

HET VERWIJDEREN VAN ORGANISCH MATERIAAL UIT
KLEIMINERALEN.

A.D. VAN LANGEVELD

Interne Verslagen

Streekl. Instituut voor Onderzoek der Zee

I

12846
M678

All rights reserved

Internal reports are not to be reprinted or cited, it is only allowed by consent of the Netherlands Institute For Sea Research.

HET VERWIJDEREN VAN ORGANISCH MATERIAAL UIT KLEIMINERALEN *

door

A.D. VAN LANGEVELD

INHOUDSOPGAVE

Summary	2
Samenvatting	2
1. Motivatie van het onderzoek	2
2. Experimenteel	4
Voorbehandeling van de klei	4
De methodes voor het verwijderen van organisch materiaal	6
Low Temperature Asher	6
NaMnO ₄	6
Br ₂	7
NaBrO	7
0,5 N.NaOH in MeOH/Benzeen	8
H ₂ O ₂ krachtig	8
H ₂ O ₂ mild	8
CS ₂ /EtOH	9
De "analyse" van de monsters	9
De gebruikte apparatuur	11
3. Resultaten	11
Van de koolstofgehaltebepalingen	11
Van de röntgendiffractogrammen	13
4. Discussie	43
5. Conclusies	48
6. Literatuur	49

*
Intern verslag over verrichte werkzaamheden in het tijdvak
juli-september 1977 aan het NIOZ te Texel onder supervisie
van Dr. D. Eisma en onder dagelijkse leiding van S. van der
Gaast.

SUMMARY

A few methods were used to remove organic matter from a clay sample from the North Sea. The treated sample was compared with the untreated sample. Xray diffraction pattern of the clay sample were made on some experimental conditions also. The Carbon content was estimated. Of the methods used the Bromine treatment seemed to be the best.

SAMENVATTING

Een aantal methodes, om organisch materiaal uit klei te verwijderen, werd toegepast op een Noordzee-kleimonster, waarna behandelde kleien vergeleken werden met de onbehandelde klei. Hiertoe werden onder verschillende experimentele condities röntgendiffractogrammen van de kleien gemaakt, en werden de koolstofgehaltenes van de kleien bepaald. Van de onderzochte methodes voldeed de Br_2 behandeling van de klei het beste.

1. MOTIVATIE VAN HET ONDERZOEK

Het onderzoek naar een geschikte methode om effectief organisch materiaal uit klei te verwijderen, zonder hierbij de samenstellende mineralen aan te tasten, is een onderdeel van het onderzoek naar een methode om de klei, met behulp van centrifuges, in de samenstellende mineralen te scheiden. Het doel hiervan is het gravimetrisch-karakteriseren van klei. Dit organisch materiaal kan voorkomen in de vorm van deeltjes, die sterk in grootte variëren. Zij kunnen zichtbaar voor het

blote oog zijn, of zo klein, dat zij als "pigment" in de klei fungeren.

Het organisch materiaal komt ook voor als moleculen, die door het oppervlak van de deeltjes geadsorbeerd/geabsorbeerd zijn, of, ingeval zwellende mineralen, zoals montmorilloniet, geabsorbeerd worden tussen twee zwakgebonden lagen, waarbij de laagafstand zich "aanpast" aan het geabsorbeerde molecuul. De aanwezigheid van organisch materiaal geeft de volgende problemen:

1. het kan als bindmiddel tussen de deeltjes fungeren, met als gevolg dat de scheiding in de samenstellende mineralen onmogelijk zou zijn,
2. wanneer de moleculen selectief door één of meerdere van de mineralen geadsorbeerd/geabsorbeerd zouden worden, resulteert dit in een onjuiste, gravimetrisch bepaalde mineraal-samenstelling,
3. de karakterisatie van zwellende mineralen kan bemoeilijkt worden door de tussen de zwakgebonden lagen geabsorbeerde moleculen, de laagafstand wordt dan ongevoelig voor drukverschillen, verzadiging met water, of glycerol, en hittebehandeling.

Het doel van dit onderzoek is nu, een methode te vinden, die het organisch materiaal verwijderd, zonder de samenstellende kleimineralen aan te tasten.

2. EXPERIMENTEEL

Voorbehandeling van de klei

Het voor dit onderzoek gebruikte kleimonster is afkomstig uit de Noordzee, op ongeveer 100 km buiten de Schotse kust, en is in het laboratorium bekend als monster nr. J.A. 208, afkomstig van J.H.F. JANSEN.

Van dit monster werd ongeveer 100 g afgenomen, waarvan de deeltjes fractie groter dan 2μ uitgecentrifugeerd werd (DE LANGE, 1976).

Aan de fractie kleiner dan 2μ , die in suspensie was, werd wat p.a. NaCl (Baker) toegevoegd, om de kleideeltjes te laten coaguleren. Ongeveer 16 uur later werd de heldere oplossing van de uitgevlokte klei gescheiden, waarna deze, gedurende 2 uur onder roeren behandeld werd met azijnzuur/natriumacetaat buffer met een pH = 5, om de aanwezige carbonaten te verwijderen. Nadat de klei bezonken was, en de heldere oplossing hiervan verwijderd, werd de klei 3x achtereenvolgens met 100 ml gedestilleerd water gewassen, en na toevoeging van wat p.a. NaCl uitgecentrifugeerd. Van de aldus ontkalkte klei werd een monster van ongeveer 100 mg genomen, voor een koolstof bepaling.

De hoofdfractie werd volgens methode HOLMGREN (1976) met een natriumcitraat/ NaHCO_3 / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ buffer gedurende 48 uur behandeld, om vrij ijzer uit de klei te verwijderen.

Nadat de klei bezonken was, werd de heldere vloeistof hiervan gescheiden waarna de klei 3x achtereenvolgens met 100 ml water (gedest.) gewassen, en na toevoeging van wat p.a. NaCl uitgecentrifugeerd werd. Van de ontijzerde klei werd eveneens

een monster van ongeveer 100 mg afgenomen voor een koolstofgehaltebepaling.

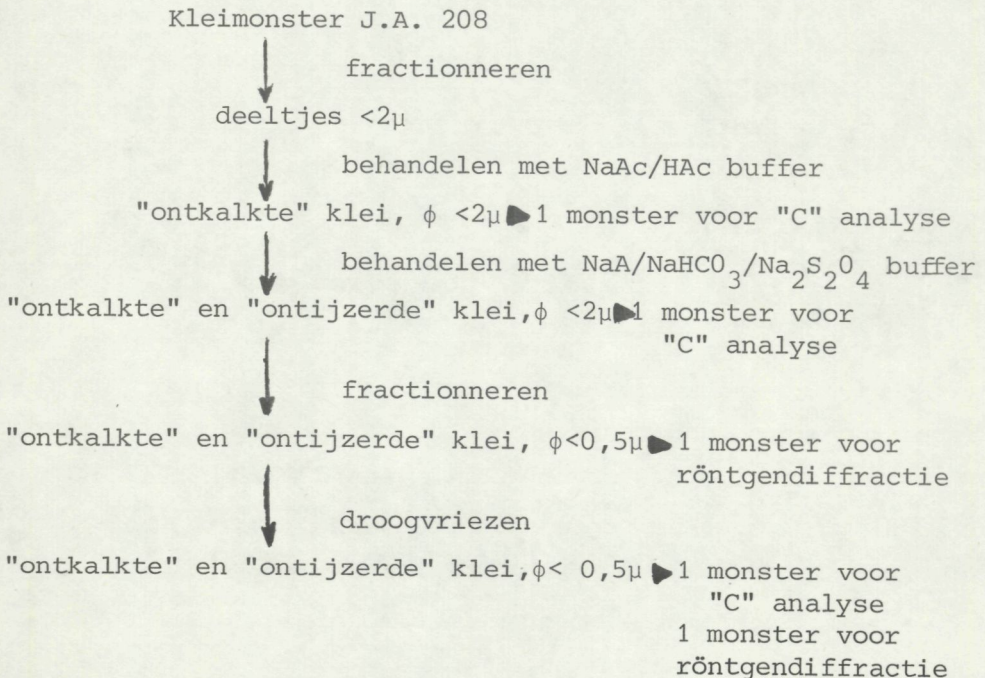
Van het ontkalkte en ontijzerde kleimonster werd de deeltjesfractie groter dan $0,5 \mu$ uitgecentrifugeerd, waarna aan de suspensie met de deeltjes kleiner dan $0,5 \mu$ een geringe hoeveelheid van een verzadigde NaCl oplossing werd toegevoegd.

Na ongeveer 60 uur werd de heldere vloeistof voorzichtig van de uitgevlokte klei gescheiden.

Van deze klei werd ongeveer 50 mg afgenomen voor een röntgendiffractie opname, waarna de hoofdfractie, na invriezen op -30°C gedurende 100 uur drooggevroren werd, en vervolgens in een mortier gepoederd en gehomogeniseerd.

Van deze drooggevroren klei werden 2 monsters afgenomen, één voor röntgendiffractie opnamen, en één voor een koolstofgehaltebepaling.

Het werkschema van de voorbehandelingen was dus:



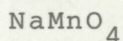
De methodes voor het verwijderen van organisch materiaal

Bij dit onderzoek werden de volgende methodes, om de in en aan de kleideeltjes aanwezige organische verbindingen te verwijderen, vergeleken:

1. de oxidatie met behulp van radiogolven geactiveerde zuurstof in een "Low Temperature Asher"
2. de oxidatie met NaMnO_4 (DÜMMLER & SCHRÖDER, 1965)
3. de oxidatie met Br_2 (MITCHEL & SMITH, 1974)
4. de oxidatie met NaBrO (TROELL, 1976)
5. de verzeeping met 0,5 N.NaOH in MeOH/Benzeen 1:1 (FARRINGTON, 1971)
6. de krachtige H_2O_2 oxidatie
7. de milde H_2O_2 oxidatie
8. de CS_2/EtOH 1:1 extractie (DE LANGE, 1976).

Low Temperature Asher

Ongeveer 0,4 g gevriesdroogde klei werd gedurende 3 uur in de L.T.A. behandeld (na $1\frac{1}{2}$ uur werd de klei even met een spatel omgeschept), en, na vervolgens gedurende 4 uur gevriesdroogd te zijn, nogmaals in de L.T.A. behandeld, gedurende 13 uur.



Aan 0,5 g gevriesdroogde klei in een 500 ml bekerglas werd 200 ml 0,1% NaMnO_4 oplossing toegevoegd, waarna het reactiemengsel gedurende 2 uur op 40°C verwarmd werd, en met behulp van een magnetische roerder gehomogeniseerd. De klei

werd hierna uitgecentrifugeerd, en gescheiden van de permanganaatoplossing. Om de gevormde MnO_2 uit de klei te verwijderen, werd deze 2x gewassen met 50 ml 1N oxaalzuur, en, na toevoeging van wat verzadigde NaCl-oplossing uitgecentrifugeerd, waarna de klei 2x met 50 ml gedestilleerd water werd gewassen, en na toevoeging van een paar ml van een verzadigde NaCl oplossing uitgecentrifugeerd.

In de praktijk stuitte dit laatste op problemen, de vloeistof boven de klei bleek niet helder te krijgen te zijn, en werd daarom gescheiden van de klei en bewaard. Pas enkele weken later was de klei volledig uitgezakt, en de vloeistof daarboven redelijk helder.

Br₂

Aan 0,5 g vriesdroge klei in een 500 ml bekersglas werd 200 ml van een 1:3 mengsel van een 5% Na_2CO_3 oplossing, en een verzadigde oplossing van Br_2 in water toegevoegd. De pH van het reactie mengsel bleek ongeveer 7 te zijn.

Het reactiemengsel werd gedurende 2 uur in een waterbad op 40°C verwarmd, en regelmatig omgezwinkt. Na afkoelen werd de klei uitgecentrifugeerd en van de Br_2 oplossing gescheiden, waarna de klei nog 3x met gedestilleerd water (50 ml) gewassen, en na toevoeging van een paar ml van een verzadigde NaCl oplossing, uitgecentrifugeerd.

NaBrO

Aan 0,5 g gevriesdroogde klei werd 100 ml 1N.NaOH, waarin 2,5 ml Br_2 was opgelost, toegevoegd.

Na 2 uur reageren op kamertemperatuur, gedurende welke tijd

het reactiemengsel regelmatig omgezwinkt werd, werd nogmaals 100 ml hypobromiet oplossing toegevoegd.

Vervolgens werd, 2 uur later, de klei uitgecentrifugeerd en 3x gewassen met 50 ml gedestilleerd water.

0,5 N. NaOH in MeOH/Benzeen

0,5 g gevriesdroogde klei werd overgebracht in een 500 ml rondbodem, en vervolgens, nadat op de rondbodem een terugvloeikoeler geplaatst was, gedurende 2 uur in 200 ml 0,5 N.NaOH in methanol-benzeen 1:1 op een kokend waterbad verwarmd. Na afkoeling werd de klei uitgecentrifugeerd en 3x gewassen met 50 ml ethanol, gevolgd door 3x wassen met 50 ml gedestilleerd water. Opviel, dat de klei na de extractie een "hydrofoob" karakter kreeg, zij was niet meer in suspensie (in water) te krijgen.

H_2O_2 krachtig

Aan 0,4 g gevriesdroogde klei werd 100 ml 20% H_2O_2 toegevoegd, waarna het reactiemengsel gedurende 2 uur in een waterbad op $90^{\circ}C$ verwarmd werd. Nadat het reactiemengsel afgekoeld was, werd de klei uitgecentrifugeerd, en 3x achtereenvolgens met 50 ml gedestilleerd water gewassen.

H_2O_2 mild

0,4 gevriesdroogde klei werd in een 250 ml erlenmeyer gedurende 24 uur, op kamertemperatuur, geroerd in 200 ml 5% H_2O_2 .

Hierna werd de klei uitgecentrifugeerd, en 3x achtereenvolgens met 50 ml gedestilleerd water gewassen.

CS₂/EtOH

0,5 g gevriesdroogde klei werd 3x achtereenvolgens gedurende 1 uur geextraheerd met 100 ml CS₂/ethanol 1:1, gevolgd door uitcentrifugeren. Hierna werd de klei 3x gewassen met 50 ml ethanol, gevolgd door uitcentrifugeren, gevolgd door 3x wassen met 50 ml gedestilleerd water.

De "analyse" van de monsters

Van de behandelde kleimonsters werd ongeveer 40 mg afgenomen, en omgezet in het overeenkomstige Ca-klei, waarna van dit Ca-klei met behulp van een keramiekplaatje (2) een röntgen-diffractie opname onder lage hoek ($2\theta = 3^\circ - 16^\circ \cong d \approx 6,4-34,2 \text{ \AA}$) gemaakt werd.

De kleien werden hierbij onder de volgende experimentele condities gemeten: verzadigd met water ("nat"); verzadigd met glycerol ("GLY"); luchtdroog ("LDR"); 12 cm kwikdruk ("12H"); 0,7 cm kwikdruk ("0,7H"); na 30 min. verhitten op 350°C ("350"); en na 30 min. verhitten op 550°C ("550"). Deze diffractogrammen werden vervolgens vergeleken met die van het, onder dezelfde condities gemeten, Ca-klei van het voorbehandelde, gevriesdroogde, en weer in suspensie gebrachte kleimonster.

Hiertoe werden de piekoppervlakken, gecorrigeerd voor de sterk verlopende basislijn, van de pieken bij $2\theta \approx 7^\circ, 10^\circ$ en 14° (bij L.D.R.) berekend, waarna, om deze intensiteiten van de pieken onderling te kunnen vergelijken, uitgedrukt werden

in eenheden van de piek bij $2\theta \approx 14^\circ$.

Wanneer de pieken bij $2\theta \approx 7^\circ$ en 10° elkaar overlaptten, dan werd aangenomen dat de piek bij $2\theta \approx 10^\circ$ symmetrisch zou zijn, waarna het halve piek oppervlak - tot het maximum - vanaf de "vrije" kant berekend werd, en vervolgens met 2 vermenigvuldigd.

Het oppervlak van de piek bij $2\theta \approx 10^\circ$ symmetrisch zou zijn, waarna het halve piek oppervlak - tot het maximum - vanaf de "vrije" kant berekend werd, en vervolgens met 2 vermenigvuldigd.

Het oppervlak van de piek bij $2\theta \approx 27^\circ$ was dan gelijk aan het verschil van het totaaloppervlak, en het oppervlak van de piek bij $2\theta \approx 10^\circ$.

Nadat de klei op 350°C verhit was geweest, werd, in aanvulling op het voorgaande, de intensiteit van de chlorietpiek bij $2\theta \approx 7^\circ$ ook nog afzonderlijk berekend, waardoor in het gebied van $2\theta \approx 5^\circ - 10^\circ$ 3 piekintensiteiten ontstonden:

- 1^o de intensiteit van de "illiet" piek bij $2\theta \approx 10^\circ$
- 2^o de intensiteit van de chloriet 001 piek
- 3^o de intensiteit van het "amorfe", geblokkeerde montmorilloniet onder de chloriet 001 piek.

Het resterende gedeelte van de behandelde kleimonsters, evenals de monsters getrokken tijdens de voorbehandeling (zie blz. 5) werden nu gedurende 50 uur gevriesdroogd. Van deze monsters werd vervolgens, in 3-voud, aan hoeveelheden van 40 tot 100 mg gevriesdroogde klei het koolstofgehalte bepaald in een Coleman Carbon-Hydrogen Analyzer.

Eveneens werd, om het effect van vriesdrogen op het röntgen-diffractiepatroon van de voorbehandelde klei na te gaan, de

diffractogrammen verkregen onder eerder genoemde experimentele condities, van een voorbehandeld, gevriesdroogd, en weer in suspensie gebracht, en vervolgens omgezet in het overeenkomstige Ca-klei, met die, van het overeenkomstige Ca-klei van een niet-gevriesdroogde fractie.

De gebruikte apparatuur

Tijdens het onderzoek werd gebruik gemaakt van:

1. een röntgendiffractie opstelling, voorzien van een Co stralingsbron, waarvan de K_{α} straling met een golflengte van $1,79 \text{ \AA}$ gebruikt werd voor de diffractiemetingen,
2. een tracerlab "Low Temperature Asher", type S.A. 33,
3. een Virtis vriesdroger,
4. een Coleman Carbon Hydrogen Analyzer, type 33, waarbij geen gebruik gemaakt werd van een verlengde verbrandingscyclus, de verbrandingstemperatuur was ongeveer 650°C .

3. RESULTATEN

Van de koolstofgehalte bepalingen

De bij de koolstofanalyse in 3-voud bepaalde gehalten bevinden zich in tabel I. De eerste kolom bevat samengevatte informatie over de voorgeschiedenis van het monster, de tweede, derde en vierde kolom geven de 3 bepaalde koolstofgehalten (in %), de vijfde kolom geeft het gemiddelde van deze 3 waarden.

Tabel I

Koolstof gehaltenes in 3 voud C_1 , C_2 , C_3 en het gemiddelde daarvan, C , voor en na de behandeling om organische stof te verwijderen.

	% C_1	% C_2	% C_3	% C
na ont CO_2	5,7*	5,1	4,6*	5,1
na ontFe	7,1	7,1	7,1	7,1
na 2 ^e fract.	6,3	5,9	6,1	6,1
L.T.A.	2,0	1,5	1,8	1,8
Na MuO_4	4,3	4,4	4,3	4,3
Br_2	2,5*	1,8	1,8	1,8
NaBrO	1,9	1,8	1,8	1,8
NaOH/MeOH/ C_6H_6	4,3	4,3	4,1	4,2
H_2O_2 - krachtig	1,8	1,5	1,4	1,6
H_2O_2 - mild	4,9	5,2	5,0	5,0
CS_2 /EtOH	4,8*	5,4	5,3	5.4

In eerste instantie valt aan de resultaten op, dat bij een aantal analyses het koolstofgehalte sterk afweek van de gemiddelde waarde, en in een aantal gevallen de gemiddelde afwijking van de gemiddelden $-0,17\%$ - een factor 2 overtrof. Deze resultaten werden dan ook niet gebruikt voor de herberekening van het gemiddelde van een monster, en zijn in de tabel met * aangegeven.

Wanneer wij de koolstofgehaltenes van de voorbehandelde monsters beschouwen, dan zien wij, dat het "oorspronkelijke" gehalte, na het verwijderen van carbonaat, van ongeveer 5% steeg tot 7,1% na het ontijzeren van de klei. Na de tweede fractionering op deeltjes $<0,5 \mu$ daalde het weer tot 6,1%, maar bleef duidelijk hoger, dan direct na het ontkalken.

De gebruikte methodes voor het verwijderen van organische verbindingen kunnen, wanneer wij rekening houden met de nauwkeurigheid van de methode, onderverdeeld worden in 3 groepen,

nl.:

- 1^o de methodes die ongeveer 1,8%C achterlaten; dit zijn: de L.T.A., de Br₂, de NaBrO, en de krachtige H₂O₂ oxidatie,
- 2^o de methodes die ongeveer 4,3%C achterlaten; de NaMnO₄ oxidatie en de NaOH/MeOH/C₆H₆ verzeping,
- 3^o de methodes die zeer slecht werken; de CS₂/EtOH extractie en de milde H₂O₂ oxidatie.

Opvallend is, dat geen van de gebruikte methodes lager dan ongeveer 1,8%C kwam, met uitzondering van de krachtige H₂O₂ oxidatie.

Van de röntgendiffractogrammen

In de tabellen II t/m X staan de piekoppervlakken van de "illiet 001" piek bij $2\theta \approx 7^\circ$, uitgedrukt in eenheden van het oppervlak van de "kaoliniet 001" piek bij $2\theta \approx 14^\circ$.

De benaming van de pieken wordt voorzichtigheidshalve tussen aanhalingstekens geplaatst om de volgende redenen:

- "illiet 001" 1^o: verzadiging van de klei met water of glycerol heeft tot gevolg dat de montmorilloniet 002 piek verschuift van $2\theta \approx 18^\circ$ (g) naar $2\theta \approx 10^\circ$ (10, blz. 200),
- 2^o: verlagen van de druk, heeft tot gevolg dat de montmorilloniet 001 piek naar een hogere hoek verschuift, waardoor de montmorilloniet 001 piek gedeeltelijk de illiet 001 piek overlapt,

3°: volledige dehydratatie van montmorilloniet-na 30 min. verhitten op 350°C heeft tot gevolg dat de montmorilloniet 001 piek verschuift naar $2\theta \approx 10^\circ$, waardoor deze samenvalt met de illiet 001 piek.

"montmorilloniet 001": onder de montmorilloniet 001 piek kan zich een chloriet 001 reflectie bevinden welke pas "zichtbaar" wordt nadat de klei gedurende 30 min. op 350°C verhit is (9)

"kaoliniet 001 : onder de kaoliniet 001 piek valt de chloriet 002 piek, waarvan de relatieve intensiteit ten opzichte van de chloriet 001 piek sterk kan variëren (10, blz. 292).

Voor de met water en glycerol verzadigde klei werd de "illiet 001" piek intensiteit in twee termen opgesplitst, de eerste is de illiet 001 intensiteit, waarbij is aangenomen dat deze niet veranderde wanneer de klei met water of glycerol verzadigd werd, de tweede is de toename van de intensiteit van de "illiet 001" piek, dus de intensiteit van de montmorilloniet 002 piek.

Voor de op 350°C verhitte kleien werd de "montmorilloniet 001" piek opgesplitst in twee termen, de eerste betreft de intensiteit van de chloriet 001 piek, de tweede betreft de intensiteit van de brede piek, in het gebied van $2\theta \approx 4^\circ$ tot 8° , veroorzaakt door "amorf materiaal".

De onder de diverse meetcondities verkregen röntgendiffractogrammen zijn in de figuren 2 t/m 10 onder elkaar geplaatst, waarbij het piekmaximum van de "kaoliniet 001" piek als calibratie voor de andere piekmaxima gebruikt werd, en gesteld

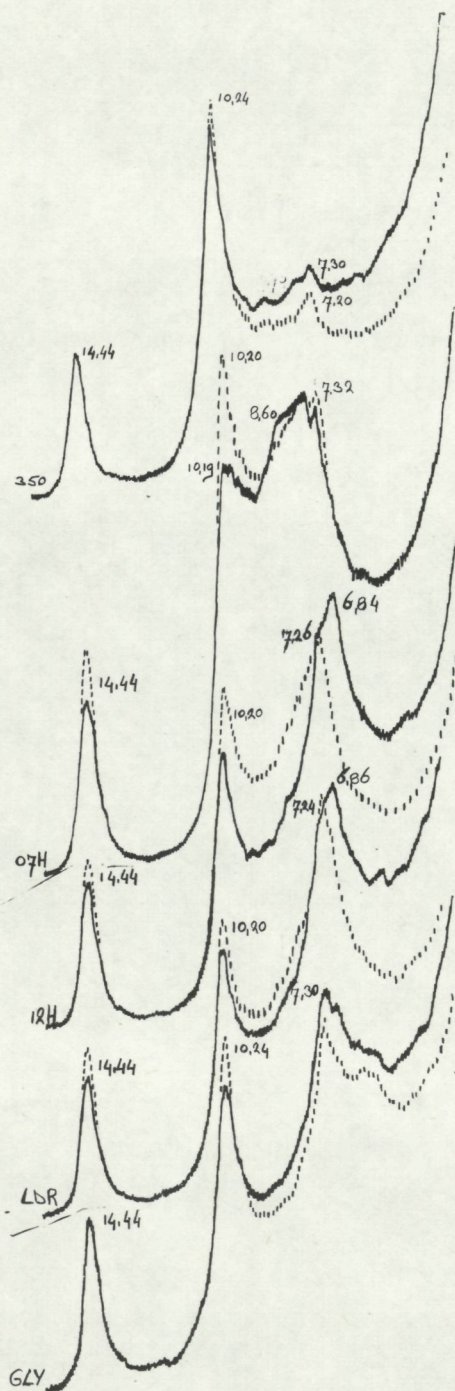


Fig. 1. Effekt van droogvriezen: gevriesdroogd (—) en niet gevriesdroogd (---).

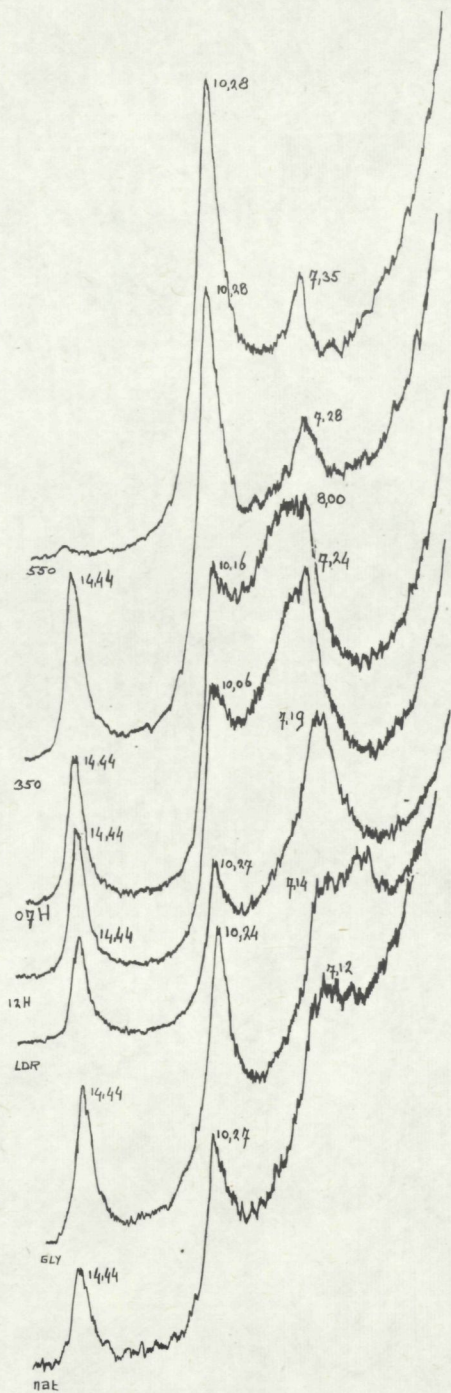


Fig. 2. Uitgangsklei.

op $2\theta = 14,44^\circ$ ($\equiv d_{001} = 7,12 \text{ \AA}$). Na de verhitting op 550°C werd de "illiet 001" piek als calibratie voor het chloriet 001 maximum gekozen, daar deze op dezelfde positie zal blijven (13,14).

De uitgangsklei (zie ook fig. 2)

Tabel II

Relatieve piekhoogtes van de Röntgendiffractogrammen van de uitgangsklei bij diverse behandelingen (zie fig. 2).

Cond.	I _{2θ}		
	I ₁₄₀	I ₁₀₀	I ₇₀
nat	1,0	1,4+0,2	5,3
GLY	1,0	1,4+0,7.	5,4
LDR	1,0	1,4	5,9
12H	1,0	2,3	8,3.
07H	1,0	2,4	10,2.
350	1,0	2,6	0,6+3,7

Bij het luchtdroog gemeten kleiplaatje vond enige overlap plaats tussen de "illiet 001" piek en de "montmorilloniet 001" piek, de beide maxima bevonden zich resp. bij $2\theta = 10,27^\circ$ ($\equiv d_{001} = 10,00 \text{ \AA}$) en bij $2\theta = 7,19^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,27 \text{ \AA}$). Verzadiging met water van de luchtdroge klei had tot gevolg, dat een deel van het montmorilloniet opzwol, waardoor het maximum van de "montmorilloniet 001" piek verschoof naar $2\theta = 7,12^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,41 \text{ \AA}$), en de piek zich aan de lagehoek-zijde verbreedde. De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek, ten opzichte van de montmorilloniet 001 piek was slechts gering: 0,04.

Verzadiging van de luchtdroge klei met glycerol ("GLY"), had

tot gevolg, dat de "montmorilloniet 001" piek verschoof naar $2\theta = 7,14^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,37\text{\AA}$), en zich aan de lage hoek zijde sterk verbreedde. De onregelmatigheid in deze flank wees op een tweede, onderliggende piek, met een maximum bij $2\theta \approx 6,2^\circ$ ($\equiv d_{001} = 26,55\text{\AA}$). De verhouding van de montmorilloniet 002 - montmorilloniet 001 piek is 0,14.

Wanneer de klei onder vacuum gemeten werd ("12H" en "0,7H"), dan verschoof het piekmaximum van de "montmorilloniet 001" piek naar een hogere hoek, d.w.z. respectievelijk naar $2\theta = 7,24^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,18\text{\AA}$) en naar $2\theta = 8,00^\circ$ ($\equiv d_{001} = 12,83\text{\AA}$), waarbij de piek zich sterk verbreedde, en er met toenemende onderdruk een steeds grotere overlap met de "illiet 001" piek plaatsvond.

Nadat het kleimonster op 350°C verhit was geweest ("350") nam de intensiteit van de "001 illiet" piek sterk toe, als gevolg van het gedehydrateerde, niet geblokkeerde montmorilloniet, waarvan de 001 piek ligt bij $2\theta \approx 10^\circ$ ($\equiv d_{001} = 9,4$ tot 10\AA) (12).

Het maximum van de chloriet 001 piek bevond zich na deze hitte behandeling bij $2\theta = 7,28^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,10\text{\AA}$). Onder deze piek bevond zich echter nog een vrij grote piek van "amorfe" materiaal, met een intensiteit = 2,8.

De "kaoliniet 001" piek verdween nagenoeg volledig nadat de klei op 550°C was verhit ("550") dit als gevolg van het dehydrateren van kaoliniet, waarbij de 001 reflectie verdwijnt (10, blz. 62) en de sterke daling van de chloriet 002 piek (10, blz. 292). Eveneens daalde de intensiteit van de "amorfe" 001 montmorilloniet piek onder de chloriet piek sterk, terwijl deze laatste naar een hogere hoek, $2\theta = 7,35^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,96\text{\AA}$) verschoof.

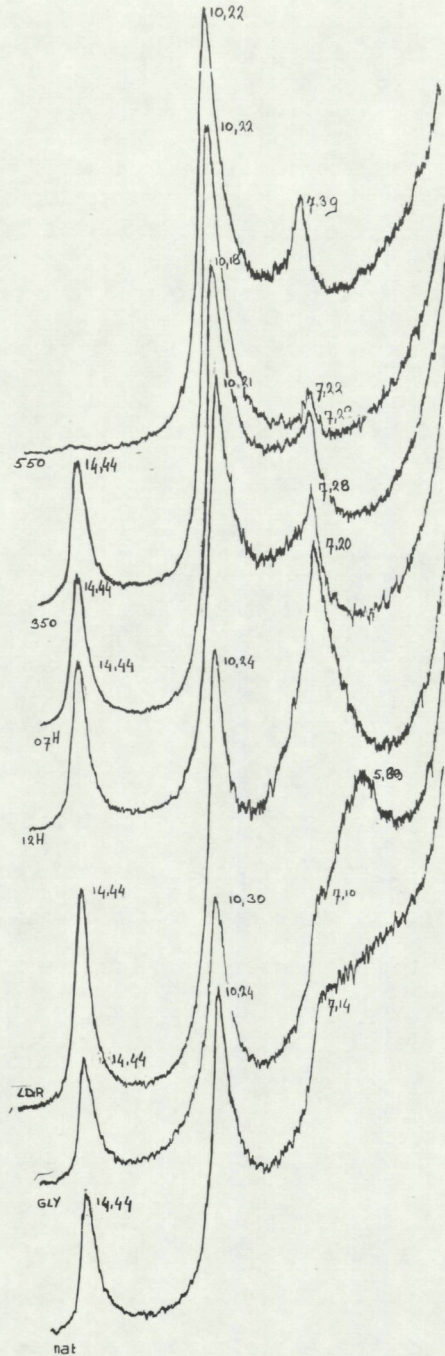


Fig. 3. "Low Temperature Asher" behandelning.

De klei na de L.T.A. behandeling (zie ook fig. 3)

Tabel III

Relatieve piekhoogtes van de Röntgendiffractogrammen van de "Low Temperature Asher" bij diverse behandelingen (zie fig. 3).

Cond.	I _{2θ}		
	I ₁₄₀	I ₁₀₀	I ₇₀
nat	1,0	1,7+0,6	6,6
GLY	1,0	1,7+1,3	5,4
LDR	1,0	1,7	6,2
12H	1,0	2,3	5,1
07H	1,0	3,1	6,1
350	1,0	3,5	0,2+2,8

De overlap tussen de "illiet 001" piek en de "montmorilloniet 001" piek van het luchtdroog gemeten kleiplaatje was afgenomen, vergeleken met de uitgangsklei.

Verzadiging van de klei met water ("nat"), had, evenals bij het onbehandelde klei, tot gevolg, dat een gedeelte van de montmorilloniet opzwol, waardoor de "montmorilloniet 001" piek zich sterk verbreedde naar de lage hoek zijde, waarbij het piekmaximum verschoof naar $2\theta = 7,14^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,37\text{\AA}$) vanaf $2\theta = 7,20^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,25\text{\AA}$). De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek (0,09) was, vergeleken met de uitgangsklei, sterk gestegen.

Wanneer de luchtdroge klei met glycerol verzadigd werd ("GLY"), dan zwol een groot deel van het montmorilloniet op, waardoor het maximum van de "montmorilloniet 001" piek verschoof naar $2\theta = 5,80^\circ$ ($\equiv d_{001} = 17,69\text{\AA}$). In de hoge hoekzijde van deze

piek bevond zich nog een duidelijke onregelmatigheid, (bij $2\theta \approx 7,10^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,45\text{\AA}$)), mogelijk afkomstig van geblokkeerd, niet gezwollen montmorilloniet. Evenals bij de met water verzadigde klei was ook nu de relatieve intensiteit (0,25) van de montmorilloniet 002 piek groter, dan bij de onbehandelde klei.

Metten van de klei onder verlaagde druk (12 cm kwikdruk en 0,7 cm kwikdruk) had tot gevolg, dat de "montmorilloniet 001" piek naar een hogere hoek, $2\theta = 7,28^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,10\text{\AA}$), waardoor een met dalende druk toenemende overlap tussen de breder wordende hoge-hoek-flank van deze piek en de "illiet 001" piek plaatsvond. Dit bleek ook uit de sterk toenemende intensiteit van de "illiet 001" piek in tabel 3.

Na verhitten op 350°C nam de intensiteit van de "illiet 001" piek sterker toe, dan bij de onbehandelde klei, en was de "amorfe" montmorilloniet 001 piek aanmerkelijk kleiner geworden dan bij de onbehandelde klei, evenals de intensiteit van de chloriet 001 piek. Van deze laatste bevond het maximum zich nu bij $2\theta = 7,22^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,21\text{\AA}$).

Na verhitten op 550°C nam de chloriet 001 piek sterk in intensiteit toe (zie fig. 3), terwijl het maximum verschoof naar een hogere hoek, $2\theta = 7,39^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,89\text{\AA}$). Blijkbaar is het chloriet een zwellend chloriet (10, pag. 282). De "kaoliniet 001" piek was, evenals bij het uitgangsklei, nagevoeg verdwenen.

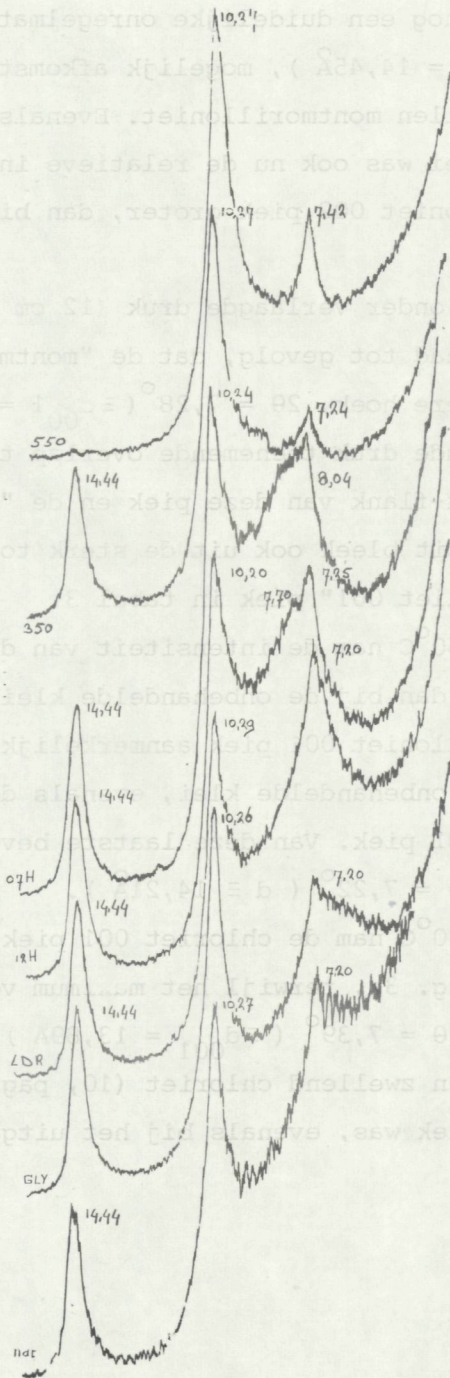


Fig. 4. NaMnO₄ oxidatie.

De klei na de NaMnO_4 oxidatie (zie ook fig. 4)

Tabel IV

Relatieve piekhoogtes van de "Röntgendiffractogrammen van de NaMnO_4 oxidatie bij diverse behandelingen (zie fig. 4).

Cond.	$I_{2\theta}$		
	I_{140}	I_{100}	I_{70}
nat	1,0	1,9+0,2	4,0
GLY	1,0	1,9+0,3	6,5
LDR	1,0	1,9	5,2
12H	1,0	1,8	4,0
07H	1,0	2,0	6,4
350	1,0	2,3	0,3+3,1

Na deze behandeling bleek bij de luchtdroog gemeten klei de scheiding tussen de "illiet 001" piek en de "montmorilloniet 001" piek aanmerkelijk beter dan bij de uitgangsklei, de "illiet 001" piek was een weinig naar een hogere hoek $- 2\theta = 10,29^\circ$ ($\equiv d_{001} = 9,98\text{\AA}$) verschoven, evenals de "montmorilloniet 001" piek; deze had een maximum bij $2\theta = 7,20^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,25\text{\AA}$).

Verzadiging met water had tot gevolg, dat een deel van het montmorilloniet opzwol, waardoor de "montmorilloniet 001" piek zich aan de lage-hoek zijde sterk verbreedde. Het maximum bleef echter gefixeerd op $2\theta = 7,20^\circ$. De "illiet 001" piek verschoof een weinig naar een lagere hoek ($2\theta = 10,27^\circ$ ($\equiv d_{001} = 10,00\text{\AA}$)), terwijl de relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek (0,05) ongeveer gelijk was aan die van de onbehandelde klei.

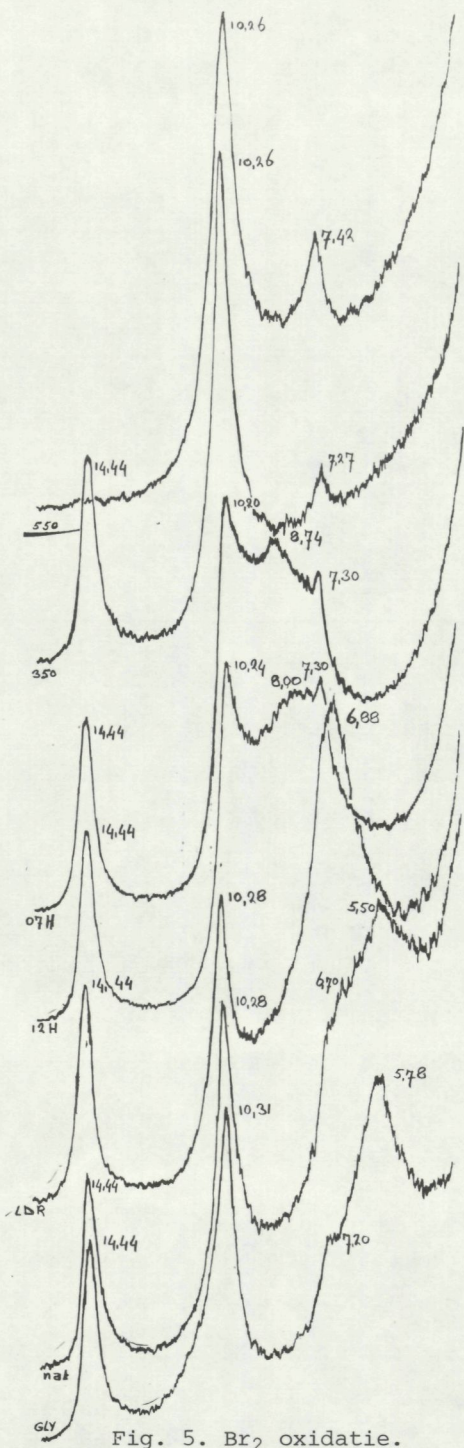
Wanneer de klei met glycerol verzadigd werd, verbreedde de "montmorilloniet 001" piek zich sterk aan de lage-hoek zijde,

terwijl het maximum, ook hier, evenals het met water verzadigde klei, gefixeerd bleef op $2\theta = 7,20^\circ$. De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek was zeer klein (0,05), zelfs kleiner dan van de onbehandelde klei.

Wanneer de klei onder vacuum gemeten werd, dan verbreedde de "montmorilloniet 001" piek zich met toenemende onderdruk, terwijl het maximum naar een hogere hoek verschoof. Bij 12 cm kwikdruk was het maximum verschoven naar $2\theta = 7,70^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,32\text{\AA}$), terwijl de onregelmatigheid bij $2\theta = 7,25^\circ$ wijst op een nog geblokkeerde hoeveelheid montmorilloniet met een $d_{001} = 14,16\text{\AA}$. Verlagen van de druk tot 0,7 cm kwikdruk had een verder verschuiven van het maximum tot $2\theta = 8,04^\circ$ ($\equiv 12,77\text{\AA}$) tot gevolg. Ook hier bleef echter een tweede piek bij $2\theta \approx 7,25^\circ$ aanwezig. De overlap tussen de "montmorilloniet 001" piek en de illiet 001" piek tijdens deze druk verlaging was nagenoeg gelijk aan die van de onder atmosferische druk gemeten klei, zoals uit tabel 4 blijkt, dit in tegenstelling tot de onbehandelde klei.

Na verhitten op 350°C was ook de toename van de intensiteit van de "illiet 001" piek geringer, dan bij de onbehandelde klei, terwijl de intensiteit van het "amorfe" materiaal vrij groot was gebleven. De intensiteit van de chloriet 001 piek was, evenals na de L.T.A. behandeling sterk afgenomen, vergeleken met de onbehandelde klei. Het maximum van de chloriet 001 piek bevond zich bij $2\theta = 7,24^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,18\text{\AA}$).

Na verhitten op 550°C nam de intensiteit van de chloriet 001 piek sterk toe, terwijl het maximum naar een hogere hoek - $2\theta = 7,42^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,83\text{\AA}$) verschoof. De "kaoliniet 001" piek was verdwenen.

Fig. 5. Br₂ oxidatie.

De klei na de Br₂ behandeling (zie ook fig. 5)

Tabel V

Relatieve piekhoogtes van de Röntgendiffractogrammen van de Br₂ oxidatie bij diverse behandelingen (zie fig. 5).

Cond.	I _{2θ}		
	I ₁₄₀	I ₁₀₀	I ₇₀
nat	1,0	1,2+1,0	6,4
GLY	1,0	1,2+0,9	2,8
LDR	1,0	1,2	6,5
12H	1,0	1,8	6,0
07H	1,0	1,7	5,9
350	1,0	2,8	0,2+2,0

De scheiding tussen de "illiet 001" en de "montmorilloniet 001" piek van de luchtdroge klei was heel goed, de "illiet 001" piek was, vergeleken met de onbehandelde klei op nagenoeg dezelfde positie gebleven ($2\theta = 10,28^\circ$ ($\equiv d_{001} = 9,99\text{\AA}$)), terwijl de "montmorilloniet 001" piek naar een veel lagere hoek verschoof - $2\theta = 6,88^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,91\text{\AA}$).

Verzadiging met water ("nat") van de luchtdroge klei, had tot gevolg, dat een groot deel van het montmorilloniet opzwol, waardoor het maximum van de "montmorilloniet 001" piek verschoof naar $2\theta = 5,50^\circ$ ($\equiv d_{001} = 18,65\text{\AA}$), de piek had een vrij brede hoge-hoek-flank, op welke een onregelmatigheid wijst op 2 onderliggende pieken bij $2\theta \approx 6,7^\circ$ ($\equiv d_{001} \approx 15,32\text{\AA}$) en bij $2\theta \approx 7,15^\circ$ ($\equiv d_{001} \approx 14,35\text{\AA}$). De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek was opvallend sterk, nl. 0,16. Wanneer de klei met glycerol verzadigd werd ("GLY") verschoof het maximum van de "montmorilloniet 001" piek naar $2\theta \approx 5,78^\circ$ ($\equiv d_{001} = 17,75\text{\AA}$), terwijl de onregelmatigheid bij

$2\theta = 7,20^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,25\text{\AA}$) wees op een onderliggende piek, mogelijk de chloriet 001 reflectie. De relatieve montmorilloniet 002 reflectie was, evenals bij het met water verzadigde klei, vrij sterk - 0,35 - waardoor de "illiet 001" piek naar een wat hogere hoek - $2\theta = 10,31^\circ$ ($\equiv d_{001} = 9,96\text{\AA}$) verschuof. Wanneer de klei gemeten werd bij 12 cm kwikdruk, dan verschuof het maximum van de "montmorilloniet 001" piek naar een hogere hoek, $2\theta = 8,00^\circ$ ($\equiv d_{001} = 12,83\text{\AA}$). Verder verlagen van de onderdruk had tot gevolg, dat het maximum naar nog hogere hoek, $2\theta = 8,74^\circ$ ($\equiv d_{001} = 11,75\text{\AA}$). Als gevolg van de toenemende overlap van de montmorilloniet 001 en de "illiet 001" piek, bij dalende druk, verschuof deze laatste naar een lagere hoek, terwijl de intensiteit er van toenam. Opvallend is, dat de toename van de intensiteit van de "illiet 001" piek ten opzichte van de luchtdroge klei, gelijk is aan de afname van de intensiteit van de "montmorilloniet 001" piek, en dat deze toename ook aanmerkelijk kleiner is, dan bij de onbehandelde klei, wat erop kan wijzen, dat er een meer scherp gedefinieerde "montmorilloniet 001" piek zou bestaan bij deze behandelde klei.

Na verhitten op 350°C nam de intensiteit van de "001 illiet" piek bijzonder sterk toe, en was de intensiteit van het "amorfe" materiaal onder de chloriet 001 piek klein. Evenals bij voorgaande behandelingen was de intensiteit van de chloriet 001 piek sterk afgenomen, vergeleken met de onbehandelde klei. Het maximum van de chloriet 001 piek bevond zich bij $2\theta = 7,27^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,12\text{\AA}$).

De intensiteit van de chloriet 001 piek nam, na verhitten op 50°C weer sterk toe, vergeleken bij "350" en verschuof naar een hogere hoek - $2\theta = 7,42^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,83\text{\AA}$). De

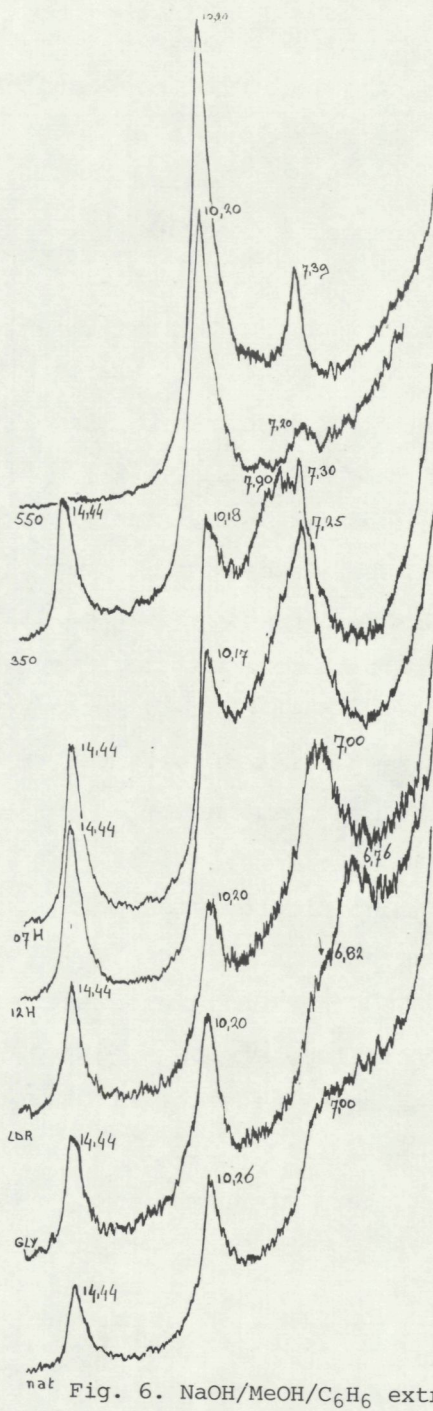


Fig. 6. NaOH/MeOH/C₆H₆ extractie.

"kaoliniet 001" piek was na deze laatste verhitting verdwenen.

De klei na de NaOH/MeOH/C₆H₆ verzeeping (zie ook fig.6)

Tabel VI

Relatieve piekhoogtes van de Röntgendiffractogrammen van de NaOH/MeOH/C₆H₆ extractie bij diverse behandelingen (zie fig. 6).

Cond.	I _{2θ}		
	I ₁₄₀	I ₁₀₀	I ₇₀
nat	1,0	1,6+0,1	6,1
GLY	1,0	1,6+0,2	3,9
LDR	1,0	1,6	7,0
12H	1,0	1,7	5,6
07H	1,0	1,9	7,5
350	1,0	3,9	0,2+0,8

Na de verzeeping was de overlap tussen de "illiet 001" piek en de "montmorilloniet 001" piek van de luchtdroog gemeten klei niet veel minder geworden, ondanks de verschuiving van het maximum van de "montmorilloniet 001" piek naar een lagere hoek, $2\theta = 7,00^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,66\text{\AA}$). De "illiet 001" piek was vergeleken met de onbehandelde klei ook naar een lagere hoek verschoven, $2\theta = 10,20^\circ$ ($\equiv d_{001} = 10,07\text{\AA}$).

Nadat de klei met water verzadigd was, bleek de "montmorilloniet 001" piek zich sterk naar de lage hoek-zijde verbreed te hebben, het maximum van de piek bleef echter gefixeerd op $2\theta = 7,00^\circ$.

De relatieve intensiteit van de montmorilloniet piek was zeer gering - 0,02 - zelfs kleiner dan die van de uitgangsklei.

Verzadiging met glycerol had tot gevolg dat de "montmorilloniet 001" piek verschoof naar $2\theta = 6,76^\circ$ ($\equiv d_{001} = 15,18\text{\AA}$),

en een zwakke relatieve montmorilloniet 002 piek (-0,05), zwakker dan van de onbehandelde klei, onder de "illiet 001" piek verscheen. De onregelmatigheid in de hoge-hoek-zijde van de "montmorilloniet 001" piek, wijst op een hoeveelheid geblokkeerd montmorilloniet met een $d_{001} \approx 15,05 \text{ \AA}$.

Bij verlagen van de druk tot 12 cm kwik verschoof de "montmorilloniet 001" piek naar hogere hoek, $2\theta = 7,25^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,16 \text{ \AA}$), en nam de overlap met de "illiet 001" piek nagenoeg niet toe. Na verder verlagen van de druk tot 0,7 cm kwik, schoof de "montmorilloniet 001" piek door naar $2\theta = 7,90^\circ$ ($\equiv d_{001} = 12,99 \text{ \AA}$), en ontstond er een tweede relatief maximum bij $2\theta = 7,30^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,06 \text{ \AA}$), mogelijk afkomstig van de chloriet 001 piek, ook nu nam de overlap met de "illiet 001" piek nagenoeg niet toe.

Pas nadat de klei op 350°C verhit was geweest, nam de intensiteit van de "illiet 001" piek sterk toe, waarbij opviel, dat de hoeveelheid "amorf" materiaal uitermate gering was. De chloriet 001 piek was klein van intensiteit, en was weinig scherp gedefinieerd, het maximum hiervan lag bij $2\theta \approx 7,20^\circ$ ($\equiv 14,25 \text{ \AA}$).

Na verhitten op 550°C nam de intensiteit van de chloriet 001 piek sterk toe en verschoof naar een hogere hoek, $2\theta = 7,39^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,89 \text{ \AA}$), en was de "kaoliniet 001" piek verdwenen.

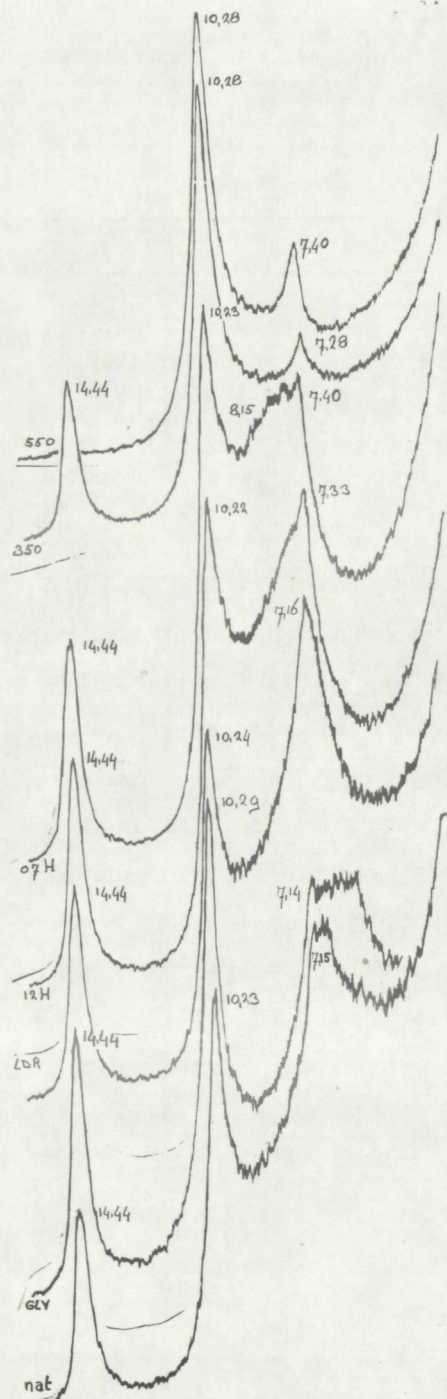


Fig. 7. H₂O₂ , krachtige oxidatie.

De klei na de krachtige H_2O_2 oxidatie (zie ook fig.7)

Tabel VII

Relatieve piekhoogtes van de Röntgendiffractogrammen van de krachtige H_2O_2 oxidatie bij diverse behandelingen (zie fig. 7).

Cond.	$I_{2\theta}$		
	I_{14°	I_{10°	I_{7°
nat	1,0	1,6+0,6.	7,9
GLY	1,0	1,6+0,5	5,2.
LDR	1,0	1,6.	7,6.
12H	1,0	2,0	6,8.
07H	1,0	2,1	7,2.
350	1,0	2,5	0,3+2,6.

De scheiding tussen de "illiet 001" en de "montmorilloniet 001" piek, was na deze behandeling aanmerkelijk beter dan bij de uitgangsklei, de maxima van beide pieken waren echter nagenoeg op dezelfde plaats (resp. $2\theta = 10,24^\circ$ ($\equiv d_{001} = 10,03\text{\AA}$) en $2\theta = 7,16^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,33\text{\AA}$) gebleven.

Verzadiging met water van de klei had tot gevolg, dat een klein deel van de montmorilloniet opzwol, waardoor de "montmorilloniet 001" piek een wat bredere lage-hoek flank kreeg, het maximum bleef echter gefixeerd ($2\theta = 7,14^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,37\text{\AA}$)). De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek (0,08) was redelijk sterk.

Nadat de klei met glycerol verzadigd was, bleek de "montmorilloniet 001" piek zich nog verder naar de lage-hoek zijde verbreed te hebben, en bevond het piekmaximum zich nog steeds bij $2\theta = 7,15^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,33\text{\AA}$).

De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek was kleiner dan die van het onbehandelde klei, maar was voldoende sterk om de "illiet 001" piek naar een hogere hoek, $2\theta = 10,29^\circ$, te verschuiven. De "montmorilloniet 001" piek van het luchtdroge klei verschoof, wanneer de druk verlaagd werd tot 12 cm kwik, door naar hogere hoek, $2\theta = 7,33^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,00\text{\AA}$), terwijl de piek zich naar de hoge hoekzijde verbreedde. Bij verder verlagen van de druk verschoof de piek naar nog hogere hoek, $2\theta = 8,15^\circ$ ($\equiv d_{001} = 12,59\text{\AA}$), terwijl een deel van de montmorilloniet geblokkeerd bleef op $2\theta = 7,40^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,87\text{\AA}$). De toename van de intensiteit van de "illiet 001" als gevolg van de grotere overlap is redelijk van grootte.

Nadat de klei op 350°C verhit was geweest, was de intensiteit van de "illiet 001" piek ten opzichte van de luchtdroog gemeten klei wat toegenomen, deze toename was echter in de orde grootte van de toename bij de onbehandelde klei. De intensiteit van de "amorfe" montmorilloniet 001 piek, onder de chloriet piek bij $2\theta = 7,28^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,10\text{\AA}$), was nog vrij groot. De intensiteit van de chloriet 001 piek was, evenals bij alle voorgaande behandelingen sterk afgenomen ten opzichte van de onbehandelde klei. De "kaoliniet 001" piek verdween, nadat de klei op 550°C verhit was geweest, de chloriet 001 piek was weer in intensiteit toegenomen, terwijl het maximum naar hogere hoek, $2\theta = 7,40^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,87\text{\AA}$).

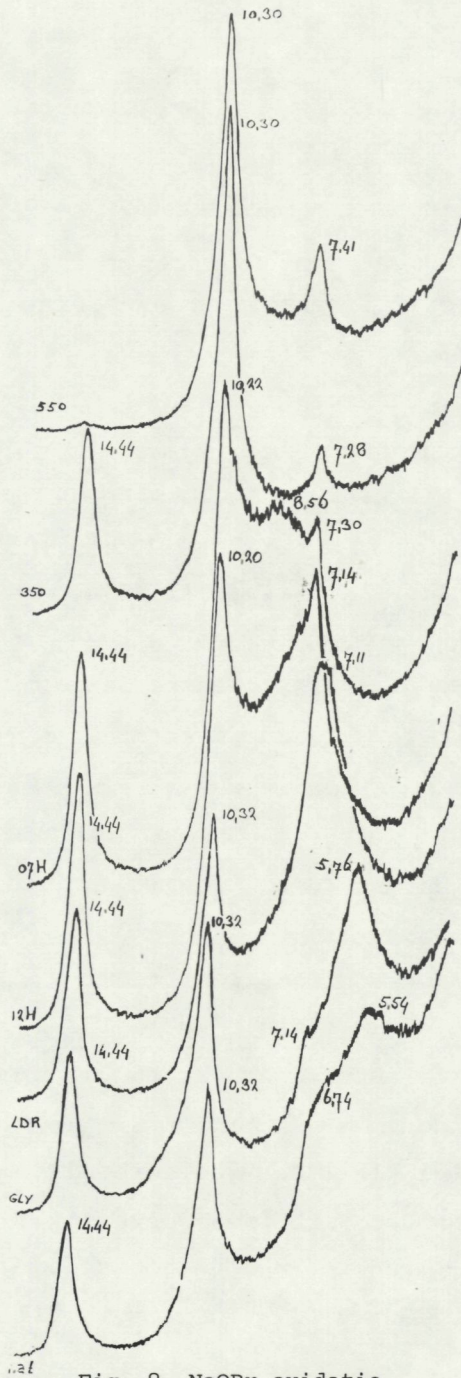


Fig. 8. NaOBr oxidatie.

De klei na de NaBrO oxidatie (zie ook fig. 8)

Tabel VIII

Relatieve piekhoogtes van de Röntgendiffractogrammen van de NaOBr oxidatie bij diverse behandelingen (zie fig. 8).

Cond.	I _{2θ}		
	I ₁₄₀	I ₁₀₀	I ₇₀
nat	1,0	1,1+0,5	4,8
GLY	1,0	1,1+1,1	3,5
LDR	1,0	1,1	6,1
12H	1,0	1,6	5,9
07H	1,0	1,6	6,1
350	1,0	2,9	0,2+2,0

De "montmorilloniet 001" piek was, na deze behandeling, wanneer het klei luchtdroog gemeten werd, vergeleken met het uitgangsklei, naar een lagere hoek $-2\theta = 7,11^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,43\text{\AA}$) verschoven. De scheiding van deze piek met de "illiet 001" piek was, vergeleken met de onbehandelde klei, beter geworden. Het maximum van de "illiet 001" piek was naar een hogere hoek $-2\theta = 10,32^\circ$ ($\equiv d_{001} = 9,95\text{\AA}$) verschoven. Wanneer de klei met water verzadigd werd, dan zwol een groot deel van de montmorilloniet op, de "montmorilloniet 001" piek verschoof dan naar $2\theta = 5,54^\circ$ ($\equiv d_{001} = 18,52\text{\AA}$), waarbij een deel geblokkeerd bleef, zoals blijkt uit de onregelmatigheid in de flank, bij $2\theta = 6,74^\circ$, op een $d_{001} = 15,32\text{\AA}$.

De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek was redelijk - 0,11.

Verzadiging met glycerol van de luchtdroge klei had tot gevolg, dat een deel van het montmorilloniet opzwol, waardoor het maximum van de "montmorilloniet 001" piek verschoof naar $2\theta = 6,76^\circ$ ($\equiv d_{001} = 15,18\text{\AA}$). Ook nu bleef echter een deel

van het montmorilloniet geblokkeerd, zoals bleek uit de onregelmatigheid bij $2\theta = 7,14^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,37\text{\AA}$). De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek was vrij sterk (0,33), en ongeveer gelijk aan die, na de Br_2 oxidatie.

Wanneer de luchtdroge klei onder 12 cm kwikdruk gemeten werd, dan verschoof de "montmorilloniet 001" piek wat naar een hogere hoek, $2\theta = 7,14^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,37\text{\AA}$), en verbreedde de piek zich aan de hoge-hoek-zijde, waardoor de overlap met de "illiet 001" piek sterk toenam.

Bij verder verlagen van de druk (tot 0,7 cm kwikdruk) splitste de "montmorilloniet 001" piek zich op, waardoor twee maxima ontstonden, één bij $2\theta = 8,56^\circ$ ($\equiv d_{001} = 11,99\text{\AA}$) - de montmorilloniet 001 piek, en één bij $2\theta = 7,30^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,06\text{\AA}$), afkomstig van de chloriet 001 piek.

Nadat de klei op 350° verhit was geweest, nam de intensiteit van de "illiet 001" piek bijzonder sterk toe, en was de intensiteit van het geblokkeerde montmorilloniet onder de chloriet 001 piek redelijk. De chloriet 001 piek nam, zoals gebruikelijk, nadat het monster op 550°C verhit was geweest, sterk toe, terwijl het maximum van deze piek weer naar een hogere hoek verschoof.

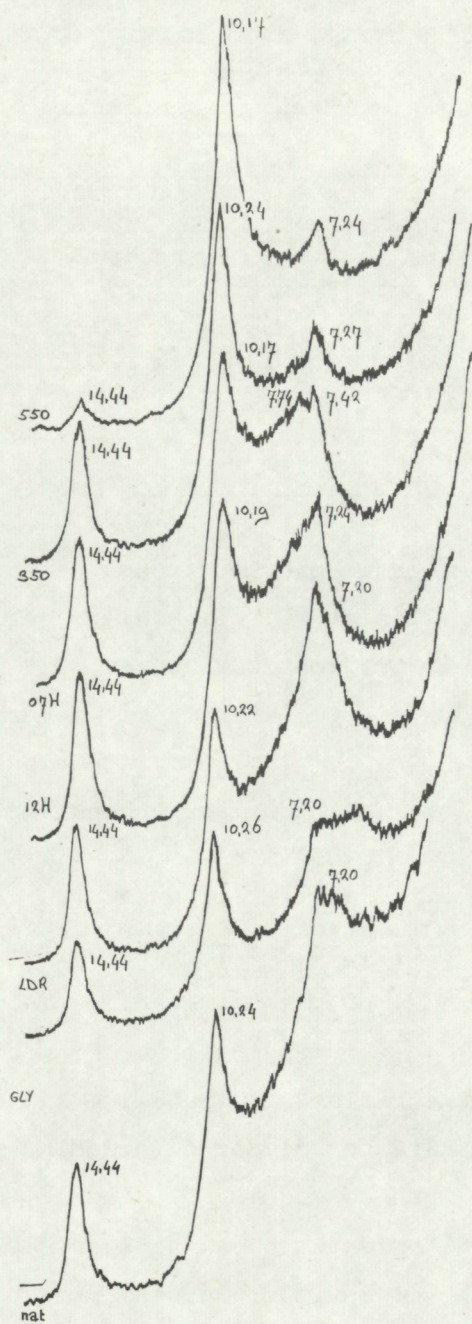


Fig. 9. H_2O_2 , zwakke oxidatie.

De klei na de zwakke H_2O_2 oxidatie (zie ook fig. 9)

Tabel IX

Relatieve piekhoogtes van de Röntgendiffractogrammen van de H_2O_2 , zwakke oxidatie bij diverse behandelingen (zie fig. 9).

Cond.	$I_{2\theta}$		
	I_{140}	I_{100}	I_{70}
nat	1,0	1,8+0,2	7,4
GLY	1,0	1,8+0,1	5,9
LDR	1,0	1,8	7,9
12H	1,0	2,2	5,1
07H	1,0	2,3	6,3
350	1,0	2,7	0,5+3,7

Na deze behandeling was de overlap tussen de "illiet 001" piek en de "montmorilloniet 001" piek niet veel beter dan bij de onbehandelde klei. De "montmorilloniet 001" piek bevond zich op nagenoeg dezelfde positie als bij de onbehandelde klei - $2\theta = 7,20^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,25\text{\AA}$), evenals de illiet 001 piek, welke een weinig naar een lagere hoek verschoven was, $2\theta = 10,22^\circ$ ($\equiv d_{001} = 10,05\text{\AA}$).

Het maximum van de "montmorilloniet 001" piek bleef gefixeerd op $2\theta = 7,20^\circ$, ($\equiv d_{001} = 14,25\text{\AA}$), wanneer de klei met water verzadigd werd, terwijl de piek zich aan de lage-hoek-zijde verbreedde. De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek was, evenals bij het onbehandelde klei, gering (0,03). Wanneer de klei met glycerol verzadigd werd, dan zwol een klein deel van de montmorilloniet op, waardoor de "montmorilloniet 001" piek zich aan de lage hoekzijde sterk verbreedde, terwijl het maximum van deze piek nog steeds gefixeerd bleef op $2\theta = 7,20^\circ$. De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek was, vergeleken met die van het

met water verzadigde klei, erg gering (0,03), evenals na de krachtige H_2O_2 oxidatie. Als gevolg van de toegenomen overlap met de "illiet 001" piek steeg de intensiteit van deze laatste.

Verder verlagen van de druk, tot 0,7 cm kwik, had tot gevolg dat de "montmorilloniet 001" piek verder naar een hogere hoek $-2\theta = 7,74^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,26\text{\AA}$) verschoof, terwijl het relatieve maximum bij $2\theta = 7,42^\circ$ ($\equiv 13,83\text{\AA}$), evenals bij de krachtige H_2O_2 oxidatie, mogelijk een verschoven chloriet 001 piek was.

De overlap met de "illiet 001" piek nam, ondanks het verder naar hogere hoek verschuiven van de "montmorilloniet 001" piek nu niet meer toe, zoals uit tabel 9 blijkt.

Na de hittebehandeling op 350°C nam de intensiteit van de "illiet 001" piek, evenals bij het onbehandelde klei, wat toe. De intensiteit van de chloriet 001 piek was ongeveer even groot als bij de onbehandelde klei (0,5), het maximum van deze piek bevond zich bij $2\theta = 7,27^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,12\text{\AA}$). Ook de intensiteit van de "amorfe" montmorilloniet 001 piek onder de chloriet 001 piek was nagenoeg gelijk aan die, van de onbehandelde klei.

De intensiteit van de chloriet 001 piek was, nadat de klei op 550°C verhit was geweest, nagenoeg onveranderd, evenals de positie van het maximum $-2\theta = 7,24^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,18\text{\AA}$). De "kaoliniet 001" piek, was na deze hittebehandeling niet volledig verdwenen.

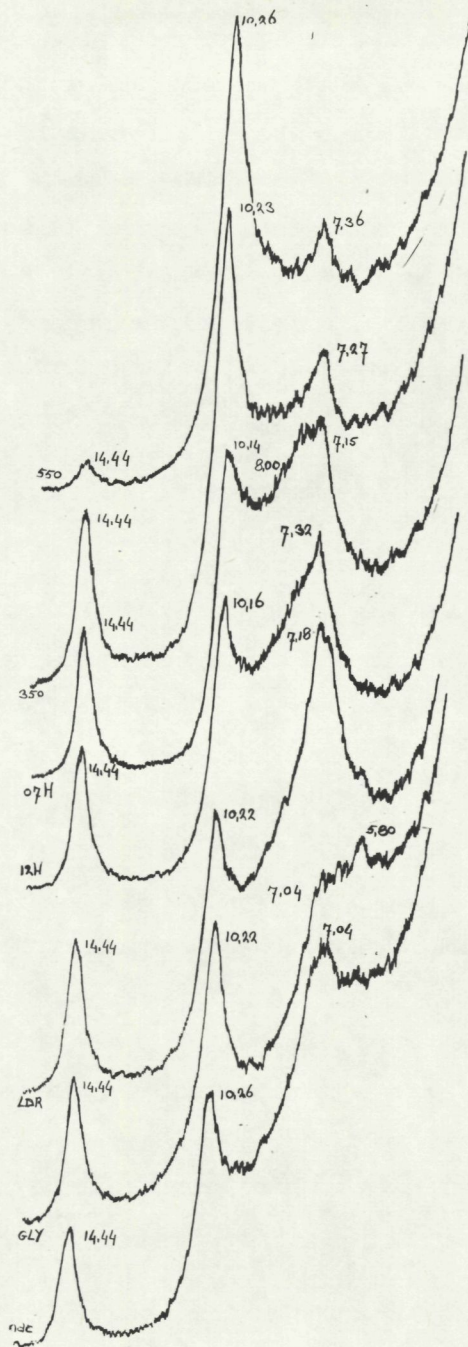


Fig. 10. CS₂/EtOH extractie.

De klei na de CS_2/EtOH extractie (zie ook fig. 10)

Tabel X

Relatieve piekhoogtes van de Röntgendiffractogrammen van de CS_2/EtOH extractie bij diverse behandelingen (zie fig. 10).

Cond.	$I_{2\theta}$		
	I_{140}	I_{100}	I_{70}
nat	1,0	1,5+0,4	6,1
GLY	1,0	1,5+0,7	5,5
LDR	1,0	1,5	7,8
12H	1,0	2,5	7,4
07H	1,0	2,3	8,8
350	1,0	2,7	0,5+4,3

De luchtdroog gemeten klei, na deze behandeling, verschilt niet veel van die van de onbehandelde klei, de overlap tussen de "montmorilloniet 001" en de "illiet 001" piek is ongeveer even groot gebleven, terwijl de piek posities weinig veranderd waren. Opvallend is de onregelmatigheid in de "montmorilloniet 001" piek bij $2\theta \approx 5,80^\circ$ ($\equiv d_{001} = 17,69\text{\AA}$), welke ook voorkomt bij de met water en glycerol verzadigde klei.

Wanneer de luchtdroge klei met water verzadigd werd, dan verschoof de "montmorilloniet 001" piek wat naar een lagere hoek, $2\theta = 7,04^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,58\text{\AA}$), terwijl de piek zich sterk verbreedde naar de lage-hoek-zijde. De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 piek was redelijk.

Het maximum van de "montmorilloniet 001" piek bleef gefixeerd op $2\theta = 7,04^\circ$ wanneer de klei met glycerol verzadigd werd, en de piek verbreedde zich sterk naar de lage-hoek-zijde. De relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002 was zeer gering (0,13) en gelijk aan die van de onbehandelde klei. Verlagen van de druk tot 12 cm kwik had tot gevolg, dat de

"montmorilloniet 001" piek zich naar de hoge hoek zijde verbreedde, en het maximum verschoof naar $2\theta = 7,32^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,02\text{\AA}$). De intensiteit van de "illiet 001" piek steeg, als gevolg van de toegenomen overlap, ongeveer even veel als bij de onbehandelde klei.

Verder verlagen van de druk, tot 0,7 cm Hg, had tot gevolg dat het maximum van de montmorilloniet 001 piek verder schoof, naar $2\theta = 8,00^\circ$ ($\equiv d_{001} = 12,83\text{\AA}$), een deel bleef echter geblokkeerd, zoals uit de onregelmatigheid bij $2\theta = 7,15^\circ$, bleek.

Nadat de klei op 350°C verhit was geweest, was de intensiteit van de "illiet 001" piek wat toegenomen ten opzichte van de luchtdroge klei en bleek de intensiteit van de chloriet 001 piek nagenoeg onveranderd, vergeleken met de onbehandelde klei.

Het maximum van de chloriet piek verschoof, nadat de klei op 550°C verhit was geweest naar een wat hogere hoek, van $2\theta = 7,27^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,12\text{\AA}$) naar $2\theta = 7,36^\circ$ ($\equiv d_{001} = 13,94\text{\AA}$), terwijl de intensiteit van deze piek nagenoeg niet veranderde.

Het effect van droogvriezen op de klei

(zie ook fig. 1)

Wanneer de beide luchtdroge kleien vergeleken werden, dan viel op, dat de intensiteit van de "montmorilloniet 001" piek van het gevriesdroogde klei verhoudingsgewijs kleiner was, en, naar een lagere hoek verschoven, van $2\theta = 7,24^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,18\text{\AA}$) naar $2\theta = 6,86^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,96\text{\AA}$). Ook was de "background" bij lagere hoek relatief sterk toegenomen, vergeleken met het niet-vriesdroogde klei.

Wanneer de kleien met glycerol verzadigd werden, dan verbreedden de "001 montmorilloniet" pieken van beide kleien zich sterk naar de lage hoek zijde, en nam de intensiteit van de "001 montmorilloniet" piek van het niet gevriesdroogde klei wat sterker af, dan die van het niet gevriesdroogde klei.

Verlagen van de druk; tot 12 cm kwik: de "montmorilloniet 001" pieken van beide kleien verbreedden zich aan de hoge hoekzijde, maxima van beide pieken blijven echter gefixeerd op de zelfde plaatsen.

Verder verlagen van de druk; tot 0,7 cm Hg: beide "montmorilloniet 001" pieken verbreden zich nog meer, die van het gevriesdroogde klei kreeg een breed, vlak maximum, dat liep van $2\theta \approx 7,70^\circ$ ($\equiv 13,33\text{\AA}$) tot $2\theta \approx 8,60^\circ$ ($11,94\text{\AA}$), en er was, evenals bij het niet-gevriesdroogde klei, een relatief maximum bij $2\theta = 7,32^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,02\text{\AA}$).

Ook na de verhitting 350°C vertoonden de röntgendiagrammen grote overeenkomst, met uitzondering van de iets bredere chloriet 001 piek bij het gevriesdroogde klei, die een maximum had bij een hogere hoek - $2\theta = 7,30^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,06\text{\AA}$), dan het niet gevriesdroogde klei, $2\theta = 7,20^\circ$ ($\equiv d_{001} = 14,25\text{\AA}$).

4. DISCUSSIE

Het (organisch) koolstofgehalte van de klei, die tijdens het onderzoek gebruikt werd, bedroeg ongeveer 5%. De stijging hiervan, na de ontijzering vindt zijn oorzaak in het gebruik van carbonaat als buffer tijdens deze procedure, waardoor reabsorptie van carbonaat mogelijk was. Door het uitwassen tijdens de tweede fractionnering daalde dit carbonaatgehalte weer. We mogen echter aannemen, dat in de klei nog ongeveer 1% kool-

stof als carbonaat aanwezig was, welke door een tweede behandeling van de klei met een azijnzuur-acetaat buffer verwijderd kan worden.

Mogelijke verklaringen voor het lagere C-gehalte van de klei na de krachtige H_2O_2 -oxidatie zijn:

- 1) door de etsende eigenschappen van de H_2O_2 werd een deel van de koolstof bevattende mineralen opgelost,
- 2) bij deze oxidatie reageert H_2O_2 zuur, waardoor tijdens de reactie gevormde carbonaten ontleed werden.

Naast de totale-koolstofgehalte bepalingen werden op de diverse kleien röntgendiffractiemetingen uitgevoerd, omdat hiermee nog extra informatie ingewonnen kon worden over het al dan niet, en in welke mate geblokkeerd zijn, door organisch materiaal, van de mogelijk aanwezige zwellende mineralen. Voor de bespreking van deze resultaten werden de hiervoor benodigde gegevens in tabel XI opgenomen, om tot een redelijk overzicht van deze gegevens te komen.

In deze tabel staan de relatieve intensiteit van de montmorilloniet 002, ten opzichte van de montmorilloniet 001 piek, gecorrigeerd voor de hieronder liggende chloriet 001 piek, voor het met glycerol en met water verzadigde klei (resp. aangegeven met: $GLY - \frac{002}{001}$ en $Nat \frac{002}{001}$); de intensiteiten van het "amorfe materiaal" onder de chloriet 001 piek (aangegeven met I"M"), nadat het kleimonster op $350^\circ C$ verhit was geweest, en de toename van de intensiteit van de "illiet 001" piek na deze verhitting (aangegeven met ΔI "ill").

Wanneer deze waarden geïnterpreteerd worden, moeten we rekening houden met een vrij grote fout hierin, die maximaal ongeveer 15% kan bedragen (geschat). Deze grote fout wordt ver-

oorzaakt door de onbekende, sterk verlopende basislijn. Niettemin zal blijken, dat ondanks deze vrij grote onnauwkeurigheid, deze getallen toch een goede maat kunnen zijn voor het "inwendig schoon zijn" van het, in dit monster aanwezige, montmorilloniet.

Tabel XI

Röntgendiffractiemetingen van de diverse behandelingen om organisch C te verwijderen en %C in het monster na deze behandelingen.

	Onbeh.	L.T.A.	NaMnO ₄	Br ₂	MeOH/ C ₆ H ₆	H ₂ O ₂ krachtig	NaBrO	H ₂ O ₂ mild	CS ₂ / EtOH
nat ⁰⁰² /001	0,04	0,09	0,05	0,16*	0,02	0,08	0,11*	0,03	0,07
GLY ⁰⁰² /001	0,14	0,25	0,05	0,35*	0,05	0,10	0,33*	0,02	0,13
I "M"	3,7	2,8	3,1	2,0*	0,8*	2,6	2,0*	3,7	4,3
Δ I "ill"	1,2	1,8	0,4	1,6*	2,3*	0,9	1,8*	0,9	1,2
d ⁰⁰¹ ,nat(Å)	14,41	14,37	14,25	18,65*	14,66	14,35	18,52*	14,25	14,58
d ⁰⁰¹ ,GLY(Å)	14,37	17,69*	14,25	17,75*	15,18	14,37	17,81*	14,25	14,58
d ⁰⁰¹ ,07H(Å)	12,83	14,10	12,77	11,75*	12,99	12,59	11,99*	13,26	12,83
% C	6,1	1,8*	4,3	1,8*	4,2	1,6*	1,8*	5,0	5,4

Wanneer montmorilloniet met water of glycerol "verzadigd" wordt, dan neemt, wanneer dit water of glycerol tussen de twee zwakgebonden lagen geabsorbeerd wordt, de relatieve intensiteit van de 002 piek toe, en verschuift naar lagere hoek, en komt onder de illiet piek terecht (9). Wanneer we nu aannemen, dat dat deel van het montmorilloniet, dat niet geblokkeerd is, opzwellt, wanneer de klei met water of glycerol verzadigd wordt, dan is de intensiteit van de montmorilloniet 002 piek, relatief ten opzichte van de montmorilloniet 001 piek een maat voor het absorptievermogen, dus voor het schoon zijn van de montmorilloniet.

Wanneer we nu in tabel 11 de "Nat⁰⁰²/001" waarden bekijken, dan is er een aantal methodes, de NaMnO_4 en de H_2O_2 mild, die nagenoeg niets veranderden aan het water-absorptievermogen, de $\text{NaOH/MeOH/C}_6\text{H}_6$ verzeping verslechterden dit absorptievermogen, mogelijk als gevolg van absorptie van benzeen tussen de twee zwakgebonden lagen, tijdens de extractie, evenals aan de buitenzijde van de kleideeltjes, wat het hydrofobe karakter van de klei na de extractie zou verklaren.

Twee methodes die het water-absorptievermogen sterk verbeterden, waren de Br_2 en de NaBrO oxidatie, welke in de tabel dan ook met een * onderscheiden werden van de anderen. Een aantal hiervan had zonder meer een negatief effect op het glycerol absorptievermogen, de NaMnO_4 , de $\text{NaOH/MeOH/C}_6\text{H}_6$, en de harde en milde H_2O_2 behandeling, de L.T.A. had enig positief effect, de CS_2/EtOH extractie had nagenoeg geen effect op de glycerol-absorptie.

Eveneens een maat, zij het wel een negatieve - voor het schoon-zijn van de montmorilloniet is de intensiteit van de "amorfe" montmorilloniet 001 intensiteitstoename ook weer een maat voor het schoon-zijn van het montmorilloniet is.

De kleinste intensiteit van de "amorfe" montmorilloniet piek, en de grootste toename van de illiet piek, werd, merkwaardig genoeg gevonden na de verzeping. Mogelijk werd tijdens de hittebehandeling de geabsorbeerde benzeen verbrand, dan wel gedesorbeerd.

Iets minder gunstig waren de Br_2 en de NaBrO behandeling, welke onderling niet veel verschilden. Deze drie werden in de tabel ook weer met * aangegeven. Zonder meer slecht werkten de CS_2/EtOH en de milde H_2O_2 , de NaMnO_4 methode, de laatste twee gaven zelfs het vermoeden, eerder het montmorilloniet

te blokkeren, dan het schoon te maken. Weinig of geen effect hadden de krachtige H_2O_2 , en de L.T.A. behandeling.

Ook de positie van het maximum van de montmorilloniet 001 piek geeft informatie over het "schoon zijn", hiervoor werden de gevonden posities van de met water en glycerol verzadigde klei, evenals van de onder 0,7 cm kwikdruk gemeten klei, vergeleken met de waarden voor "schoon" montmorilloniet.

Wanneer montmorilloniet met water verzadigd wordt, dan mogen we verwachten, dat het, afhankelijk van de geabsorbeerde hoeveelheid water binnen de laag, opzwelt tot een d_{001} afstand van maximaal $18,9\text{\AA}$ (10, blz. 195). De enige methodes die een opzwellen tot ongeveer deze waarde tot gevolg hebben, zijn de Br_2 en de NaBrO oxidatie, welke dan ook weer met * aangegeven in tabel XI. De andere kleien vertoonden een "weerstand" tegen zowel opzwellen als krimpen.

Wat betreft het verwijderen van de organische koolstof, voldoen vrij veel methodes redelijk, waaronder de Br_2 en de NaBrO oxidatie, welke dan ook weer met een * aangegeven werden. Geen van de koolstofgehalten kwam lager dan ongeveer 1,8% uit, wanneer we rekening houden met het feit, dat mogelijk 1% koolstof hiervan aanwezig was als carbonaat, dan komen de gehalten nog lager uit. Het rest-gehalte - ongeveer 0,8% - is mogelijk door de klei geabsorbeerd in de vorm van carbonaat, tijdens de oxidatie van de organische koolstof, terwijl bij de Br_2 oxidatie nog enig carbonaat uit het reactiemengsel door de klei geabsorbeerd kan zijn.

Wanneer we tabel XI nogmaals beschouwen, dan vallen de Br_2 en de NaBrO oxidatie nu direct op als bijzonder geschikte methodes om organisch materiaal uit klei te verwijderen, waarbij de Br_2 oxidatie de voorkeur verdient boven de NaBrO oxi-

datie, omdat hierin nog resten natriumhydroxide aanwezig kunnen zijn, welke etsend werken op de kleimineralen.

Helaas is het niet mogelijk om, op grond van de gemeten piekintensiteiten, te concluderen, of Br_2 al dan niet de mineraalsamenstelling verandert, door een of meer van de mineralen selectief aan te tasten.

De verschillende overlap van de "illiet 001" en de "montmorilloniet 001" piek na de diverse behandelingen geven gewijzigde piekintensiteitsverhoudingen, bovendien kan de intensiteit van de "montmorilloniet 001" veranderen, als gevolg van het verwijderen van het organische materiaal.

5. CONCLUSIES

1. Van de onderzochte methodes voor het verwijderen van organisch materiaal voldeed de Br_2 oxidatie het beste.
2. Op grond van piekintensiteitsverhoudingen kon niet besloten worden of de Br_2 behandeling de mineraalsamenstelling beïnvloedde, het verdient daarom de aanbeveling testreacties op een montmorilloniet standaard, uit te voeren, om het mogelijke effect op de relatieve 002 piek intensiteit voor het met water en glycerol verzadigde montmorilloniet na te gaan, evenals een testreactie op een mengsel van een aantal standaarden, om mogelijke etsende eigenschappen van het reaktiemilieu van de broomoxidatie na te gaan.
3. Het verdient de aanbeveling na de ontijzeringsprocedure de klei nogmaals met een azijnzuur-natriumacetaat buffer te behandelen.
4. Vriesdrogen heeft slechts geringe effecten op zwellende mineralen, die door dit proces een zeer geringe extra neiging tot zwellen en krimpen krijgen.

Literatuur

- BRADLEY, W.F. & R.E. GRIM, 1951. High temperature thermal effects of clay and related minerals.-*Am Mineral.* 36 : 182-201.
- BROWN, G., 1961. The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Mineral Soc., London.
- DÜMMLER, H. & D. SCHROEDER, 1965. Zur qualitativen und quantitativen röntgenographischen Bestimmung von Dreischicht - Tonmineralen in Böden.-*Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.* 109 (1): 35.
- FARRINGTON, J.W. & J.G. GUINN, 1971. Comparison of sampling and extraction techniques for fatty acids in recent sediments.-*Geochim. Cosmo. Acta* 35 : 735.
- GRIM, R.E. & W.F. BRADLEY, 1948. Rehydration and dehydration of the clay minerals.-*Am. Mineral.* 33 : 55-59.
- GRIM, R.E. & G. KUBILCKI, 1957. Étude aux rayons X des réactions des minéraux argileux à haute température.-*Bull. Soc. franç Céram.* 36 : 21.
- HOLMGREN, G.G.S., 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure.-*Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.* 31 : 210.
- LANGE, G.J. de, 1976. Röntgen diffractie aan kleimineralen van enkele Noordzeemonsters. Intern Verslag Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee.
- MITCHEL, B.D. & B.F.L. SMITH, 1974. The removal of organic matter from soil extracts by bromine oxidation.-*J. Soil. Sc.* 25 (2) : 239.
- ROSS, C.S. & S.B. HENDRICKS, 1945. Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays. U.S. Geol. Surv. Profess. Paper 205B: 23-80.
- TROELL, E., 1976. The use of sodium hypobromite for the oxidation of organic matter in the mechanical analysis of soils.-*J. Agric. Sci. Cambr.* 21 (4) : 83.