 , jako jsou například granity, granitové porfyry, ryolity a dacity (Holub, 2002). Křemen je dále typickým minerálem hydrotermálních rudních žil a především pegmatity mívají monominerální zóny křemene označované jako „křemenné jádro“ (Holub, 2002).

3.2 Mineralogický popis křemene

Za křemen jsou označovány dvě polymorfní modifikace SiO_2 , a sice nižší a vyšší křemen. Za atmosférického tlaku v sebe obě modifikace přecházejí při teplotě 573 °C. Nižší křemen nebo-li α -křemen je trigonální (trigonálně trapezodrický) s parametry $a = 4,91 \text{ \AA}$, $c = 5,41 \text{ \AA}$, vzdálenosti atomů: Si-O = 1,61 \AA , O-O = 2,65 \AA , Si-Si = 3,04 \AA , úhel mezi Si-O-Si = 144°, mřížková energie 12967 až 15043 kJ/mol a hustota 2,65 g/cm³. Výšeteplotní forma, tzv. vyšší křemen neboli β -křemen je hexagonální (hexagonálně trapezodrický) $a = 5,00 \text{ \AA}$, $c = 5,46 \text{ \AA}$, vzdálenosti atomů: Si-O = 1,60 \AA , O-O = 2,65 \AA , Si-Si = 3,03 \AA , úhel mezi Si-O-Si = 153°, mřížková energie 13596 kJ/mol a hustota 2,51 g/cm³ (Strunz and Tennyson, 1982).

Základní struktura křemene je tvořena výhradně tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$, kde sousedící tetraedry sdílí atomy kyslíku ve vrcholech a tvoří tak trojrozměrnou síť. Z tohoto uspořádání tedy vyplývá trigonální symetrie a chemický vzorec SiO_2 . Optická osa prochází ve směru krystalové osy c . Dále se v morfologii nižšího křemene rozlišují dva enantiomery – pravý a levý křemen, podle pozice horní plochy trapezodru nahoře vlevo nebo vpravo (Klein a Hurlbut 1999). V přírodním křemeni je možné dále běžně pozorovat dvojčatění a různé růstové fenomény.

Křemen vytváří nejčastěji krátce až dlouze (6 m) sloupcovité, jehlicovité, dipyramidální a tabulkovité krystaly, vláknité, ledvinité, zrnité, krápníkovité a kusové agregáty (hmotnost až 36 t). Objevuje se také ve formě povlaků, kongregací a geod. Ve výbrusu pod polarizačním mikroskopem je křemen bezbarvý. Je-li zrno křemene tlakově postižené, může výrazně undulózně zhášet. Index lomu $n(\omega)$ je 1,545 a $n(\epsilon)$ je 1,554.

Struktura reálných krystalů však téměř nikdy neodpovídá této předloze. Specifické vlastnosti křemene jsou tedy dány spíše druhem a četností poruch, které jsou spjaty s termodynamickými podmínkami vzniku křemene. Další procesy, jako metamorfóza nebo vystavení radiaci, pak mohou dále ovlivnit výslednou strukturu křemene (Götze, 2009).

3.3 Chemické složení

Křemen, SiO_2 , je obecně jeden z „nejčistších“ minerálů vůbec a koncentrace většiny stopových prvků v něm obsažených zpravidla nepřesahuje 1ppm. To je především díky omezenému počtu iontů které jsou schopny nahradit Si^{4+} v krystalové struktuře, nebo být začleněny do intersticiálních pozic. (Götze, 2012)

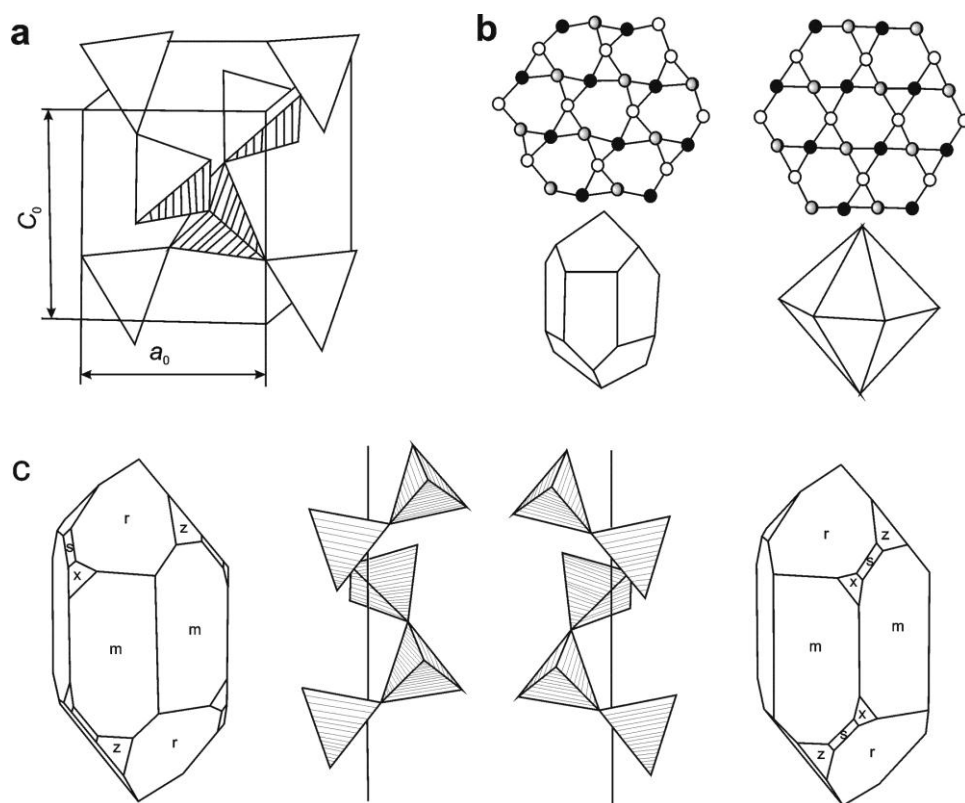
Schopnost vstupovat do krystalové mřížky a nahrazovat tak Si^{4+} byla prokázána pro Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} a P^{5+} (Weil, 1984, 1993; Larsen a kol. 2000). Díky podobnému iontovému poloměru, značnému rozšíření v zemské kůře a schopnosti zastupovat Si v tetraedrech je hliník (i v řádech 1000 ppm) nejčastějším prvkem vstupujícím do krystalové mřížky. Prvky jako titan a železo mohou do

struktury vstupovat na rozhraní s mikroinkluzemi rutilu nebo oxidů železa. Další kationty jako H^+ Li^+ Na^+ K^+ Cu^+ Ag^+ mohou vstupovat na intersticiální pozice jako náboj kompenzující ionty, nebo v případě Na a K mohou být také přítomny v kapalných inkluzích. Většina prvků však do křemene vstupuje v podobě mikroinkluzí a fluid (Götze 2009).

Obsahy stopových prvků jsou důležitým ukazatelem podmínek, za kterých došlo ke vzniku minerálů, a mohou tak posloužit jako nástroj pro rekonstrukci procesů vedoucích ke krystalizaci minerálu a formování ložisek (Götze 2012).

Poznatky o stopových prvcích v křemenu a jejich odlišných mechanismech vstupu do minerálu jsou podstatné pro strategii zpracování křemene a křemitých surovin a jejich použití v průmyslu. Korelace mezi koncentrací příměsí a teplotou, při které křemen vzniká, poukazuje na nižší obsahy stopových prvků v rozmezí teplot 480 – 530 °C (Wünsch in Götze 2012; Blankenburg a kol. in Götze 2012, proto pegmatitový křemen, metamorfogenně mobilizované křemenné žíly a čočky a hydrotermální křemenné žíly mají největší potenciál být vysoce čistou surovinou.

Koncentrační limity pro některé stopové prvky v SiO_2 surovinách pro high-tech použití jsou velmi nízké a často vyžadují syntetický SiO_2 . Například optické sklo a ochranné obaly na zářivky vyžadují vysoce kvalitní materiál s obsahem Al pod 10 ppm, v mikroelektronice by koncentrace U a Th neměly přesáhnout 2 ppb resp. 0,5 ppb.



Obr. 2. Schema struktury křemene: (a) elementární buňka nižšího křemene; (b) struktura a typická morfologie nižšího křemene (vlevo) and vyššího křemene (vpravo); (c) řetězce tetraedrů a typická morfologie levého (vlevo) a pravého (vpravo) křemene (Götze, 2009)

4. SiO₂ V HORNINÁCH

Křemen patří k nejběžnějším a nejdůležitějším horninotvorným minerálům. Vyskytuje se ve všech třech základních typech hornin. V magmatických a metamorfních horninách se primárně uplatňuje především křemen jako takový, v sedimentárních horninách jsou více zastoupeny i nekrystalické modifikace.

4.1 Magmatické a metamorfní horniny

Hornin, které jsou převážně nebo téměř výhradně tvořeny SiO₂ magmatického nebo metamorfního původu, je poměrně málo. Jedná se především o pegmatity, hydrotermální žíly, kvarcidity a typ leukogranitů označovaný jako alaskit (Götze 2012).

Postmagmatické procesy mohou vést k akumulaci velkého množství velmi čistého křemene v pegmatitových tělesech nebo na hydrotermálních ložiscích (Rösler in Götze 2012). Hlavním zdrojem pegmatitů bohatých křemenem jsou reziduální magmata původně granitoidního složení, nabožená volatilními složkami. Velké části pegmatitů, se mohou skládat z velmi čistého křemene, zpravidla v paragenezi s živcem, slídou popřípadě některými vzácnými minerály.. Křemenné žíly zpravidla představují mineralizaci z hydrotermálních fluid pronikajících zejména podél horizontálních zlomových systémů. Metamorfní procesy mohou mobilizovat a vysrážet velmi čistý křemen, například ve formě žil a čoček sekrečního křemene (např. Wunsch 1987, Heynke a kol. 1992). Tyto metamorfoenní mobilizáty ztrácí většinu nečistot během pohybu a krystalizačních procesů. Významnou akumulací křemene jsou kvarcidity, kompaktní metamorfované horniny s nejméně 90 % křemene, vzniklé z křemenem bohatých pískovců kompakcí a metamorfózou. Pro průmyslové účely se za kvarcidity označují všechny odolné horniny s obsahem SiO₂ > 96%, bez ohledu na to, jak vznikaly (Götze 2012).

4.2 Sedimentární horniny

Mezi sedimentárními horninami s převahou SiO₂ je potřeba rozlišovat mezi křemitými a siliciklastickými horninami, vzhledem k jejich genezi. Křemité horniny jsou horniny s obsahem nad 50 % novotvořených (autigenních) minerálů SiO₂ (silica), jako jsou opál A a opál CT (Lynne a Campbell 2004), chalcedon, kvarcin nebo mikrokrytalický křemen (Früchtbauer in Götze 2012). Oproti tomu skupina siliciklastických hornin zahrnuje horniny s detritickým křemenem pocházejícím z již dříve existujících hornin, akumulovaným během zvětrávání, transportu, sedimentace a diagenese (Früchtbauer in Götze 2012).

4.3.1 Křemité horniny

Křemité horniny, které se skládají téměř výhradně z opálů CT, se nazývají porcelanit, zatímco ty s mikrokrytalickým křemenem a chalcedonem patří do skupiny buližníku. Podle Knautha (1994) je termín buližník (nebo rohovec) používán pro horniny se zubovitě zapadajícími zrny (struktura zubovitě suturovitá) komplexně z dvojčatělého, hydratovaného zrnitého mikrokrytalického křemene, který nahradil předchozí sedimentární minerály jako opál, karbonáty nebo evapority. Vznik buližníků je možné vyložit diagenetickými mechanismy, kterými mohou být

- (a) postupné srážení a rekrystalizace z křemitých bahen (rozsivky, radiolarie, houby, vulkanické sklo) v posloupnosti opál A -> opál CT -> mikrokrytalický křemen nebo

- (b) přímé vysrážení mikrokrystalického křemene (nahrazení karbonátu). Podle křemitých prekurzorů vzniká radiolarit, diatomit nebo spongolit (spikulit). Termíny páskovaný rohovec, novakulit, a lydít jsou synonyma pro radiolarit. (Krist a Krivý 1985)

Prekambrické bulžníky jsou často pojmenovány kvůli jejich původu jako jako stromatolity; často se vyskytují společně s oxidy železa na ložiscích páskovaných železných rud (Knauth 1994). Nedávno bylo zjištěno že mikroorganismy hrají důležitou roli při formování těchto křemitých hornin (Konhauser in Götze 2012). Rohovcové konkrece vznikají při diagenézi karbonátových sedimentů rozpouštěním a nahrazováním karbonátů v prostředí mělkomořských sedimentů. Termín pazourek fr. silex, něm. Feuerstein) je označení pro konkrece rohovců v karbonátových horninách především křídového nebo jurského stáří (Früchtbauer in Götze 2012). Dalším typem křemitých hornin je gejzirit. Tato porézní zvrstvená jemně zrnitá křemitá hornina, která vzniká srážením křemitých hmot z termálních pramenů. Diatomit (leštivá břidlice) je jemně zrnitá, velmi porézní hornina s organickým původem křemene. Tyto jemně zrnité jezerní sedimenty vznikaly převážně během třetihor. Speciální skupina křemitých hornin je reprezentována silkretami. S touto skupinou suchozemských křemitých hornin je se nejčastěji setkáme v Australii a Evropě, kde se souhrnně označují jako třetihorní kvarcity (protože se nejčastěji vyskytují v třetihorních sedimentech) nebo cementační křemence (na rozdíl od metamorfních křemenců). Tyto horniny vznikají prokřemeněním již existujících hornin (především sedimentů) křemennými hmotami uvolňovanými roztoky při zvětrávacích procesech a mohou pokrývat velké území. (Walther in Götze 2012). Pokud uvážíme, že velká část křemitých hmot může pocházet z vulkanické nebo hydrotermální činnosti, lze k těmto horninám volně přiřadit i lomnokvycit (opalit). Protože se v těchto horninách setkávají detritický i nově vysrážený křemen a další křemité hmoty, tyto horniny v podstatě reprezentují přechod mezi křemitými a siliciklastickými horninami. Textura a vzhled silkret jsou velmi různorodé a závisí na množství detritického materiálu a druhu cementačního materiálu.

4.3.2 Siliciklastické horniny

Siliciklastické horniny představují akumulace fyzicky a chemicky odolného křemene, živců a úlomků hornin. Základní minerální složení a texturní charakteristiky závisí na vlastnostech primárních zdrojových hornin, zvětrávacích podmínkách, transportu, depozici a diagenézi během vzniku horniny (Kachlík a Chlupáč 2011). Tudíž, mineralogické a chemické vlastnosti a posouzení vhodnosti siliciklastických hornin pro použití jako suroviny je velmi složitý problém.

Rychlá eroze a studené a suché klima způsobují mechanické rozrušení matečné horniny, ale jen malé chemické změny spojené s pomalým rozkladem nestabilních minerálů. Výsledný sediment má komplikované minerální složení a alespoň částečně zachycuje původní složení mateřské horniny. Oproti tomu relativně pomalá eroze společně s teplým klimatem a velkou vlhkostí vedou k rozkladu nestabilních minerálů a ve výsledku vznikají sedimentární horniny s vysokým obsahem detritického křemene. Pískovce mívají v průměru obsah křemene kolem 65 hmot. %, ale v některých zralých pískách je to i více jak 99 hm.% (Götze; 1997).

Granulometrické vlastnosti sedimentárních hornin, t.j velikost zrn a její distribuce, tvar (zaoblení) a povrchové vlastnosti křemenných zrn jsou především ovlivněny délkou a intenzitou transportu. Poskytují tak informace o geologickém prostředí během vzniku horniny. Kompakce, alterace a vznik novotvořených minerálů během diagenéze významně mění vlastnosti siliciklastických hornin. Diagenéze a metamorfní procesy mohou vést ke stlačení písků nebo pískovců a jejich přeměně na kvarcit.

5 VYUŽITÍ KŘEMITÝCH HMOT V ZÁVISLOSTI NA JEJICH GENEZI

Přírodní křemité materiály reprezentují skupinu průmyslových hornin a minerálů, které se průmyslově využívají jako jednotlivé krystaly nebo polykrystalické materiály, popřípadě jako kompaktní horniny bohaté SiO_2 . Četné použití zahrnuje dokonalé krystaly piezoelektrického nebo optického křemene (často se používají syntetické krystaly), velmi čistý křemenný písek a šterky ve slévárenském a sklářském průmyslu a také pro výrobu polovodičového křemíku a jeho slitin. Křemence se používají pro žáruvzdorné materiály. Znalost vztahů mezi procesem vzniku a vývoje, specifickými vlastnostmi a parametry pro technické aplikace je potřebná pro úspěšné použití suroviny v mnoha průmyslových odvětvích. (tabulka 2.) Využitelnost křemenných surovin pro specifické využití je limitována vlastností materiálu, a proto je např. čistota materiálu základním parametrem (Götze 2012).

5.1 Magmatický a postmagmatický křemen

Ačkoliv více jak 90% křemene a dalších minerálů SiO_2 v litosféře je obsaženo v magmatických horninách (Rösler 1981), pouze asi 1% průmyslově využívaných křemenných surovin je z tohoto zdroje. Většina křemene z magmatických a vulkanických hornin s vysokým obsahem SiO_2 (granit, ryolit), je vázána s ostatními horninotvornými silikáty. Proto křemen z těchto hornin není důležitým hráčem na poli surovin SiO_2 . Jedinou výjimkou je těžba vysoce čistého křemitého materiálu chemickým loužením z alaskitů (takzvaný IOTA křemen – Jung in Götze 2012).

Oproti tomu pegmatitová tělesa a hydrotermální žíly poskytují velké množství velmi čistého křemene. Taková ložiska mohou nabývat rozměrů několika desítek až stovek metrů, při extrémě nízkých koncentracích nečistot. Surovina je používána především jako materiál pro hydrotermální syntézu křemene. Velmi čisté přírodní pegmatitové a hydrotermální křemenné krystaly byly dříve využívány přímo jako piezoelektrický nebo optický křemen.

5.2 Metamorfní křemen

Křemen z metamorfních hornin reprezentuje asi 3 % z veškerého křemene v litosféře (Rösler 1981). Většina těchto křemenů je relativně jemně zrnitá, vzájemně prorostlá s ostatními horninotvornými minerály a velmi daleko od ideálního krystalového tvaru. V souhrnu, většina křemene z metamorfních hornin není použitelná jako vysoce kvalitní křemenná surovina.

Kvarcity (a částečně křemité břidlice) velké chemické čistoty (nad 98 hm. % SiO_2) mohou být využity jako surovina pro průmysl žáruvzdorných hmot (výroba dinasových cihel) a občas i velmi čistého křemene pokročilé technologie Müller a kol. 2007). Metamorfogenní křemené mobilizáty také často představují velmi čistý SiO_2 materiál využitelný například pro pěstování křemenných monokrystalů. Křemenné žíly alpského typu, které často obsahují čistý křišťál, také patří tohoto tomuto typu metamorfního křemene. Nicméně tento typ křemene často obsahuje zvýšené koncentrace stopových prvků (. Bambauer 1961).

5.3 Sedimentární křemité horniny

Sedimentární horniny bohaté SiO_2 jsou hlavním zdrojem křemenné suroviny pro průmysl. V Německu má více jak 80 % průmyslového křemenného materiálu původ ve vysoce kvalitních křemenných píscích pro sklářský a slévárenský průmysl (Blankenburg a kol. in Götze 2012). Vysoce čisté křemenné písky představují vynikající geologický materiál, se specifickými vlastnostmi, jako jsou extrémní chemická čistota a optimální velikostní distribuce zrn. Taková ložiska vznikala za velmi specifických podmínek, např. při intenzivním zvětrávání, jako plážové sedimenty nebo přepracované křemenem bohaté usazeniny, které v Centrální Evropě přetrvaly křídou i terciér (Götze in Götze 2012).

Jedním z nejdůležitějších průmyslových použití vysoce kvalitního křemenného písku je jeho použití jako suroviny pro produkci silikátových skel, kde se využívá až 80 hm. % křemene. Extrémní chemická čistota a konzistentní zrnitostní distribuce jsou pro sklářské písky nanejvýš podstatné. Křemenné písky jsou také používány ve slévárenském průmyslu pro výrobu odlévacích forem, a sice s přídavkem pojidel jako jílu a bentonitu, vodního skla nebo některých organických materiálů. Protože kvalita forem je závislá na dokonalé interakci mezi křemennými zrny a pojidlem, jsou od suroviny vyžadovány ideální granulometrické vlastnosti (velikost, tvar a povrchové podmínky). Navíc je velmi čistý křemenný písek používán pro produkci křemenného skla, silikonu, karbidu křemíku SiC (brusivo), cristobalitu a křemenného prachu.

Dalším sedimentárním materiálem SiO₂ pro industriální aplikace jsou křemence a silikrety. Tyto horniny jsou charakterizované vysokou chemickou čistotou a zvýšeným obsahem kryptokrystalického a amorfního křemenného tmelu. Tento materiál je převážně používán v průmyslu žáruvzdorných hmot pro výrobu dinasových cihel. Tato výroba zahrnuje vysokoteplotní procesy (okolo 1500 °C), v nichž primární křemen přechází v cristobalit a tridymit. Jemnozrnný křemenný tmel umocňuje víceméně kompletní přeměnu křemene, které je nutná pro tepelnou a mech následné expanzi).

5.4 Syntetické SiO₂ materiály

Moderní technologie vyžadují extrémní fyzické a chemické vlastnosti, které přírodní materiály většinou nemohou splnit. Potřeba strukturně perfektních a extrémně čistých krystalů křemene (např. Al < 1 ppm) vyústila ve vývoj hydrotermální syntézy monokrystalického křemene v 50. letech 20. století. I když se křemen běžně vyskytuje v přírodě, kvalita přírodních vzorků je příliš nízká k tomu, aby uspokojila nároky pro specifické optické a elektronické použití. Vynikající vlastnosti jako index lomu, optická disperze a aktivita, piezoelectricita nebo průhlednost od 150 do 300 nm jsou využívány v několika hi-tech aplikacích. Zhruba 1000 tun syntetických krystalů křemene je každoročně vyprodukováno v autoklávech v hydrotermálních podmínkách (350°C – 400 °C, 100 – 120 MPa). Jako materiál k pěstování krystalů se přednostně využívají křemeny z velmi čistých pegmatitů i hydrotermální a metamorfni křemeny (takzvané „lascas“)

Výskyt přírodního křemenného skla je relativně vzácný a je omezen na místa, kde sklo vzniká díky teplotě a tlaku nebo údery blesků do křemenných písků sklo (– lechatelieritové fulgurity) popřípadě meteorickými impakty (impaktní sklo). Technické křemenné sklo je však velmi vyhledávané kvůli užasným chemickým a fyzickým vlastnostem. Obecně řečeno, křemenné písky mohou být využívány jako surovina pro výrobu křemenného skla, ale pokud je vyžadována kvalita ultračistého materiálu, preferuje se syntetický křemen. Křemenné sklo s obsahem stopových prvků pod 1ppm může být vyprodukováno různými technikami za použití tetrachlorsilanu (SiCl₄) nebo organických sloučenin Si jakožto vstupního materiálu.

Tabulka 2 Vztahy mezi původem a specifickými vlastnostmi různých druhů surovin na bázi SiO₂ a jejich hlavním použitím v průmyslu. (Götze, 2012)

typ křemene	vlastnosti	upřednostňované použití
magmatický/postmagmatický		
křemen z alaskitů ("IOTA křemen")	chemická čistota	velmi čisté SiO ₂ materiály, optika, výbojky, polovodiče a fotovoltaika
pegmatitový a hydrotermální křemen	chemická čistota a perfektní krystalová struktura	optický a piezoelektrický křemen, syntetický křemen, polovodičový křemík, fotovoltaika, slitiny křemíku, sklo
metamorfní		
kvarcity	obsah SiO ₂ až 98 %, kusový	refraktorní materiály, křemík a ferosilicium
metamorfogenní křemenné mobilizáty	chemická čistota	syntetický křemen
sedimentární		
křemenné písky	chemická čistota, granulometrické vlastnosti	sklářský a slévárenský průmysl, cristobalit, křemenný prach, křemenné sklo, karbid křemíku (SiC)
křemenné šterky	chemická čistota, velikost zrn	křemík a slitiny křemíku, stavebnictví
sedimentární kvarcity	chemická čistota, kryptokrystalický křemen	refraktorní materiály (dinas)

6 PÍSKY JAKO SPECIFICKÁ SUROVINA SiO_2

Díky vysoké mechanické i chemické odolnosti křemene je tímto minerálem hojně obohaceno velké množství klastických sedimentů. V případě vhodného sedimentačního prostředí, mohou v dlouhodobém měřítku vznikat ložiska tvořená téměř výhradně sedimentárním křemenem, jehož zdrojem jsou zpravidla okolní zvětrávající horniny obsahující křemen. Sedimenty vznikající tímto způsobem obvykle označujeme za písky, pokud se jedná o nezpevněné sedimenty, nebo zpevněné za pískovce. Například pískovce mají průměrný obsah křemene 65 % (Blatt et al., 1980), ale zrna zralého křemenného písku mohou být tvořena i z více jak 99 % křemenem (Götze, 1997). Křemen je tedy hojně se vyskytující minerál, avšak většina ložisek není vhodná pro speciální průmyslové využití, pokud se vyžadují vysoké obsahy velmi čistého křemene. Čistota suroviny je totiž silně limitujícím faktorem jak ekonomické tak technologické využitelnosti suroviny. I velmi malé obsahy různých stopových prvků pak mohou znamenat nepřekonatelnou překážku. Velmi čisté křemenné písky se stejnoměrnou zrnitostí označujeme jako průmyslové písky. Souhrn vlastností průmyslových písků, mezi které patří např. : čistota suroviny, zrnitost, barva, nízká reaktivita, tvrdost a teplotní odolnost je dělá často téměř nenahraditelnou surovinou (Herron, 2006).

Největším odběratelem velmi čistých křemenných písků je sklářský průmysl, jelikož křemen je hlavní surovinou pro výrobu skla. Čistota vstupní suroviny se pohybuje nad 99 % SiO_2 a velmi podstatné jsou i nízké obsahy Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO a H_2O . Kritická je také stálá zrnitost okolo 0,1 mm, která ovlivňuje rovnoměrnost tavení. (Herron, 2006).

Své užití nachází křemenné písky také v oblasti slévárenství, kde kromě obsahu SiO_2 nad 98 % je velký důraz kladen na nízké obsahy CaO a MgO , dále také na vlastnosti jednotlivých zrn, jako jejich tvar, velikostní distribuce, permeabilita, sintrovací bod, a vedle toho hraje roli obsah jílových minerálů a mineralogické složení. Nároky na permeabilitu a velikost zrn jsou odlišné pro jednotlivé druhy forem. Přítomnost i malého množství velmi jemných zrn způsobuje nežádoucí snížení propustnosti pro plyny. (Herron, 2006; Blatt et al., 1980).

6.1 Mletá křemitá surovina

Mletá křemitá surovina křemitých hmot se využívá jako plnivo a extender (nastavit něco něčím) ve velkém množství průmyslových odvětví, zahrnujících barvy, nátěry, tužidla, epoxidové pryskyřice, tmely, přesné odlitky a syntetickou gumu. Je to hlavní surovina při výrobě skelných vláken. Je také podstatnou součástí glazur a tělových přípravků a nejrůznějších keramických produktů, počítaje v to nádobí, sanitární keramiku, podlahové a obkládací dlaždice. V keramických tělech křemen tvoří základní strukturu, kterou se váží jíly a taviva. SiO_2 přispívá také k změně míry termální expanze, reguluje zmenšování a zlepšuje strukturální pevnost a vzhled. PV produkty jsou také primárními agregáty jak v tvarovaných tak v monolitických žáruvzdorných hmotách, poskytující vysokou tepelnou odolnost v acidických pecích.

Termín PV označuje dva typy produktu, mletý křemen a křemenný prach. Křemenný prach je určen pro prodej na cenově nižší trhy zatímco mletý křemen na cenově vyšší trhy. Povrchově ošetřený PV (chemicky ošetřený) a (uncoated) PV bez povlaku jsou běžně užívané jako funkční plnivo měnící fyzikální vlastnosti produktu (např. teplotní vlastnosti). V barvách se PV používá v široké škále produktů, kde zlepšuje jejich trvanlivost, schopnost odolávat proti vlivu počasí a také se uplatňuje jako pigmentové plnivo do barev. To je zvláště výhodné, jelikož vysoce kvalitní PV může výrazně ovlivnit cenu barvy snížením nároků na obsah drahých pigmentů, jako je TiO_2 (Guillet a Kriens in Herron 2006). Celkově zlepšuje vlastnosti barev, jako světlost, lesk, intenzitu a absorpci oleje a celkovou odolnost barvy. Využívá se hlavně v nátěrech trupů lodí, díky velké odolnosti proti abrazi a korozi. V plastech poskytuje dielektrické vlastnosti a vylepšuje pevnost. V chemii se PV používá jako inertní

filtr.a také v produkci chemikálií. Chemikálie založené na křemíku jsou obecně rozšířeny, počínaje potravinářským průmyslem po výrobou mýdel a barviv. PV je hlavní komponenta v produkci křemičitanu sodného, chloridu křemičitého a silikonových gelů. Tyto chemikálie jsou používány v domácnostech i k průmyslovému čištění, při výrobě optických vláken a k odstraňování nečistot z olejů na vaření a vařených nápojů.

6.2 Abraziva

Velkou část trhu průmyslových písků tvoří abrazivní hmoty. Jsou využívány k čištění povrchů a jsou oblíbené díky nízké ceně, možnosti využití jako řezacího materiálu, zarovnávacího povrchu a také dostupnosti. Velmi kvalitní abrazivní písky nesmí obsahovat nečistoty, jako jsou karbonáty a caliche, organické částice a alumosilikátových minerálů. Nečistoty z velké míry snižují schopnost řezat, vytvářejí nestejnorodý povrch při otryskávání a zvyšují prašnost (Martinec a kol. 2001). Většina zákazníků dává přednost pískům s ostrohrannými zrny.

Abrazivní třídy a velikosti se indexují podle použití. Hrubší třídy jsou primárně pro velké povrchy a odstraňování povrchových vrstev. Jemnější frakce jsou potom určeny k leštění a čištění měkkých slitin jako je hliník a mosaz. Křemenný písek se také využívá pro kamenné praní džínoviny.

Trh s abrazivy je velmi dravý a zákazníci jsou často citliví na cenu a jsou ochotni sáhnout po méně kvalitním, ale levnějším produktu. Navíc, obavy ze zdravotních dopadů na dýchací cesty z uvolňovaného prachu jsou velkým problémem tohoto trhu. Kromě toho průmyslovým pískům v této oblasti konkurují jiné materiály jako struska, granáty, a dokonce skořápky ořechů, které neobsahují krystalický křemen. I když množství vdechovaného prachu je možné minimalizovat, nikdy nejde zcela zamezit jeho přenosu v nejbližším okolí.

6.3 Písky pro hydraulické štěpení

Obecně označované jako proppantnebo frakovací písek - průmyslový písek pumpovaný do hlubokých vrtů se využívá k otevírání a rozšiřování trhlin v horninách a tím ke zvyšování průtoku zemního plynu a ropy. Obecně se písky dělí do tříd podle tlaků, které jsou schopny snášet, a dále podle velikosti zrna vyjádřené velikostí ok síta nebo v mesh.. **Filtrační písky**

Průmyslový písek se používá také jako filtrační materiál pro pitnou vodu, zpracovávání odpadních vod a vod ze studní. Jednotný tvar zrn a vhodná velikostní distribuce vytvářejí efektivní filtrační schopnosti k odstranění kontaminantů jak v pitné, tak odpadní vodě. Chemicky inertní křemen se neopotřebovává a nereaguje, když přijde do styku s kyselinami, kontaminanty, těkavými organickými látkami nebo rozpouštědly. Křemenné štěrky jsou používány jako obalový materiál v hlubokých studnách ke zvýšení výtěžnosti z kolektoru zvýšením permeability v okolí stěn studny a zároveň jako prevence zanášení studny jemným materiálem.

Využívají se jak ostrohranná, tak kulatá zrna a oba tvary fungují dobře. Kulatá zrna mají lepší průtokové vlastnosti, zatímco ostrohranná lépe zabraňují průchodu částic, i když příliš ostrohranná mohou příliš omezovat průtok skrz filtrační materiál. **Rekreační a stavební materiály.**

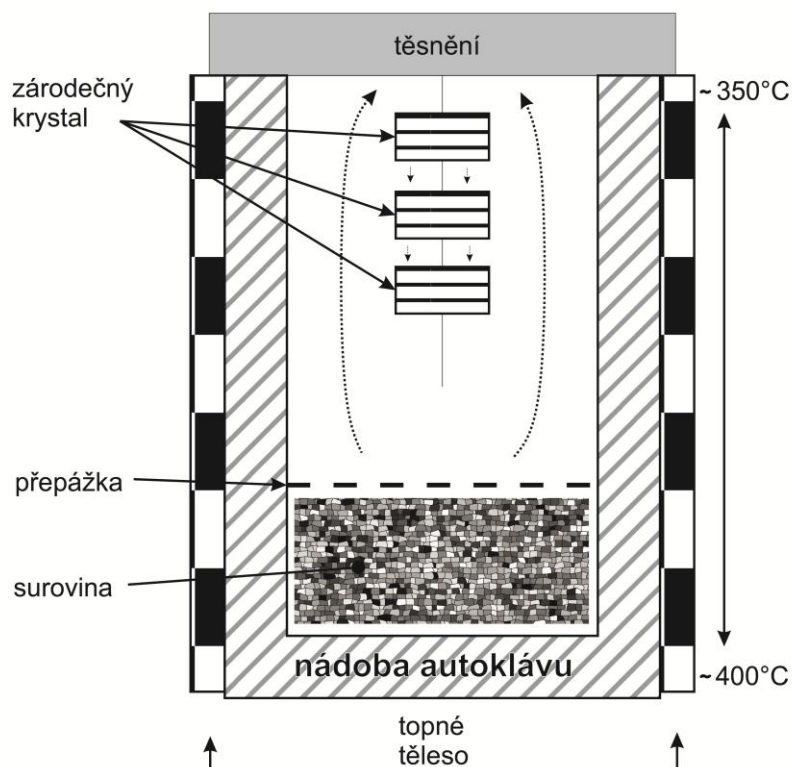
Průmyslové písky se používají jako pískové části golfových a dalších sportovních hřišť. Ideální písek pro golfové hřiště by měl obsahovat pod 3% štěrku (2 – 4 mm) a 7 % hrubozrnného písku (0,25 -1,0 mm). Ideální písek pro takzvaný „bunker“(prohlubeň, která je naplněna pískem) by měl obsahovat 65 % částic o velikosti v rozsahu 0,25 – 1,0 mm a 25 % 0,05 - 0,25 mm. Písek by měl být čistý a neměl by obsahovat karbonáty. Písky s vysokým obsahem karbonátů mají tendenci ke krustování, tj k vytváření tlusté vrstvy, která sahá až do hloubky infiltrace povrchové vody a způsobuje zvýšení nákladů na údržbu bunkeru v hratelném stavu.

Využívání průmyslových písků ve stavebnictví zaznamenalo velký růst od 90. let 20. století. Ačkoliv industriální písky mají velkou konkurenci v ostatních průmyslových minerálech, jsou odolnějším a trvanlivějším materiálem, a tedy i s lepšími vlastnostmi jako materiál pro stavbu budov.

7 MONOKRYSTALY

Vzhledem k intenzivnímu využívání křemene v Bellových laboratořích zahájila výzkumná sekce společnosti Bell program výzkumu růstu krystalů křemene. A.C Walker a Ernie Buehler vyvinuli hydrotermální proces růstu křemene vhodného pro piezoelektrické použití. (Walker and Buehler, 1950). Proces spočívá v hydrotermální syntéze ze zahřívání směsi křemenného písku nebo mikrokryalického křemene, vody a hydroxidu sodného (NaOH) autoklávu, v rozmezí teplot od 375 do 450 °C. Za těchto podmínek je tlak v autoklávu několik tisíc atmosfér.

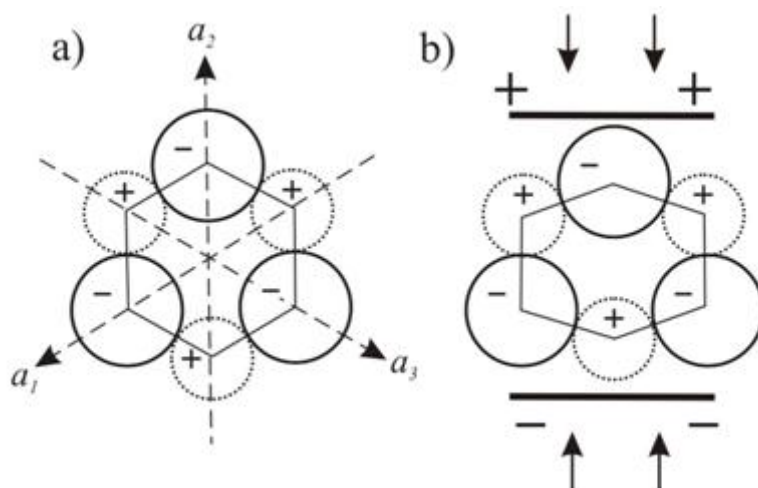
Zrnitý materiál křemene je umístěn na dno a zárodečný krystal je zavěšen na držáku v horní části nádoby. Autokláv je umístěn do ohřívací pece a zahříván zespodu, tak aby vznikl teplotní gradient a horní část byla nepatrně chladnější než spodní. Písek se roztaví a pomalu je transportován konvekčním prouděním nahoru k zárodečnému krystalu. Po dobu několika týdnů krystal pomalu narůstá. (Obr.) Takto vzniklý křemen má oproti přírodním formám křemene nezvykle velký bazální pinakoid. (Götze, 2012). Dnes je tato technologie běžná a rostoucí poptávka umožnila po celém světě vznik mnoha společností produkujících tento žádaný materiál. Z počátku byly primárně využívány pouze přírodní krystaly křemene, ale díky rozvoji této technologie se již od konce 20. století téměř výhradně užívají krystaly syntetické. (McWhan, 2012) .



Obr.3 autokláv, výroba syntetického hydrotermálního křemene, (podle předlohy McWhan, 2012)

7.1 Piezoelektrické vlastnosti

Krystaly jsou rozděleny podle symetrie do 32 oddělení krystalové souměrnosti. Piezoelektrický efekt, vyvolaný stlačením polárního krystalu, čímž se poruší rovnováh elektrických nábojů v krystalu, může nastat pouze u látek krystalujících v některém z 20 oddělení, která nemají střed souměrnosti (Slavík et al., 1974. Z běžných minerálů SiO_2 (tridymit, coesit a stišovit mají středy symetrie, zatímco křemen a cristobalit jej nemají. Pouze křemen a cristobalit tedy mohou vykazovat piezoelektrické vlastnosti. (McWhan 2012).



Obr.4 vznik piezoelektrického efektu, a) rovnovážný stav b) při zatlačení vzniká piezo-elektřina, (Chvátal 1999)

Strukturu alfa a beta křemene popsali Lawrence Bragg a R.E. Gibbs v roce 1926. Každý atom křemíku je vázán na čtyři atomy kyslíku, které leží ve vrcholech pomyslného tetraedru (tetraedrická koordinace), přičemž každý atom kyslíku je sdílen dvěma tetraedry. Makroskopický tvar krystalu je tedy výsledkem opakování tohoto tvaru ve všech rozměrech. Pokud bychom promítli trojrozměrnou strukturu do jedné roviny, přiléhající tetraedry by společně vytvořily šestiúhelníkový tvar (McWhan (2012).

Původ piezoelektrického efektu v křemeni je tedy způsoben posunem v rozložení náboje a tedy elektrické rovnováhy v krystalu při stlačení. I v dnešní době je těžké propočítat tento posun za pomoci moderní výpočetní techniky, ale kvalitativní představu lze získat pomocí starších modelů chemických vazeb, které drží pohromadě atomy v krystalové struktuře. Jsou založeny na dvou extrémech. Model navrhovaný G. N. Lewisem v roce 1923, kde vazebné elektrony v křemíku a kyslíku jsou sdíleny a tvoří kovalentní vazbu a modelu, který navrhl Linus Pauling v roce 1929. V vazebné elektrony v atomu křemíku jsou předány atomu kyslíku, tak že křemík má pozitivní náboj +4 a kyslíkové atomy každý -2. V tomto případě jsou potom atomy drženy v krystalové mřížce přitažlivostí opačných nábojů, tedy kationty křemíků a anionty kyslíků.

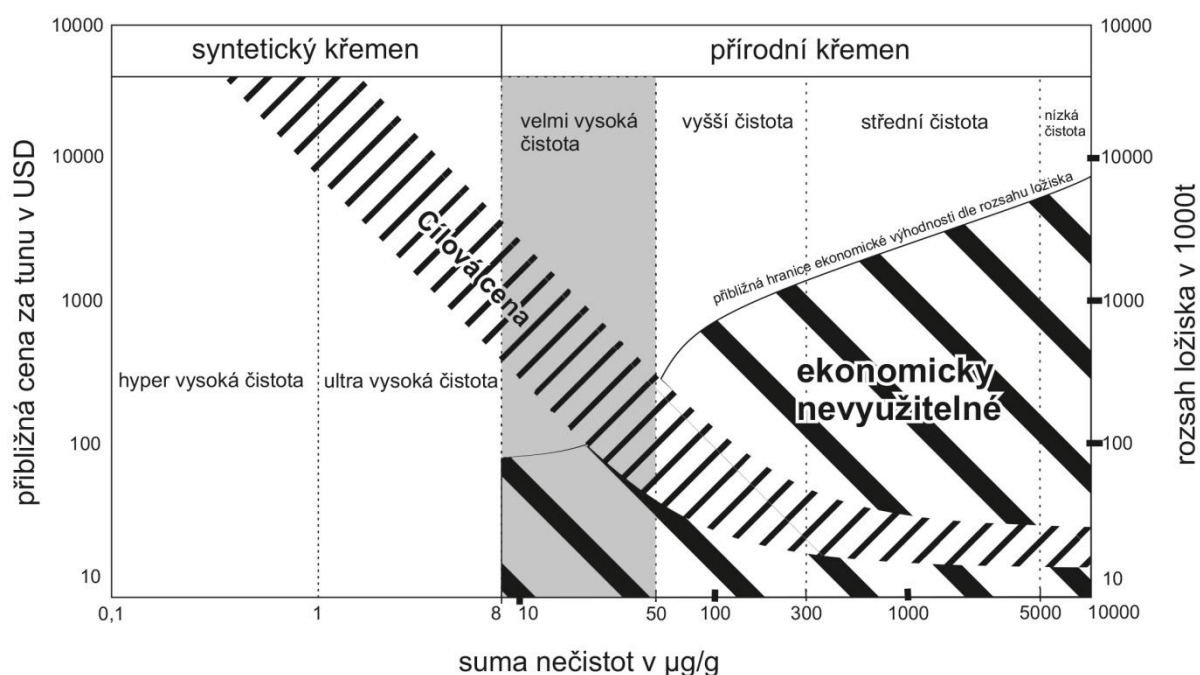
I v dnešní době je toto velmi kontroverzní téma ve vědecké literatuře zabývající se opravdovou podstatou vazby křemíku a kyslíku. Oba případy jsou pravděpodobně zjednodušením skutečné podstaty této vazby a je na místě se domnívat že pravda bude někde mezi. Avšak vrátíme-li se k podstatě piezoelektrického efektu, tento hybridní model vypovídá o částečném pozitivním náboji na křemíku a negativním na kyslících. Piezoelektrický jev, který tedy nastává pokud je krystal vystaven tlaku, vzniká větším nebo menším relativním posunutím atomů křemíku oproti relativnímu posunu, který nastane u atomů kyslíku.

8. VELMI ČISTÝ KŘEMEN

Nároky na kvalitu surovin se s vývojem technologií, které je využívají, neustále zvyšují. Křemen není výjimkou a poptávka po velmi čistém křemenu je celosvětově na vzestupu, zejména díky celkovému rozšiřování trhu špičkových technologií a jejich pronikání do ostatních odvětví průmyslu. Obecně se za velmi čistý označuje křemen s obsahem znečišťujících látek pod 40 - 50 $\mu\text{g/g}$ (Harben in Götze 2012; Platias, 2013).

Ačkoliv jsou ložiska těžitelného křemene poměrně běžná, takových, která je možno považovat za ekonomicky a technologicky vhodná je pouze malý zlomek (ObrázekX). Ložisko musí být totiž velmi podrobně prozkoumané a jeho celý objem velmi důkladně analyzován. Na rozdíl od standardizovaných postupů zpracování běžného křemene, musí být veškeré procesy zpracování přizpůsobeny na míru konkrétní zdrojové surovině křemene a jejímu použití v cílovém segmentu průmyslu. Často se jedná i o několik vzájemně sladěných postupů, které vedou k snížení nečistot, tak aby surovina splňovala přísné podmínky stanovené spotřebitelem. Takto je možné zpracovat vybraná ložiska se surovinou o velmi nízké finanční hodnotě a produkovat kvalitní surovinu s obsahem nečistot i pod 20 ppm s hodnotou přesahující 5000 €/t (Haus in Götze 2012). Ceny křemene vhodného pro použití ve sklářství byly pro rok 2013 v průměru 20 €/t, kusový křemen dostačující čistoty a vysoké tepelné odolnosti pro slévárenský průmysl zhruba 40 €/t. Křemen využitelný ke zpracování na kovový křemík vhodný pro slévárenský průmysl má hodnotu od 250 €/t. Ten je zpracováván na silan SiHCl_3 , dále na chlorid křemičitý SiCl_4 , který se cenou pohybuje okolo 615 €/t a nakonec na čistý křemík vhodný pro polovodičový průmysl s cenou 75000 €/t (Platias, 2013).

Hlavními spotřebiteli velmi čistého křemene jsou výrobci polovodičů, ochranných obalů vysokoteplotních výbojek), telekomunikačních technologií a optiky, mikroelektroniky a solárních panelů. Vzhledem k rostoucímu významu těchto technologií v lidské společnosti a jejich provázanosti s ostatním průmyslem je křemen klíčovou strategickou surovinou 21. století. Platias (2013) hovoří o výrobě křemene a kovového křemíku, jako o kumulativní technologii, která přetrvává a adaptuje se na vývoj a postupné změny potřeb společnosti (Platias, 2013).



Obr.5 Klasifikace chemických vlastností křemene odhadované ceny (Haber in Götze,2012)

8.1 Současní producenti

Současný trh s vysoce čistým křemenem vyžaduje téměř výhradně již zpracovanou surovinu, především proto, že distributoři a konzumenti této suroviny takto dosáhnou snížení nákladů a zbaví se nutnosti investovat do technologií zpracování suroviny. Celkově tedy upadá vývoz kusového křemene na úkor již zpracovaného granulovaného materiálu. Pro producenty je to příležitost zpracovat a navýšit hodnotu svého produktu.

Mezi klíčové hráče na trhu patří americká společnost Unimin (součástí belgické korporace Sibelco), která má dominantní postavení na světovém trhu s velmi čistým křemenem. Jedná se o jednu z největších společností v Severní Americe zabývajících se nerudními surovinami. Je významným producentem frakovacích písků.

Hlavním evropským producentem je norská společnost Norsk Minerals. Její divize Norwegian Crystallites provádí povrchovou i podzemní těžbu a je producentem velmi čistého křemene od roku 1996. V roce 2011 vnikla korporace „The QUARTZ corp“ spojením Norsk Minerals a americké Imerys, zabývající se těžbou alaskitů. (Norsk Mineral 12.8.2014; Götze 2012).

Největším producentem velmi čistého křemene byla v 70. letech 19. století Brazílie, která těžila a exportovala velmi kvalitní „lascas“ (termín používaný pro křišťál) do roku 1974. V roce 1974 Brazílská vláda zakázala export této suroviny a ztratila tak svoje výsadní postavení. Vzhledem ke stavu infrastruktury a velké různorodosti kvality brazilského křemene existují pro investory v celosvětovém měřítku zajímavější lokality.

V asijském regionu je nejvlivnějším hráčem na poli zpracování křemene a křemíku Japonsko, které v minulosti importovalo kusový křemen ze Sri Lanky a jihovýchodní Indie. Dnes již tyto země také zpracovávají tuto surovinu a jsou producenti velmi čistých plniv pro epoxidové lisované sloučeniny (EMC) s nízkým obsahem uranu a thoria pod 2 ppb. Vzhledem k použití při výrobě počítačových čipů (vnější černá obalová hmota) je nutné zamezit možnému poškození jemné elektroniky alfa částicemi emitovanými ze zmiňovaných prvků.

Vzhledem k růstu objemu trhu a jeho důležitosti lze očekávat že se v celosvětovém měřítku objeví noví hráči, jako jsou ruský JSC Polar Quartz nebo čínský Donghai Pacific Quartz. Obě tyto společnosti působí zatím především na domácích trzích.

Velkou překážkou pro otevírání nových ložisek je především ověření kvality nabízené suroviny a důvěryhodnost dodavatele. Získání takové důvěry zpravidla vyžaduje opakované testy s rostoucími požadavky na kvalitu. V zájmu producenta je, aby surovina odpovídala minimálně materiálům vhodným pro použití ve sklářském průmyslu. Všechny tyto kroky jsou finančně náročné a vyžadují úzkou spolupráci mezi producentem a zákazníkem.

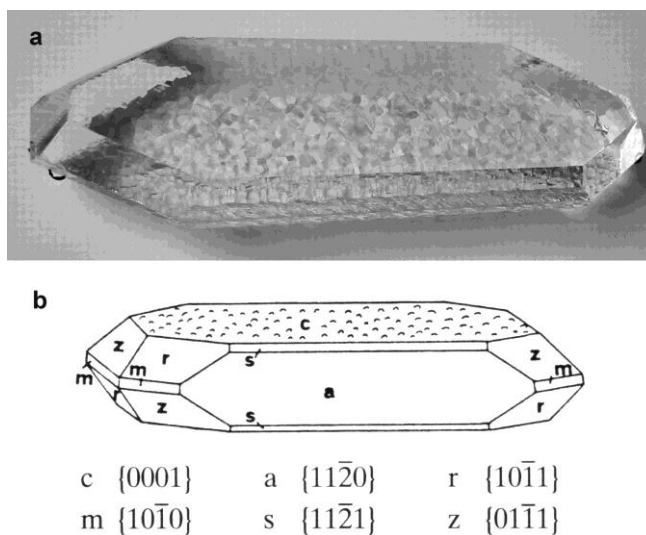
Celosvětový obchod s vysoce čistým křemenem o čistotě nad 99,99 % je odhadován na 80 000 tun ročně.

8.2 Využití velmi čistého křemene v polovodičovém průmyslu

Využití křemene v průmyslu je rozličné, ale mezi hlavní patří již zmíněný polovodičový průmysl výrobců ochranných obalů pro vysokoteplotní výbojky, telekomunikačních technologií a optiky, mikroelektroniky a solárních panelů. Nejnáročnější na kvalitu suroviny je polovodičový průmysl. Poptávka po vysoce čistém křemeni je v tomto odvětví závislá především na průmyslové výrobě monokrystalického křemíku.

Většina materiálů používaných při komplexním výrobním procesu takzvaných „waferů“, což jsou plátky extrémně čistého monokrystalického křemíku, nesmí kontaminovat finální produkt. Nádoby, ze kterých se Czochralského metodou pěstují monokrystaly křemíku, jsou tvořeny velmi čistým křemenem s obsahem hliníku pod 10 ppm, ostatních kovů pod 0,1 ppm a celkovým součtem nečistot pod 15 ppm. Křemenného skla se díky dobrému snášení vysokých teplot a odolnosti proti tepelným šokům využívá jako materiálu při výrobě nástrojů ve výrobě polovodičových materiálů. Minimalizuje se tak možnost kontaminace waferu při tepelném zpracování a dalších krocích výrobního procesu.

Mezinárodní společnost SEMI, která se podílí na realizaci globálního obchodu surovin a polotovarů pro mikro a nano elektroniku, předpovídá dlouhodobý růst obchodu s polovodičovými materiály. V roce 2000 bylo obchodováno přibližně 5500 jednotek křemíkových waferů, v roce 2013 přibližně 9000. Současný trh mobilních technologií, tedy především přenosných zařízení v čele s mobilními telefony, stále roste a lze tedy očekávat, že do budoucna poroste i poptávka po polovodičových materiálech, především tedy „waferech“, které jsou základním stavebním blokem moderních integrovaných obvodů. Podle organizace SEMI investice do zařízení na výrobu těchto materiálů vzrostou za rok 2014 až o 24 % (39,3 Miliard USD) (Platias, 2013).



Obr.6.monokrystal syntetického hydrotermálního křemene z autoklávu (McWhan, 2012)

9 DISKUZE

Křemen je nedílnou součástí moderního průmyslu. Tato jednoduchá hornina našla během vývoje lidského společenství řadu aplikací, od pevného stavebního materiálu, po ozdobné krystaly, až k moderní telekomunikačním technologiím, bez kterých si lze jen těžko představit současný svět.

Trh se takzvanými „chytrými“ zařízeními je jedním z nejrychleji rostoucích trhů a jde ruku v ruce s rozmachem internetu věcí (vzájemně propojené domácí spotřebiče, které zjednodušují každodenní činnosti a snaží se tak zlepšovat životní úroveň). Mnoho velkých společností zabývajících se výrobou automobilů v tomto roce oznámilo partnerství s hlavními producenty počítačových a mobilních čipů. Jejich hlavním cílem je využít dnes již cenově dostupných technologií a přinést inovace do poměrně stagnujícího trhu s automobily. V případě navázání na komerční úspěch mobilních zařízení by mohl trh s polovodičovými materiály najít další velmi významné odbytiště. Avšak dominantní místo křemene a křemíků by mohl ohrozit uhlík, přesněji grafen. Grafen je forma uhlíku podobná grafitu a kromě toho, že je doposud nejpevnějším známým materiálem, je také kvalitnějším polovodičem vhodným pro výrobu tranzistorů.

Zákaz prodeje běžných žárovek v USA, EU a dalších státech zvedá poptávku po alternativních zdrojích osvětlení. Mezi ty patří xenonové a halogenové lampy, které jsou vyráběny z velmi čistého křemenného skla, odolného proti vysokým teplotám a tepelným šokům.

I fotovoltaický průmysl zaznamenal v posledních několika letech velký nárůst produkce solárních panelů, a je tedy otázkou, zda budou producenti schopni zásobovat rostoucí poptávku po vysoce čistém křemeni a udržet tak trvalý růst. Poměrně malé množství ložisek vyhovujících nárokům výrobců a zároveň výnosných pro producenty, by mohlo ohrozit dosavadní růst trhu.

Lze tedy předpokládat investice do vývoje technologií zpracování křemene, průzkumu a otevírání nových ložisek.

10 ZÁVĚR

Křemen je velmi rozšířený minerál se kterým se setkáváme každý den. Je významným horninotvorným minerálem. Mezi jeho klíčové vlastnosti patří relativně vysoká chemická čistota, fyzická a chemická odolnost. Díky těmto vlastnostem se procesy zvětrání tvoří mocné sedimentární uloženiny vytríděných křemenných písků, případně zpevněných pískovců. Sedimentární křemen tvoří převážnou část průmyslově využívaných zdrojů křemene. Jednotlivá zrna jsou často chemicky velmi čistá (u písků až s obsahem SiO_2 99 %). Podle obsahu nečistot a celkové čistoty nachází uplatnění jako abrazivní, řezný, filtrační materiál, ve slévárenství jakožto příměs při výrobě ocele, nebo materiál odlévacích forem. Čistější formy nacházejí uplatnění ve sklářském průmyslu, optice nebo chemickém průmyslu. Nejčistší křemen je využíván především ve hi-tech průmyslových odvětvích. Nejčastěji jako suroviny pro syntetické monokrystaly křemene, nebo kovový křemík.

11 LITERATURA

Bambauer H.U., 1961. Spurenelementgehalte und -Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, 41(2): 335-369

Blatt, H., G. Middleton, and R. Murray. "Origin of sedimentary rocks, 1980." *Englewood Cliffs, New Jersey*: 766.

Götze, Jens, and Robert Möckel. *Quartz: Deposits, mineralogy and analytics*. Springer, 2012. ISBN: 978-3-642-22160-6 (Print) 978-3-642-22161-3 (Online)

Götze J., 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz-geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine* 73(4): 645-671.

Herron S., 2006. Industrial sand and sandstone. In: Kogel E.J., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.) *Industrial minerals and rocks*. 7. vydání, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, USA, str. 815-832.

HOLUB, František. *Obecná a magmatická petrologie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2002, 214 s. ISBN 8024606143.

Chvátal M., 1999. *Krystalografie: mineralogie pro první ročník*. Nakladatelství Karolinum, Praha, 179 str.

Kachlík V., Chlupáč I., 2011. *Základy geologie. Historická geologie*. 3. vyd. Karolinum, Praha, 342 str.

Klein C., Hurlbut C., 1999. *Manual of Mineralogy*. 21st ed. J. Wiley, New York, 681 str.

Knauth, L. P., 1994. Petrogenesis of chert. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 29(1), 233-258.

Krist E., Krivý M., 1985. *Petrológia*. Alfa, Bratislava; SNTL, Praha, 461 str.

Larsen R. B., Polve M., Juve G., 2000. Granite pegmatite quartz from Evje-Iveland: trace element chemistry and implications for the formation of high-purity quartz. *Norg. Geol. Unders.*, 436: 57-66.

Lynne B.Y., Campbell K.A., 2004. Morphologic and mineralogic transitions from opal-A to opal-CT in low-temperature siliceous sinter diagenesis, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal Sedim. Res.*, 74(4):561-579

Martínek P., Foldyna J., Sitek L., Štučka J., Vašek J., 2001. Abrasives for AWJ Cutting. ÚGN Ostrava, str. 13-17, 54-57.

McWhan, Denis. *Sand and silicon: science that changed the world*. Oxford University Press, 2012.

Müller, Axel, et al. "High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites, Norway." *Mineralium Deposita* 42.5 (2007): 523-535. Le Bas a Streckeisen, 1991

Slavík, F. a kol. (1974): *Mineralogie*. Vydav. ACADEMIA, Praha.

Strunz H., Tennyson C., 1982. *Mineralogische Tabellen. Eine Klassifizierung der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage. Mit einer Einführung in die Kristallchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 621 str.

Tomkeieff, Sergei Ivanovitch (1941) Origin of the Name 'Quartz, *Mineralogical Magazine*, v. 26, p. 172-178

Walker, A. C., & Buehler, E. (1950). Growing large quartz crystals. *Industrial & Engineering Chemistry*, 42(7), 1369-1375.

Weil, J. A. (1984). A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10(4), 149-165.

Weil, J. A. (1993). A review of the EPR spectroscopy of the point defects in α -quartz: the decade 1982–1992. In *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface 2* (pp. 131-144). Springer US.

Internetové citace

www.semi.org/en/marketInfo/SiliconshipmentStatistics, 8.8.2014

www.nomin.no/en/, 5.8.2014

www.rsc.org/periodic-table/element/14/silicon, 12.8.2014