

Röntgen diffractie aan kleimineralen van enkele Noordzeemonsters

door

G.J. de Lange

Intern verslag

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

VERSLAGEN

nummer 1976 - 6

1372

IN SENATE

JANUARY 18, 1907

REPORT

OF THE

COMMISSIONERS

OF THE LAND OFFICE

FOR THE YEAR

1906

ALBANY:

1907

Röntgen diffractie aan kleimineralen van enkele Noordzeemonsters

door

G.J. de Lange

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als onderwerp in het tijdvak

15 september 1975 tot 15 december 1975

aan het

NIOZ te Texel

onder supervisie van

Dr. D. Eisma

VLIZ (vzw)
VLAAMS INSTITUUT VOOR DE ZEE
FLANDERS MARINE INSTITUTE
Oostende - Belgium

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

VERSLAGEN

nummer 1976 - 6

Rechten voorbehouden

Van interne verslagen zijn nadruk of aanhalingen slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming van het NIOZ.

Röntgen diffractie aan kleimineralen van enkele

Noordzeemonsters

door

G.J. de Lange

intern verslag

Inhoud:

I. Summary	2
Samenvatting	2
II. Locaties van nummering van de monsters	3
III. Scheiding in fracties $< 2\mu$ en $> 2\mu$	3
IV. Opmametechnieken	6
Totaalopname	6
Keramiëplaatje	6
Glasplaatje	7
V. Behandelingen	8
A. Zonder voorbehandeling	8
B. Ontkalken	8
C. Ontijzeren	9
D. Na_2CO_3 -behandeling	9
E. NaOH -behandeling	10
VI. Totaalopname	10
Calciet	11
A. Kleimineralen relatief t.o.v. kwarts	11
B. Amorfe stoffen	11
C. Chloriet/kaolinite	12
VII. Keramiësteentjes	12
a). Luchtdroog	12
b). Vacuum	14
c). Invloed van de behandelingen op het röntgendiffractogram	14
d). Verhoogde temperatuur	15
VIII. Glasplaatjes, A. Totaalopnames, B. Glycerol	17
IX. Sapjes	18
X. Conclusies	22
XI. Voorbehandeling bij de kleischeiding	23
XII. Referenties	25
Figuren	

I. SUMMARY

A number of Northsea-samples was studied (with X-ray diffraction) on the influence of different chemical treatments, higher temperatures; lower pressure - measuring conditions and combinations of these.

The intention was to find the treatment(s) after which, and the measuring conditions with which the differences in their mineralogical composition were best to be seen.

Combination of treatments B & C (decalcification and iron-removal), storing the samples for half an hour at 350° C and the measuring - condition $p = 12 \text{ cm. Hg}$, gave the best results.

In figures we can easily see these differences, when we pay attention to the M/K -ratio of the samples

(M = Montmorillonite; K = Kaolinite) .

The concentrations of Fe, Al and Si- ions of the liquid, left over after the treatments, were also determined.

SAMENVATTING

Een aantal Noordzee monsters werd m.b.v. röntgendiffractie $Co-K_{1,2} = 1.7902 \text{ \AA}$ bestudeerd op de invloed van verschillende chemische behandelingen, verhoogde temperatuur, verlaagde druk en combinaties hiervan; waarbij het van belang was die behandeling te vinden, waarna, en de meetomstandigheden waarbij, de verschillen in hun mineralogische samenstelling het best waar te nemen zijn.

Tevens werd van de vloeistoffen, die na de behandelingen (uitvlokken en centrifugeren) overbleven (= "sapjes") de concentraties Fe, Al en Si- ionen bepaald.

1.a.

II. LOCATIES EN NUMMERING DER MONSTERS

Op de hierna volgende plaatsen aangegeven in Tabel I zijn kernen genomen, met de Aurelia, van 8-11 september 1975. (zie figuur 1). De kernen zijn nat bewaard en zo snel mogelijk is begonnen met de bewerking om uitdroging te voorkomen

TABEL I

Code nummer	St. t. nummer	Positie		Waterdiepte (m)
		N.B.	O.L.	
1.	3	53° 56' 9"	2° 56' 9"	62,5
2.	5	54° 0' 0"	2° 12' 0"	70,0
3.	11	53° 51' 0"	2° 36' 6"	74,0
4.	13	54° 50' 0"	6° 33' 7"	43
5.	15	54° 19' 5"	7° 15' 5"	40,5
6.	16	54° 06' 7"	7° 31' 8"	38

Van de kernen werd de bovenste 2-50 mm gebruikt.

III. SCHEIDING IN FRACTIES < 2 μ en > 2 μ

1.b.

In een bekerglas (30 ml) werd x gram klei 5 min = Ultrasoon behandeld in gedestilleerd water. Gebruikt werd een MSE Ultrasonic disintegrator, 100 W bij maximum vermogen en een probe met ϕ 9,5 mm.

Tijdens het piepen werd gekoeld met ijswater, dit om temperatuurverhoging, en mogelijke oplossingseffecten, te beperken.

De probe van het Ultrasonic apparaat werd niet afgespoeld, om geen uitgedroogde klei in het bekerglas te krijgen. Door het uitdrogen van de klei bestaat namelijk het gevaar, dat sommige (zwellende) kleimineralen geheel of gedeeltelijk blijvend gedehydrateerd worden. Daarom werden alle handelingen zoveel mogelijk in suspensie in water uitgevoerd.

De suspensie werd in 100 ml plastic centrifugebuizen gespoeld,

en aangevuld tot 80 ml.

Na twee centrifugeren bij 1000 toeren, werd tot een diepte afgezogen, waarboven zich alleen $< 2\mu$ bevond; d.i. ± 60 ml. Dit gebeurde met terugslagkolf en waterstraal lucht pomp.

De klei in de centrifugebuizen werd weer opgepiept en aangevuld tot 100 ml met gedistilleerd water. Na twee minuten centrifugeren (1000 t) werd weer ca 60 ml afgezogen. Dit werd herhaald, tot de afgezogen vloeistof helder was, dat wil zeggen tot er geen kleifracie $< 2\mu$ meer afkwam.

Van de afgezogen suspensie werd daarna een Calcium-klei gemaakt:

Aan de suspensie werd in een 1 liter bekerglas zoveel vast CaCl_2 toegevoegd, tot deze 0,1 N in CaCl_2 was (14,7 gr/1).

Na een uur bleek de suspensie al uitgevlokt te zijn. Ca 16 uur later werd de heldere vloeistof, die boven de uitgevlokte $< 2\mu$ fractie stond, afgezogen en bewaard in plastic flessen. De resterende uitgevlokte klei werd drie minuten, bij ± 4000 toeren gecentrifugeerd.

Bij monsters 1, 2, 3, was sprake van een zwartige suspensie, bij monsters 4, 5, 6 van een bruingroenige. De na uitcentrifugeren heldere vloeistof werd afgezogen. Weer werd 0,1 N CaCl_2 oplossing toegevoegd aan de rest dan werd opgepiept en gedurende een uur weggezet.

Daarna werd weer gecentrifugeerd, heldere vloeistof afgegoten, gedistilleerd water toegevoegd, goed geroerd, en gecentrifugeerd. Dit werd herhaald tot peptisatie optrad; dan nog enkele druppels 0,1 N CaCl_2 toegevoegd, geroerd en gecentrifugeerd. Indien dan nog peptisatie optrad, werden nogmaals enkele druppels toegevoegd, geroerd en gecentrifugeerd, enz.

Bovenstaande heldere vloeistof werd afgegoten, de rest met gedistilleerd water opgepiept en in een maatkolf van 50 ml gespoeld.

We bepaalden de hoeveelheid uitgangsmateriaal door het drooggewicht de fractie $< 2\mu$ te meten. Dit gebeurde door uit de maatkolven 5 ml suspensie te pipetteren, te drogen en te wegen (Tabel II). Het percentage organische stof werd bepaald met de Coleman C-analysator.

TABEL II

Monster nummer	gr. ingewogen klei (totaal)	gr. $< 2\mu$ drooggewicht	gr. $> 2\mu$ drooggewicht	% $< 2\mu$ tov totaal nate klei	% org. stof na ontkalken
1	3,0	0,336	1,592	11,2	
2	3,5	0,223	2,529	6,4	
3	3,1	0,196	2,074	6,3	2,0
4	3,0	0,189	2,170	6,3	1,8
5	3,1	0,147	2,285	4,7	
6	3,0	0,148	2,180	4,9	2,4
1*	10,0	1,160		11,6	

Voor meting van sedimentmonsters (in georiënteerde preparaten) op het röntgendiffractie apparaat is nodig ± 12 mg voor "keramiek" opname ± 12 mg voor "glaasjes". Uit de concentraties van de kleisuspensie in de maatkolven valt het hiervoor benodigde aantal ml's te berekenen.

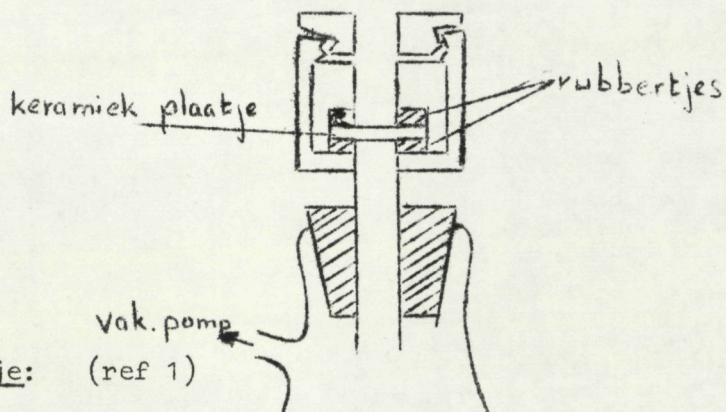
Na elke behandeling werd de klei weer in de maatkolven (50 ml) gedaan; hiervan werd telkens (= 10 %) 5 ml genomen om het drooggewicht, en hiermee het gewicht van de totale fractie, te bepalen. De behandeling werd met de restende 45 ml uitgevoerd (zie Tabel III).

TABEL III

	Monster 3 mg	Monster 4 mg	Monster 6 mg
A Begonnen met :	250,24	249,06	250,80
B = Ontkalkt; gewichtsverlies :	6,1	20,1	32,5
na ontkalken was er :	244,1	228,9	218,3
C - Ontijzeren, begonnen met :	219,7	206,0	196,5
na ontijzeren was er :	196,4	191,3	172,7
gewichtsverlies :	23,3	14,7	23,8
D = Na_2CO_3 behandeling, begonnen met :	176,8	172,2	155,4
na Na_2CO_3 was er :	178,9	153,4	153,9
gewichtsverlies :	-2,1	18,8	1,5
E = NaOH behandeling, begonnen met :	161,0	138,1	138,6
Na NaOH was er :	145,1	139,4	124,2
gewichtsverlies :	15,9	-1,3	14,4

IV. OPNAMETECHNIKENTotaalopname

Voor een totaalopname is ca 150 mg van de fractie $< 2\mu$ nodig. De fractie werd in een houdertje Philips rotating specimen $\varnothing 2$ cm, $d = 0,5$ min gebracht en aangedrukt. Het houdertje draaide tijdens de opname.



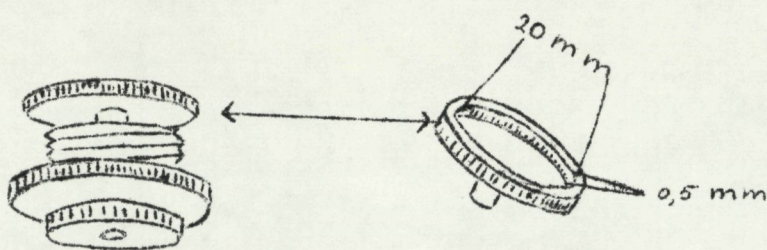
Keramiekplaatje: (ref 1)

Hiervoor is ca 12 mg nodig.

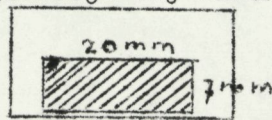
Het benodigde aantal ml's werd uit de maatkolf gepipeteerd.

Met druppelpipet werd de suspensie op het keramiekplaatje gebracht. Om een zo gelijk mogelijke verdeling over het plaatjesoppervlak te krijgen, werd er voor gezorgd dat er niet te veel suspensie tegelijkertijd op het plaatje kwam en dat het plaatje niet droogviel, vóórdat alle suspensie opgebracht was.

Met deze aldus vervaardigde keramiekplaatjes hebben we steeds dezelfde afmetingen van het oppervlak der preparaten. (7 × 20 mm)



Met het keramiekplaatje, gedroogd bij kamertemperatuur, werden de volgende opnames gemaakt:



1. Luchtdroog (1 atm.)
2. Bij verschillende drukken (17, 12, 8, en 0,3 cm Hg) om de zwellende kleimineralen beter te kunnen (determineren).
3. Bij verschillende temperaturen (350°C, 550°C, en enkele bij nog hogere temperaturen); de plaatjes werden een $\frac{1}{2}$ uur in de stoof gelegd bij de betreffende temperatuur.

Glasplaatje

Hiervoor is ook ca .12 mg nodig.

Het benodigde aantal mls werd uit de maatkolven gepipeteerd. Met een druppelpipet werd de suspensie geleidelijk op het glasplaatje gebracht, in een strookje van ca 7 × 20 mm, terwijl het glasplaatje ligt op een verwarmingsplaat bij 35°C.

1. Van het gedroogde glasplaatje werd eerst een totaalopname gemaakt, om een algemene indruk te krijgen.

2. Daarna werden enkele druppels glycerol aangebracht. Het plaatje werd ca 30 minuten in een stoof bij 80° C gezet. De "klei" moet verzadigd aan glycerol zijn.

De glycerol zorgt ervoor, dat de zwellende kleimineralen (o.a. Montmorilloniet) opzwellen, waardoor de specifieke afstand toeneemt en de diffractie hoek (in 2θ) afneemt, van ca 7° naar ca 6° .

V. BEHANDELINGEN

A. Zonder voorbehandeling

De fractie $< 2\mu$ werd hiervoor gebruikt, zie ook III:

Code van de plaatjes : 1A-6A.

" " sapjes : B1-B6.

B. Ontkalken (ref 2):

Methode: De suspensie (zie III) werd uit de maatkolf in een 100 ml plastic c.b. gebracht, een paar druppels 0,1 N Ca Cl_2 toegevoegd, gecentrifugeerd en afgezogen.

50 ml buffer pH 5,33 (Na Ac/HAc) werd toegevoegd; er werd goed geroerd en een uur gecentrifugeerd.

De heldere vloeistof werd afgezogen en bewaard, van de rest werd een Ca-klei gemaakt (zie III).

Waarnemingen: 5,6 waren groenig; 1, 2, 3 waren geelbruinig
4 ertussen in.

Uit de röntgendiffractieopnamen bleek, dat tussen 1, 2 en 3 geen onderscheid te maken was, evenals tussen 5 en 6. Daarom werden verder alleen metingen gedaan aan 3, 4 en 6 (de keramiek plaatjes, glaasjes en sapjes van 1, 2, en 5 zijn wel bewaard).

Code van de plaatjes : 1B-6B

" " sapjes : C1-C6.

C. Ontijzeren (ref 3):

Uit de 50 ml maatkolven werd alles in 100 ml centrifugebuizen gespoeld, gecentrifugeerd en afgegoten, en er een Na-klei van gemaakt (in verband met later toe te voege carbonaat). 0,3 M Na-citraat en 1 M NaHCO_3 oplossing werden toegevoegd en wel, per gram klei, 40 en 5 ml respectievelijk.

De centrifugebuizen werden in een waterbad verwarmd tot ca 75°C , vervolgens werd per gram klei 1 gr. vast $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ toegevoegd en het mengsel werd een minuut constant geroerd en gedurende 14 minuten zo nu en dan (plastic roerder).

Per gram klei werd daarna 20 ml verzadigde NaCl-opl. en 20 ml aceton toegevoegd om het uitvlokken te bevorderen.

De c.b.'s werden uit het waterbad gehaald en gecentrifugeerd (5 min. bij 2500 omw./min).

Waarnemingen : 1, 2, 3 donkergeel, 4, 5, 6 lichtgeel
(kleur vloeistof).

Er werd weer een Ca-klei van gemaakt (zie III), echter i.p.v. gedistilleerd water werd de eerste twee keer een NaCl-opl. gebruikt bij het spoelen (om peptisatie en CaCO_3 vorming te voorkomen).

Code van de plaatjes : 1c-6C.

" " sapjes : D1-D6.

D. Na_2CO_3 - behandeling (ref 4):

Uit de 50 ml maatkolven werd alles in 100 ml c.b.'s gespoeld, gecentrifugeerd en afgegoten en er een Na-klei van gemaakt (zie V. C). 50 ml 2% Na_2CO_3 . pH = 11,40 werd toegevoegd, geroerd en in een waterbad bij 80°C $1\frac{3}{4}$ uur laten staan.

Daarna werd gecentrifugeerd, afgegoten, het sap bewaard, en van de rest werd weer een Ca-klei gemaakt (zie V. C).

Waarnemingen : 1, 2, en 3 peptiseren eerder dan 4, 5 en 6.

Code van de plaatjes : 1D-6D
 " " sapjes : E1-E6.

E. NaOH - behandeling (ref 5):

Na uitvlokken centrifugeren en afgieten, werd 50 ml 0,5 N NaOH toegevoegd en de buizen werden 6 minuten in een waterbad bij 75° C gezet. Daarna werd gecentrifugeerd, afgegoten en het sap bewaard. Er werd weer een Ca-klei van gemaakt (als bij V. C).

Waarnemingen : 1, 2, 3, en 4 peptiseren eerder dan 5 en 6.

Code van de plaatjes : 1E-6E.
 " " sapjes : F1-F6.

We hebben geen H₂O₂-behandeling toegepast (zoals normaal wordt genomen om de organische stof te verwijderen), omdat:

- 1°. Het percentage organische stof erg laag was (Tabel III) en dit niet storend zou werken op het röntgendiffractogram.
- 2°. We de kleimineralen zo weinig mogelijk bij behandelingen wilden verhitten i.v.m. mogelijke veranderingen van vooral de zwellende kleimineralen.
- 3°. De H₂O₂ door zijn oxiderend vermogen ook de kleimineralen zelf aantast.

VI. TOTAALOPNAME (zie IV. en fig. 2)

Bij de totaalopnames van monsters 3, 4 en 6 werd uitgegaan van dezelfde hoeveelheden fractie < 2 μ (ca 200 mg), dezelfde preparaat-houder (zie IV.), dezelfde versterkingsfactor (2.10², t=8), generator-stand (40 kV \times 30 mA), en spleetbreedtes (0,5-0,2-1) grafietmonochromator.

-Calciet: Een schatting van de hoeveelheden calciet in de monsters is te maken door de hoogte van de calcietpieken bij $34,3^{\circ}$ te meten, relatief t.o.v. de kwarts (Q) piek bij $31,1^{\circ}$. De Q-pieken bij 3,4 en 6 zijn ongeveer even hoog; bij kwarts en calciet treden geen oriënterings- en korrelgrootte-effecten op, die belangrijke verschillen zouden kunnen veroorzaken onafhankelijk van de kwantiteit.

Er blijkt dat de calciethoeveelheden van 4 en 6 ongeveer gelijk zijn, terwijl de hoeveelheid calciet van 3 slechts de helft hiervan is.

A. Kleinmineralen relatief t.o.v. kwarts

We vergelijken de piek bij $23,2^{\circ}$ (kleimineralen) met die bij $24,3^{\circ}$ (kwarts).

Er kunnen geen exacte waarden gegeven worden door het oriënteringseffect, dat bij kleimineralen een rol speelt. Gezien de kleine verscheidenheid in gebied, zal dit echter niet groot zijn.

Nr.	(kleimineralen/Q) \times 100
3	45
4	60
6	56

B. Amorfe stoffen

Amorfe stoffen kunnen een geheel verschillende oorsprong hebben zoals vulkanisme, verwerking en organische (diatomeën). Ze bestaan voornamelijk uit SiO_2 , Al, Si-oxides en "amorfe" kleimineralen.

In het gebied van 20° - 40° zit een "heuvel" onder de pieken, met bij 25° - 22° een gesuperponeerd heuvelkje, welke veroorzaakt worden door amorfe en misschien organische stoffen.

Door nu de heuvelhoogtes te meten krijgen we een indruk van de hoeveelheden amorfe stof.

Vergelijken we de totaalopnames vóór de behandelingen met die na

alle behandelingen, dan blijkt de heuvel bij $25^{\circ} - 22^{\circ}$ in 2θ bijna geheel verdwenen te zijn.

Heuvelhoogte relatief t.o.v. de kwartspiek bij $31,1^{\circ}$ in 2θ

Nr.	(heuvelhoogte/Q) \times 100 %
3	11,3 %
4	13,5 %
6	16,1 %

Er zit in deze metingen een vrij grote fout, daar het erg moeilijk is een heuvelhoogte te bepalen.

Vergelijken we bovenstaande Tabel met de percentages verdwenen stof 3, 4 en 6, zijnde resp. 20%, 23% en 32% (zie Tabel VI), dan blijken deze redelijk goed in overeenstemming te zijn. De bij de behandelingen afgebroken stof, zal dus voornamelijk uit amorfe stof bestaan.

C. Chloriet/kaolinit

We bekijken ook nog de chloriet/kaolinitpiek ($14,5^{\circ}$) relatieve t.o.v. de kwartspiek bij $31,1^{\circ}$:

Nr.	(chloriet, kaolinit/Q) \times 100 %
3	73 %
4	67 %
6	63 %

Zie ook onder VII. A.

VII. KERAMIEKSTEENTJES

A). Luchtdroog (rel. vochtigheid ca 70 %)

Door de piekhoogtes van ca 7° tot ca 14° te sommeren, kunnen we de relatieve percentages van Montmorilloniet, Illiet en Kaolinit/Chloriet berekenen. We mogen niet aannemen dat de piekhoogte evenredig is met de hoeveelheid van het betreffende kleimineraal, (zie Tabel IV en (Fig. 12 en 13)).

TABEL IV

Relatieve piekhoogte percentages: M = Montmorilloniet, I = Illiet, K = Kaoliniet en Chl = Chloriet. De beide laatste kolommen werden m.b.v. de verhouding K/K+Chl (uit de totaalopname met de glasplaatjes), en de verhouding K/Chl (steentjes) berekend.

Monster nummer	M (7°)	I (10°)	K/Chl (14°)	K/K+Chl (29,05° 29,30°)	K	Chl
3A	24,0	31,3	44,8	64	28,7	16,1
4B	26,9	30,7	42,4	64	27,1	15,3
6A	35,1	32,7	32,2	61	19,6	12,6
3B	25,4	29,3	45,4	67	30,4	15,0
4B	26,2	29,2	44,6	67	29,9	14,7
6B	35,6	29,3	34,0	62	21,1	13,0
3C	27,3	27,3	45,4	67	30,4	15,0
4C	30,0	29,2	40,9	66	27,0	13,9
6C	36,9	29,9	33,2	65	21,6	11,6
3D	27,4	25,1	47,5	66	31,4	16,2
4D	32,1	27,5	40,4	66	26,7	13,7
6D	33,8	30,4	35,8	64	22,9	12,9
3E	27,3	27,3	45,5	69	31,4	14,1
4E	29,5	27,3	43,2	69	29,8	13,4
6E	27,9	32,9	39,3	64	25,2	14,1

Bij de behandelingen B, en C wordt de Montmorilloniet steeds beter gericht, hetgeen in een hogere en ~~smallere~~ kleinere piek resulteert; d.w.z. percentage Montmorilloniet neemt toe. (zie Fig. 13 en VII C). Bij D, en E gaan de Chloriet en de Montmorilloniet langzaam kapot, hierdoor neemt de Illiet relatief toe.

De relatieve percentages Montmorilloniet liggen bij monster 6 hoger dan bij 3 en 4 (behalve bij E), terwijl de relatieve percentages Kaoliniet/Chloriet juist een stuk lager liggen. (zie blz. 12, totaalopn.

Chl/K en Fig. 12). Het relatieve percentage Illiet is voor de drie monsters ongeveer gelijk. Vergelijken we de figuren van 14, 15 en 17 (fig. 13) dan lijkt er sprake te zijn van een geleidelijke overgang.

monster 3 : $K > I \approx M$
 monster 4 : $K \approx I \approx M$
 monster 6 : $K < I < M$

B). Vacuum

Door vacuum te zuigen verdwijnt een deel van het water uit de tussenlagen van de zwellende kleimineralen. Hierdoor wordt de specifieke laagafstand kleiner en er komt een reflectie bij hogere hoek. Kleimineralen met een grote cec (kationen uitwisselingscapaciteit) geven bij verlaagde druk een relatief sterkere verkleining van de specifieke laagafstand.

De zwellende kleimineralen blijken van ca 7° naar ca 9° te verschuiven (zie ook fig. 3). Kwalitatief valt wel in te zien, dat 3, 4, en 6 niet hetzelfde gedrag vertonen bij verlaagde druk; maar kwantitatief is hier moeilijk iets over te zeggen door de gecompliceerdheid van de opnames. Effecten als oriëntatie, kristallisatie, korrelgrootte e.d. kunnen belangrijke verschillen veroorzaken.

Bij een druk van 12 cm Hg blijken de verschillen tussen 3, 4, en 6 het best waar te nemen.

C). De invloed van de behandelingen op het röntgendiffractogram (zie fig. 3 en 4).

Bij behandeling B zullen kalkcoatings oplossen en de kleimineralen zullen zich makkelijker kunnen richten.

Bij behandeling C treedt een versterking van dit effect op, door het oplossen van ijzercoatings en waarschijnlijk ook nog amorfe stof. Bovendien wordt de "interlayer" schoner, hetgeen leidt tot uniformere

laagafstanden.

Behandeling B, maar vooral behandeling C blijken dan ook scherpere pieken een duidelijker verschil tussen de drie monsters te geven. Om het verschil zo goed mogelijk te zien, lijkt behandeling C en $p = 12$ cm het meest geschikt te zijn.

Behandeling D en E leiden wel tot "schonere" preparaten, echter, zij tasten de kleimineralen zelf ook in toenemende mate aan (vergelijk bijvoorbeeld de fig. 4, en zie blz. 14, en ook onder "sapjes").

Beschrijven van de verschillen tussen 3, 4, en 6 bij de afzonderlijke behandelingen (zie fig. 5), tonen dat monster 6 duidelijk meer Montmorilloniet bevat dan 3 en 4.

D). Verhoogde temperatuur

Door de temperatuur te verhogen, zal eerst geleidelijk het water uit de tussenlagen verdwijnen; dit is zowel interlayer als ook hydroxyl water, met als gevolg een kleinere laagdikte en een grotere 2θ .

N.b. dit is irreversibel want ook het hydroxyl water gaat eruit! Daarna zullen er kleimineralen kapot gaan, b.v. de Chl/M piek bij ca $7,5^\circ$ verdwijnt na 750° C (zie fig. 8). Verder verschuift een deel van de M bij 350° C naar $\pm 7^\circ - 10^\circ$, K gaat kapot bij 550° C.

Bij 350° C en bij behandeling B en C blijken de verschillen tussen 3, 4 en 6 het best zichtbaar te zijn (zie fig. 6 en 7).

De Chl/M piek bij ca $7,5^\circ$ is bij 3 en 6 wat scherper en hoger dan bij 4. Combinatie van b en c leidt tot de veronderstelling dat behandelen tot en met behandeling C, $\frac{1}{2}$ uur bij 350° C en meten bij 12 cm Hg het best mogelijke onderscheid tussen 3, 4 en 6 zal geven.

TABEL V.

	(14°) ^{***} K/Chl	(14°) K/Chl-350°	(10°) I	(10°) Iber-350°	(10°) I _{exp} -350°	I _{exp} - Iber(350°)
3A	15,1	15,45	10,5	10,7	16,2	5,5
4A	15,9	13,5	11,5	9,8	15,45	5,7
6A	11,0	9,1	11,2	9,3	13,6	4,3
3B	16,1	14,3	10,4	9,2	13,55	4,3
4B	15,3	12,85	10,0	8,4	10,6	2,2
6B	8,6	8,45	7,4	7,3	11,25	4,0
3C	18,6	17,3	11,2	10,4	15,4	5,0
4C	15,0	13,5	10,7	9,6	15,6	6,0
6C	11,0	9,75	9,9	8,8	15,85	7,1
3D	16,3	18,0	8,6	9,5	17,0	7,5
4D	15,6	14,6	10,6	9,9	17,1	7,2
6D	12,6	11,85	10,7	10,1	17,4	7,3
3E	19,5	16,1	11,7	9,7	16,45	6,8
4E	17,4	15,6	11,0	9,9	17,75	7,9
6E	14,1	12,2	11,8	10,2	17,8	7,6

We nemen K/Chl dus als standaard :

$$Iber-350^{\circ} = \frac{K/Chl-350^{\circ}}{K/Chl} \times I$$

$K/Chl-350^{\circ}$ = de K/Chl-piek van het steentje dat een half uur bij $350^{\circ}C$ in de stoof gelegen heeft.

Uitgaande van de K/Chl-piek, (luchtdroog) de Illiet-piek en de K/Chl piek bij $350^{\circ}C$, kunnen we de Illiet piekhoogte bij $350^{\circ}C$ berekenen en vergelijken met de gemeten waarde hiervoor. (Tabel V.).

De experimentele waarden liggen steeds ca 35 % hoger dan de berekende. De K/Chl-waarden bij 350° zullen afgenomen zijn, en/of zwellende Illieten (normaal 7°) zullen bij verhitten naar 10° (in 2 θ) gegaan zijn.

Echter gehydrateerde, geblokkeerde halloysieten zullen bij verhitten van $13,7^{\circ}$ naar 14° gaan hetgeen een grotere $I_{ber-350^{\circ}}$ en dus een kleiner verschil $I_{exp} - I_{ber} - (350^{\circ})$ -zal geven.

Uit Tabel V blijkt de waarde van $I_{exp} - I_{ber} (350^{\circ})$ voor de B-serie laag uit te vallen.

Hiermee in overeenstemming is de vooral in de B-serie duidelijke $13,7^{\circ}$ -piek. (figuur 9).

Deze piek verdwijnt na het ontijzeren (d.i. o.a. verwarmen bij 80° C) en na de glycerol behandeling (d.i. ook verwarmen bij 80° C!).

VIII: GLASPLAATJES

A. Totaalopnames

Er treden veranderingen op bij dechlorietpieken van de verschillende monsters (zowel in piekhoogte als in plaats), die niet zonder meer te verklaren zijn.

Misschien geeft de kleischeiding, door afscheiding van chloriet en verder onderzoek hieraan, opheldering.

B. Glycerol

Na de totaalopnames werden de monsters met glycerol verzadigd (zie fig. 10 en 11). Doordat de glycerol tussen de lagen van de zwellende kleimineralen gaat zitten, verschuift de 2θ waarde hiervan naar ca 6° .

Met deze behandeling willen we meer informatie over de zwellende kleimineralen verkrijgen.

Bij alle figuren blijkt de $7,5^{\circ}$ piek (chloriet) aanwezig te zijn, bij de E-serie is deze echter het beste te zien, waarschijnlijk omdat hier al een deel van de Montmoriloniet kapot gegaan is en er relatief meer Chloriet is.

De plaats van de ca 6° piek is vaak moeilijk precies te bepalen;

er lijkt echter geen verschuiving door de behandelingen op te treden. Tussen de verschillende monsters bestaat ook weinig verschil in de plaats van de piek, 7 ligt iets lager dan 3 en x 4. Dit kan misschien verklaard worden door het hogere gehalte Montmorilloniet (zie ook blz. 14). De Chloriet piek ($7,5^{\circ}$) blijft op zijn plaats.

IX. SAPJES

Van de sapjes na elke behandeling werden de concentraties Fe, Al en Si - ionen (uitgedrukt als hun oxides) gemeten, de eerste twee met atoomabsorptie, de laatste met de chemische methode (ref. 9). Dit werd niet gedaan met de D-serie, welke met deze methode niet te meten bleek en die dan ook met atoomabsorptie bepaald werd.

Met behulp van deze concentraties kunnen we de hoeveelheid van deze stoffen op het uitgangsmateriaal berekenen.

De gevonden waarden staan in Tabel VI en zijn uitgewerkt in de figuren 14, 15 en 16.

Toelichting op Tabel aangaande "gecorrigeerd aanvangstotaal": Doordat er bij elke behandeling gewichtsverlies optreedt, door o.a. het oplossen van kalk, amorfe stoffen etc. en doordat er na elke behandeling Ca. 10 % stof gebruikt wordt voor een drooggewicht bepaling (zie blz. 6) moeten we de gevonden totaal gewichten gaan corrigeren; de methode waarop is het beste te illustreren aan een voorbeeld (monster 3).

Door behandeling C treedt een gewichtsverlies op van 2,4 %. Het aanvangstotaal bij behandeling D was (zie Tabel III) 219,7 mg; dit is t.o.v. het aanvangstotaal van C $100 - 2,4 = 97,6$ %; 100 % zou zijn: 225,2 mg, dit noemen we nu het "gecorrigeerd aanvangstotaal". Het gewichtsverlies door behandeling D is 23,3 mg, dit geeft een percentage totaalverlies van $23,3/225,2) \times 100$ % = 10,3 %.

TABEL VI

Monst. nr.	Aanv. tot. (gecorr.)	Verlies bij behandeling (mg)	SiO ₂ (µg)	Al ₂ O ₃ (µg)	Fe ₂ O ₃ (µg)	SiO ₂ (‰)	Al ₂ O ₃ (‰)	Fe ₂ O ₃ (‰)	totaal verlies (%)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ (‰)	Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ (‰)
C3	250,24±0,05	6,1±1,5	174±20	183±20	124±14	0,70±0,08	0,73±0,08	0,50±0,05	2,4±0,6	1,0±0,2	0,7 ±0,1
D3	225,2 ±0,1	23,3±1,5	2020±100	672±25	3910±22	9,0 ±0,4	2,98±0,09	17,4 ±0,1	10,3±0,6	3,0±0,3	5,8 ±0,3
E3	202,5 ±0,1	-2,1±1,5	1689±30	462±20	53±14	8,34±0,15	2,3 ±0,1	0,26±0,07	-1,0±0,8	3,6±0,3	0,11±0,04
F3	182,3 ±0,1	15,9±1,5	3220±100	810±20	141±14	18,4 ±0,5	4,6 ±0,1	0,80±0,07	8,7±0,8	4,0±0,4	0,17±0,03
									20,4%		
C4	249,06±0,05	20,1±1,5	147±20	233±20	147±14	0,59±0,08	0,93±0,08	0,59±0,07	8,1±0,6	0,6±0,2	0,6 ±0,2
D4	224,1 ±0,1	14,7±1,5	1820±100	722±25	4326±22	8,1 ±0,4	3,22±0,09	19,3 ±0,1	6,6±0,6	2,5±0,2	6,0 ±0,2
E4	201,9 ±0,1	18,8±1,5	1920±30	472±20	53±14	9,52±0,15	2,3 ±0,1	0,26±0,07	9,3±0,8	4,1±0,3	0,11±0,04
F4	181,7 ±0,1	-1,3±1,5	2360±100	553±20	104±14	13,1 ±0,5	3,1 ±0,1	0,60±0,08	-0,7±0,8	4,2±0,5	0,19±0,06
									23,3%		
C6	250,80±0,05	32,5±1,5	346±20	122±20	156±14	1,38±0,08	0,48±0,08	0,62±0,06	13,0±0,6	2,9±0,2	1,3 ±0,04
D6	225,9 ±0,1	23,8±1,5	2500±100	695±25	5420±22	11,1 ±0,4	3,08±0,09	24,0 ±0,1	10,5±0,6	3,6±0,5	7,8 ±0,3
E6	203,1 ±0,1	1,5±1,5	1760±30	429±20	89±14	8,64±0,15	2,1 ±0,1	0,44±0,07	0,7±0,8	4,1±0,3	0,21±0,05
F6	182,8 ±0,1	14,4±1,5	3000±100	602±20	208±14	17,5 ±0,5	3,5 ±0,1	1,22±0,09	7,9±0,8	5,0±0,5	0,34±0,08
									32,1%		

Bij de volgende stap E, is het aanvangstotaal 176,8 mg, dit is $100 - 2,4 - 10,3 = 87,3 \%$.

Hieruit volgt weer een gecorrigeerd aanvangstotaal van 202,5 mg. Etc. De figuren 14 en 15 later duidelijk zien, dat er bijna uitsluitend bij behandeling D, ijzer oplost, echter behalve ijzer komt er ook al tamelijk veel Si en Al (amorf) vrij (figuur 15).

Het lijkt erop dat behandeling D het materiaal even hard of zelfs harder aangrijpt dan E, zie b.v. de percentages Al₂O₃ (D, E).

Echter bij F lost duidelijk de meeste Si en Al (amorf en kleimineraal) op. Verder valt op dat de ijzer concentratie van monster 6 groter is dan die van 4, welke weer groter is dan die van monster 3 (figuur 15) terwijl de percentages Al en Si-oxiden (binnen de foutengrenzen) voor de drie monsters ongeveer gelijk zijn.

Combinatie van het % Fe₂O₃ bij de sapjes, de relatieve piekhoogte percentages van chloriet en gelet op de relatieve piekhoogte verhoudingen van de chloriet (ref. 11) geven aanleiding tot de veronderstelling dat het percentage Fe⁽⁺⁾ in de chlorieten toeneemt, gaande van monster 3, 4 en 6. Immers (BROWN) Fe-rijke chlorieten geven een relatieve zwakke piek bij 7° en 29,1° (001, 003, 005).

Kleischeiding en röntgen fluorescentie zonder hier zekerheid over kunnen geven.

Het gedrag van monster 4 is enigszins afwijkend; (zie figuur 15). Bij behandelingen C, D en F is % SiO₂ van monster 4 kleiner dan dat van 3 en 6, echter bij behandeling E, is 4 groter dan 3 en 6.

Kan dit toegeschreven worden aan een hogere concentratie diatomeeën-SiO₂? Dit is te controleren met de "Fluor-methode" welke diatomeeën-SiO₂-specifiek is. Tussen de percentages SiO₂ en Al₂O₃ lijkt een duidelijk verband te bestaan (figuur 14, Tabel VI) terwijl er geen enkele relatie van Fe₂O₃ met deze beide is (figuur 14, Tabel VI).

De resultaten van de "Fluor-methode") tonen aan dat er geen significante verschillen zijn, in % diatomeeën-SiO₂, tussen de monsters 3, 4 en 6.

Wel blijkt het % SiO₂, opgelost binnen één minuut ("colloïdaal"), van monster 4 hoger te zijn dan dat van 3 en 6.

A.d. figuur SiO₂/Al₂O₃ : De verhouding loopt duidelijk naar een maximum van ongeveer 4.

De maximale atoom verhouding van kleimineralen is 2 (voor 2:1 kleimineralen), d.w.z. - ($M_{\text{SiO}_2} = 64, M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102$)

$$\frac{2\text{SiO}_2}{1\text{Al}_2\text{O}_3} \times \frac{102}{64} = \text{gewichtsverhouding} = 3,2$$

Een mogelijke verklaring voor dit verschil zou kunnen zijn het niet-aanzuren van de sapjes vóór de atoomabsorptie-metingen. Na de sapjes alsnog aangezuurd te hebben, werden de waarden van Tabel VII verkregen.

TABEL VII

	ppm Al	ppm Al na aanz.	ppm Si	ppm Si na aanz.
D 13	2,9	3,0	23,2	25,4
D 14	3,2	3,0	22,1	24,0
E 13	1,4	1,6	7,7	14,3
F 13	4,1	4,5	27,0	37,0

Het aanzuren veroorzaakt dus wel een toename in de Al₂O₃-concentratie, echter en veel grotere in de SiO₂ concentratie, m.a.w. de verhouding SiO₂/Al₂O₃ wordt nog groter. De verhouding ligt bij amorfe stof blijkbaar hoger dan bij kleimineralen.

Vraag: waarom wijken de gemeten waarden voor Si af van die met de chemische methode ? vooral E 3 en F 3.

Grotere deeltjes in opl. reageren langzamer op de chemische methode.

AAS. neemt ze gewoon mee.

De monsters hebben enige tijd gestaan alvorens aangezuurd en met AAS gemeten te worden.

X. CONCLUSIES

De behandelingen voldoen goed om de kleimineralen schoon te maken, zonder deze zelf al te zeer aan te tasten. (zie b.v. Blz. 12).

Slechts behandeling F lijkt de M en de Chl enigszins op te lossen. (zie blz. 19-20, en figuren 12 en 13).

In eerste instantie is de methode ter onderscheiding van de zes monsterplaatsen niet verfijnd genoeg. Een verschil tussen 1, 2 en 3 was niet te constateren, evenmin als tussen 5 en 6.

Door te letten op de relatieve piekhoogte percentages van M en Chl kunnen we de drie monsterplaatsen onderscheiden :

(zie ook blz. 14 en figuur 13), monster 3 : $K > I \approx M$

monster 4 : $K \approx I \approx M$

monster 6 : $K < I < M$

Of, daar de percentages I ongeveer gelijk zijn voor de drie monsters :

monster 3 : $K > M$

monster 4 : $K \approx M$

monster 6 : $K < M$

In getalvorm kunnen we het beste de verhouding $M/K \times 100\%$ als indicatie nemen. (Tabel VIII, en figuur 17).

Kwalitatieve verschillen tussen de drie monsterplaatsen kunnen het best waargenomen worden na behandelingen B en C, en een half uur verwarmen bij 350°C .

Verder dient er gemeten te worden bij $p=12\text{ cm Hg}$ (blz. 13 en keramieksteentjes b, c, d).

TABEL VIII

$$\frac{M}{K} \times 100 \% =$$

Monster nummer		$\frac{M}{K} \times 100$
A	3	0,84
	4	0,99
	6	1,79
B	3	0,84
	4	0,88
	6	1,69
C	3	0,90
	4	1,11
	6	1,71
D	3	0,87
	4	1,20
	6	1,48
E	3	0,87
	4	0,99
	6	1,11

XI. VOORBEHANDELING BIJ DE KLEI SCHEIDING

De meest geschikte voorbehandelingen lijken (zie voorgaande) de behandelingen B en C te zijn.

Gezien de nogal sterke invloed van behandeling C op de kleimineralen, (zie onder sapjes, blz. 18) werd overgegaan op een wat mildere methode, namelijk behandeling C, bij kamertemperatuur en gedurende ± 16 uur.

De resultaten worden daardoor meer reproduceerbaar, terwijl de amorfe ijzercoatings meer specifiek opgelost worden. (ref. 12 en 13).

Voor de kleischeiding was het nodig dat de klei in suspensie bleef in een niet-waterig milieu en met de gebruikte oppervlakte-actieve stoffen (die bij standaard-kleimineralen het beste resultaat gaven).

We gebruikten voor de kleischeiding Noordzee monsters en een Amazone-monster. Al spoedig bleek dat het Amazone-monster beter voldeed dan de beide Noordzee monsters.

De laatsten vlokten steeds voortijdig uit in het niet-waterig milieu en met de gebruikte oppervlakte-actieve stoffen.

Een verschil tussen Noordzee- en Amazone-monsters is het percentage organische stof : voor de Noordzee monsters $\pm 2,3 \%$, voor het Amazone-monster $\pm < 0,2 \%$. De geijkte methode om de organische stof uit een monster te verwijderen, is behandeling met H_2O_2 , wat echter gebeurt bij hogere temperatuur. Omdat we niet willen verwarmen en ook liefst geen H_2O_2 gebruiken, gezien de nogal rigoreuze activiteit van deze stof met de kleimineralen (vooral M), hebben we naar een zachtere methode gezocht.

Na het uitproberen van verschillende organische oplosmiddelen bleek de combinatie CS_2 /ethanol het best te voldoen.

Uitgegaan werd van een Noordzee klei NZF ontkalkt, met een percentage C van 2,34 %. Hiervan werd 35 mg driemaal geëxtraheerd met een mengsel van 15 ml CS_2 en 15 ml ethanol. Het extraheren gebeurde door oppiepen van de klei met dit mengsel, naspoelen met 5 ml ethanol en enkele uren laten staan.

Na centrifugeren werd de vloeistof bewaard en gedroogd op een glasvezelfilter, hetzelfde werd gedaan met een blanco.

Van beide filters werd het aantal mg CO_2 bepaald met de Coleman C-analysator. Na correctie voor de blanco bedroeg het percentage C dat geëxtraheerd was voor monster NZF 2,37 %.

Na deze extractie bleek het Noordzee monster niet meer voortijdig uit te vlokken.

XII. REFERENTIES

1. Zeitschrift für pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, 109 band, Helft I H. Dümler und D. Schröder.
2. Concept 1975, Landbouwhogeschool, Wageningen.
3. MEHRA, O.P., & M.L. JACKSON. "Clays and Clayminerals" Proc. 7th conf. 1958.
4. HAWARD et al. 1962. Hawthorn, Clays and Clayminerals 20, 75 1972.
HAWARD & THEISE, 1962. Soil Science Soc. Proc. 1962. Vol. 26, blz. 335.
5. HASHIMOTO & M.L. JACKSON. Proc. 7th Conf. of Clays and Clayminerals, 1958.
7. Chemistry of the Soil, by F.E. BEAR blz. 107.
8. Clayminerals - a guide to their X-ray identification by DOROTHY CARROLL,
blz. 12.
9. A Practical Handbook of Seawater Analysis. STRICKLAND, J.D.H., & T.B. PARSONS, 1968. Bull. Fish. Res. Bd. Can. No 167 - 65-70.
10. Intern verslag NIOZ 1975-10, J.E. JAGER/J. v. Bennekom.
11. The X-ray identification and crystal structures of clayminerals,
G. BROWN, Mineralogical Society, London 1961, blz. 261
12. HOLMGREN, G.G.S., Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 31, 1967.
13. Intern rapport K.I.T. AO-68-B030, 1975, J.A. QUAK & C.M. MULLER.



Fig. 1

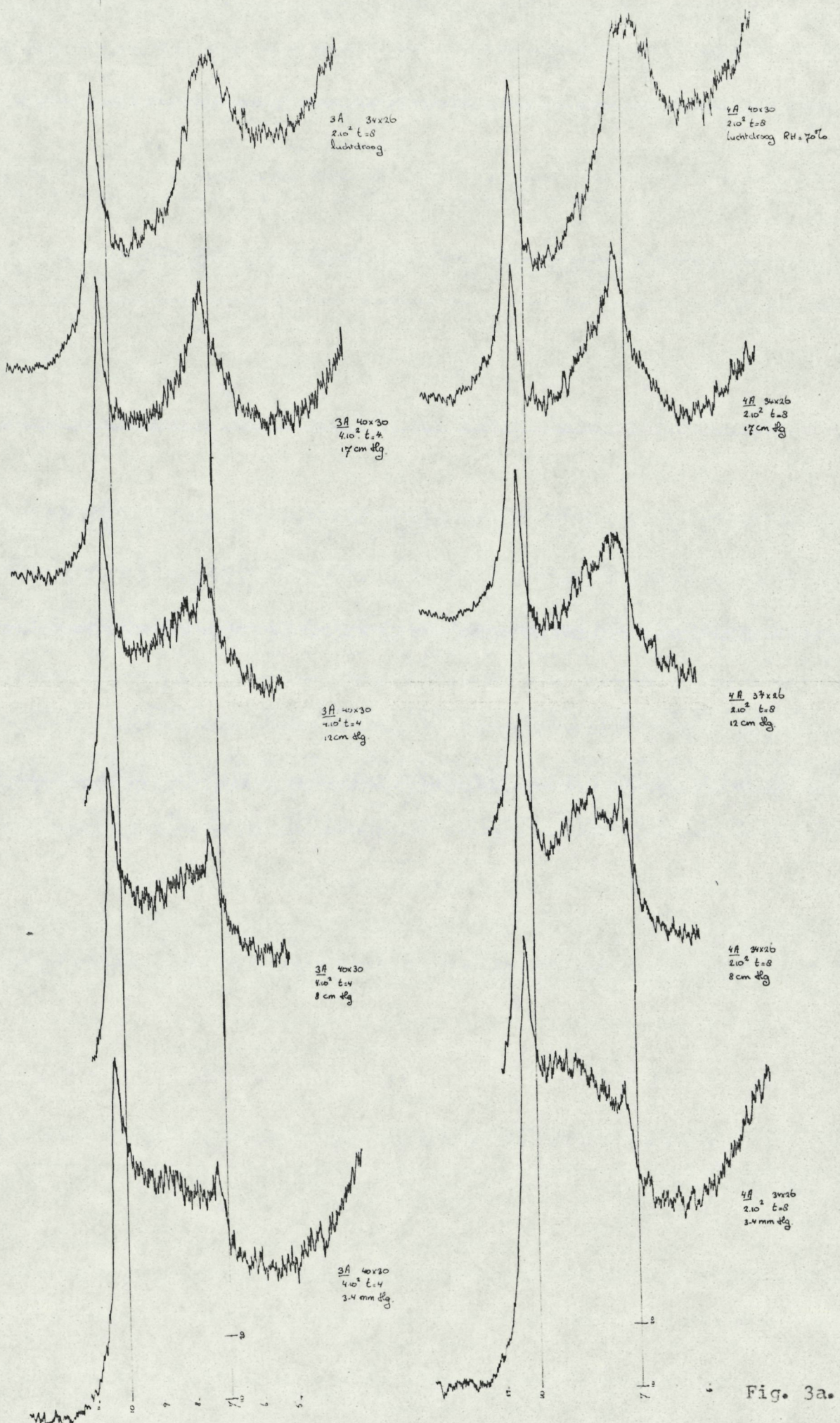


Fig. 3a.

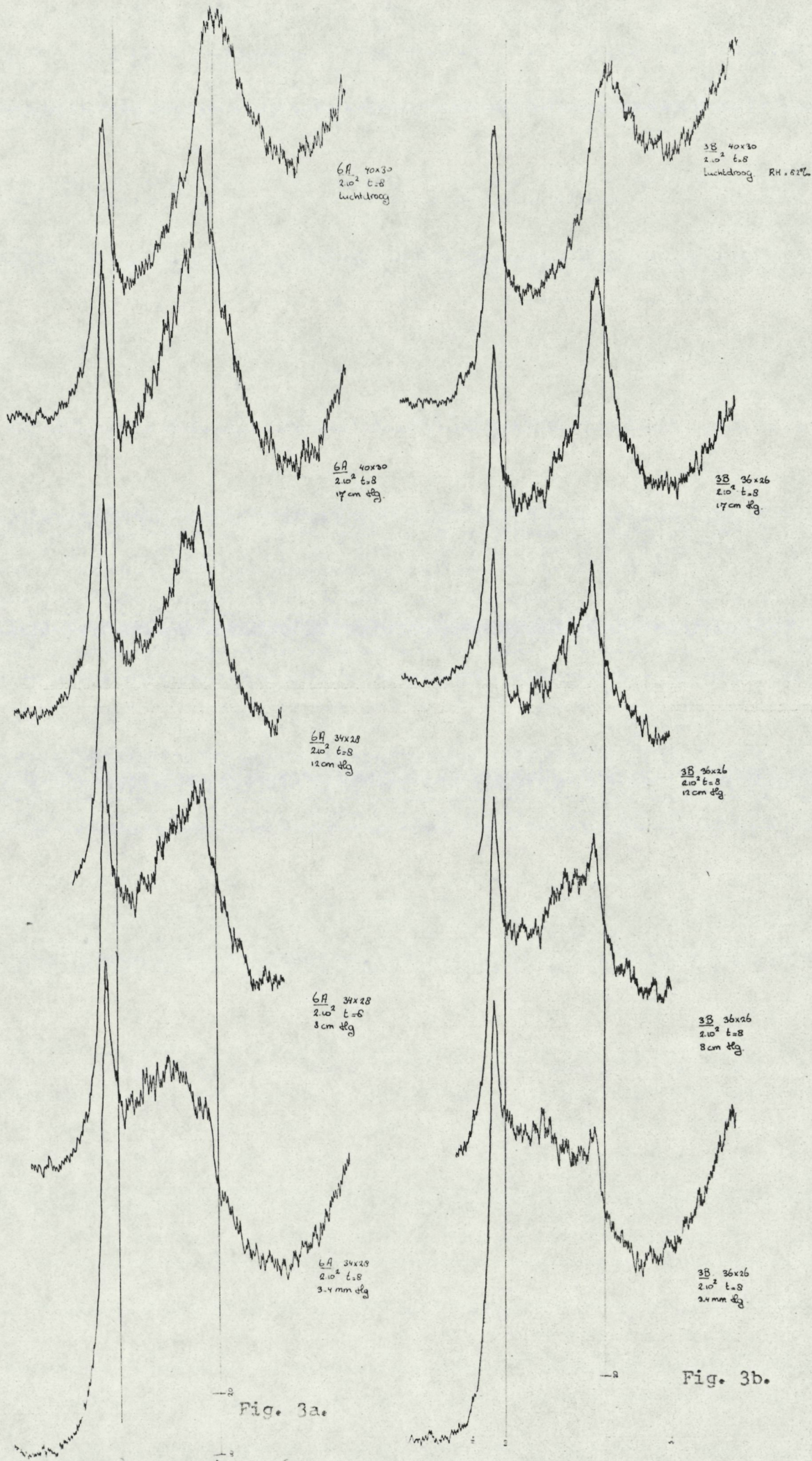


Fig. 3a.

Fig. 3b.

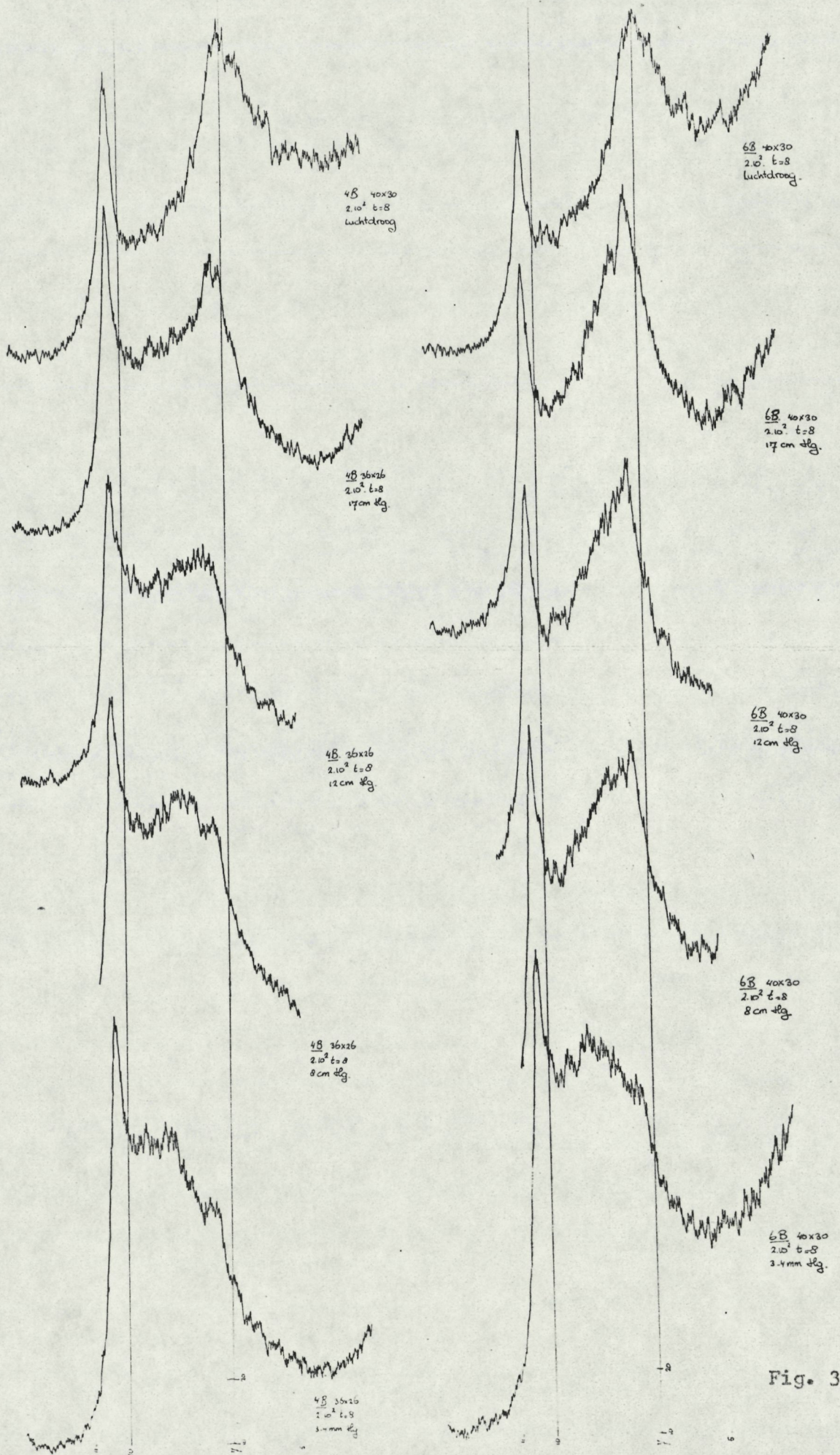


Fig. 3b

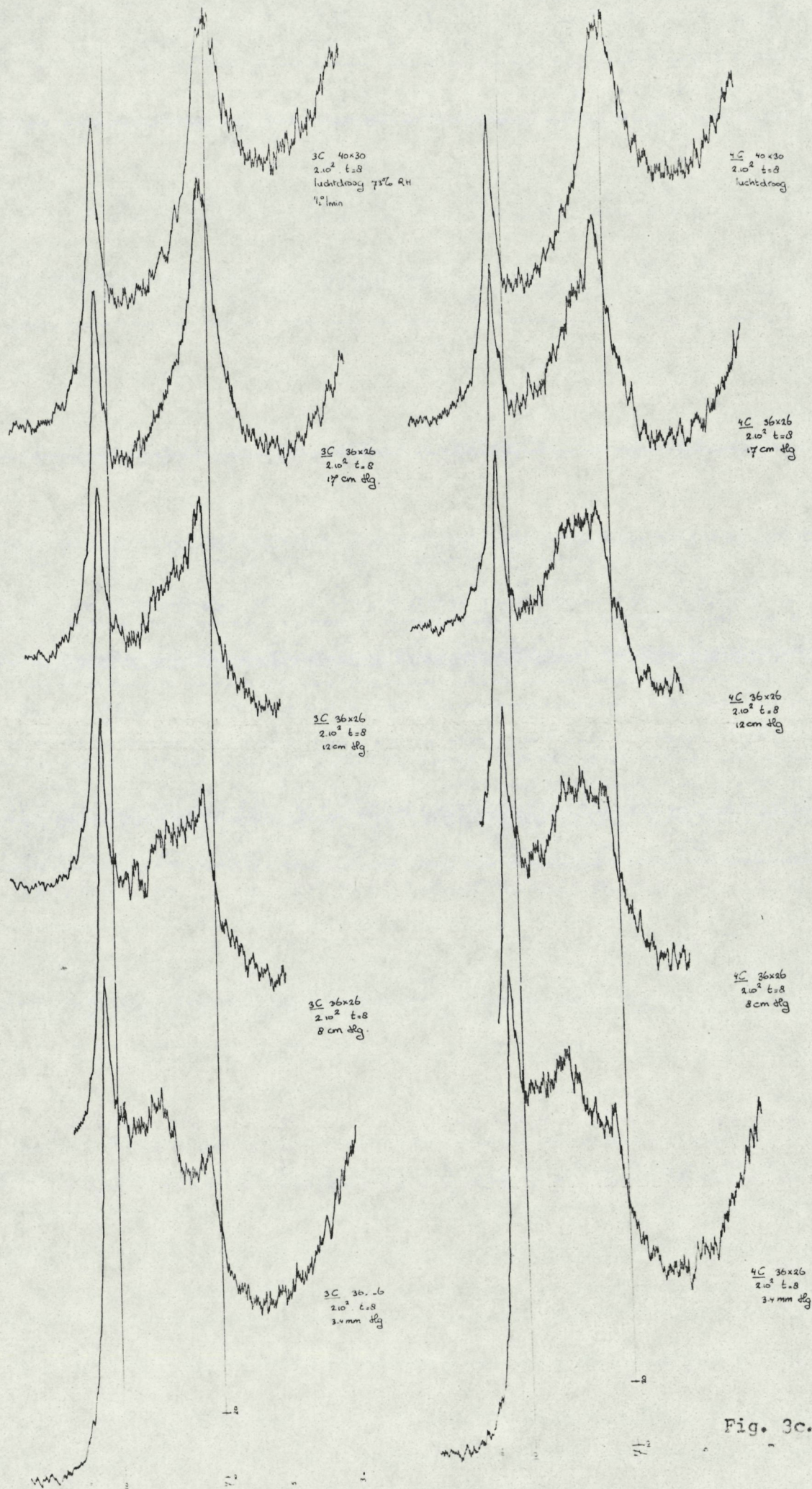


Fig. 3c.

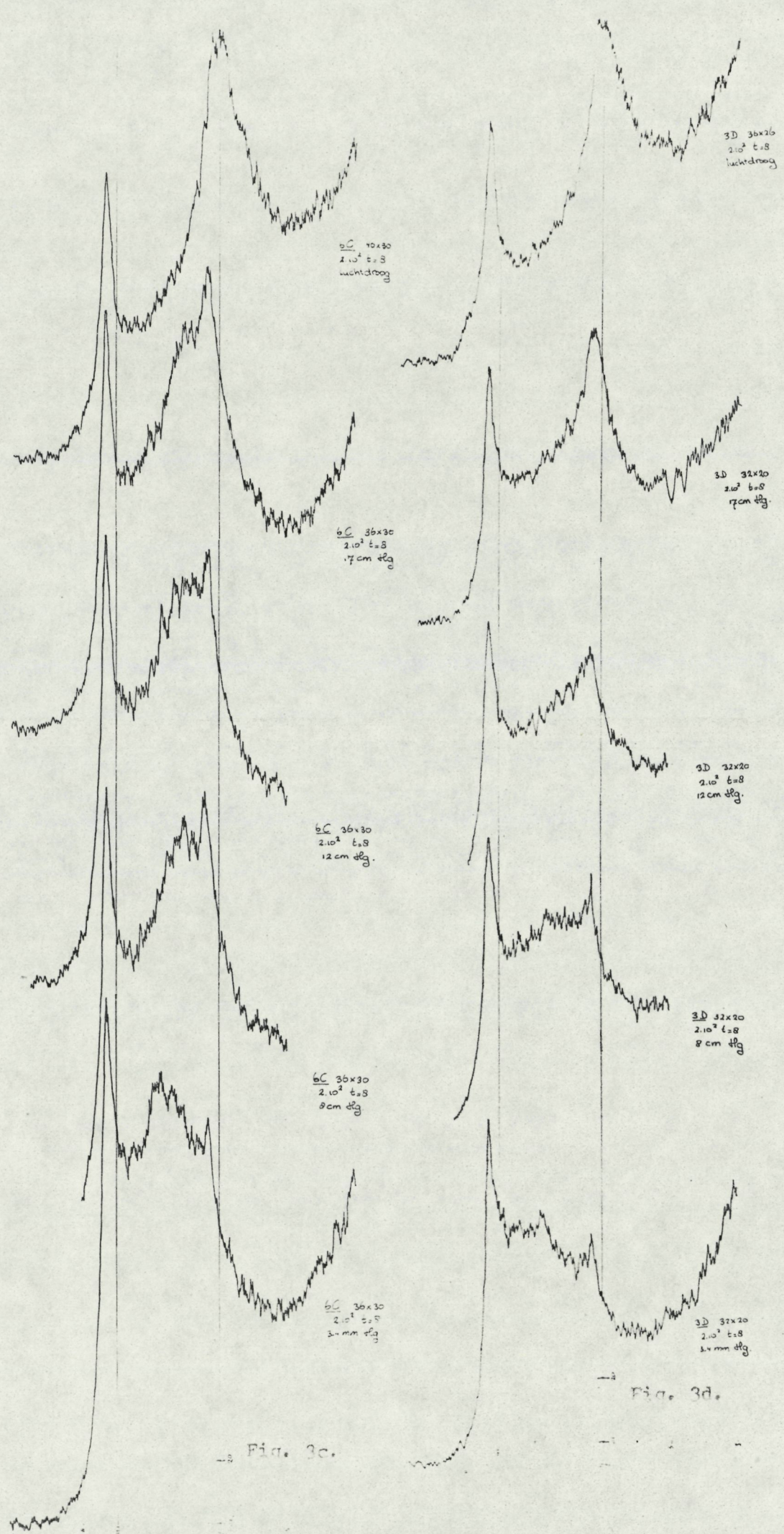


Fig. 3c.

Fig. 3d.

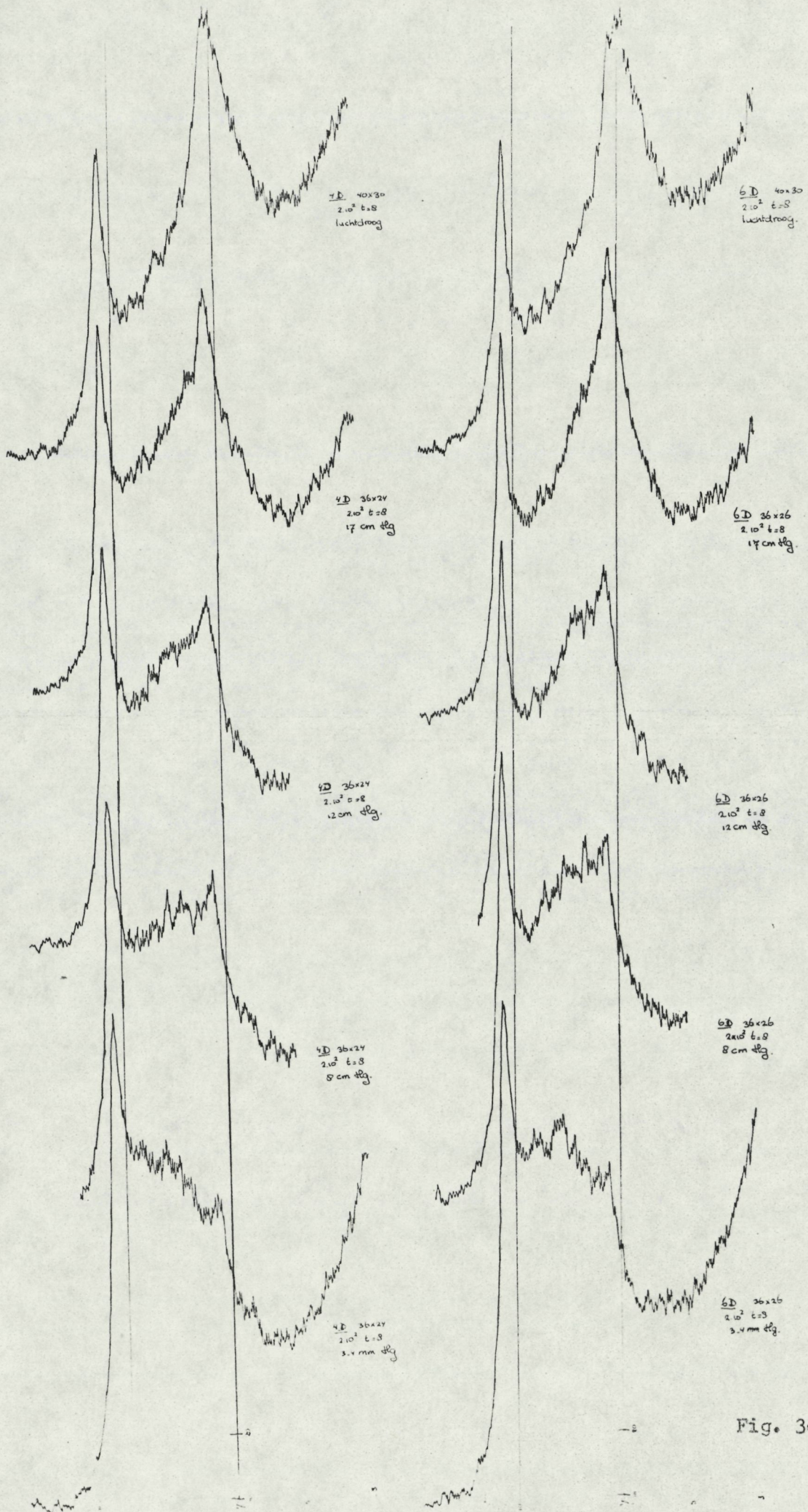


Fig. 3d.

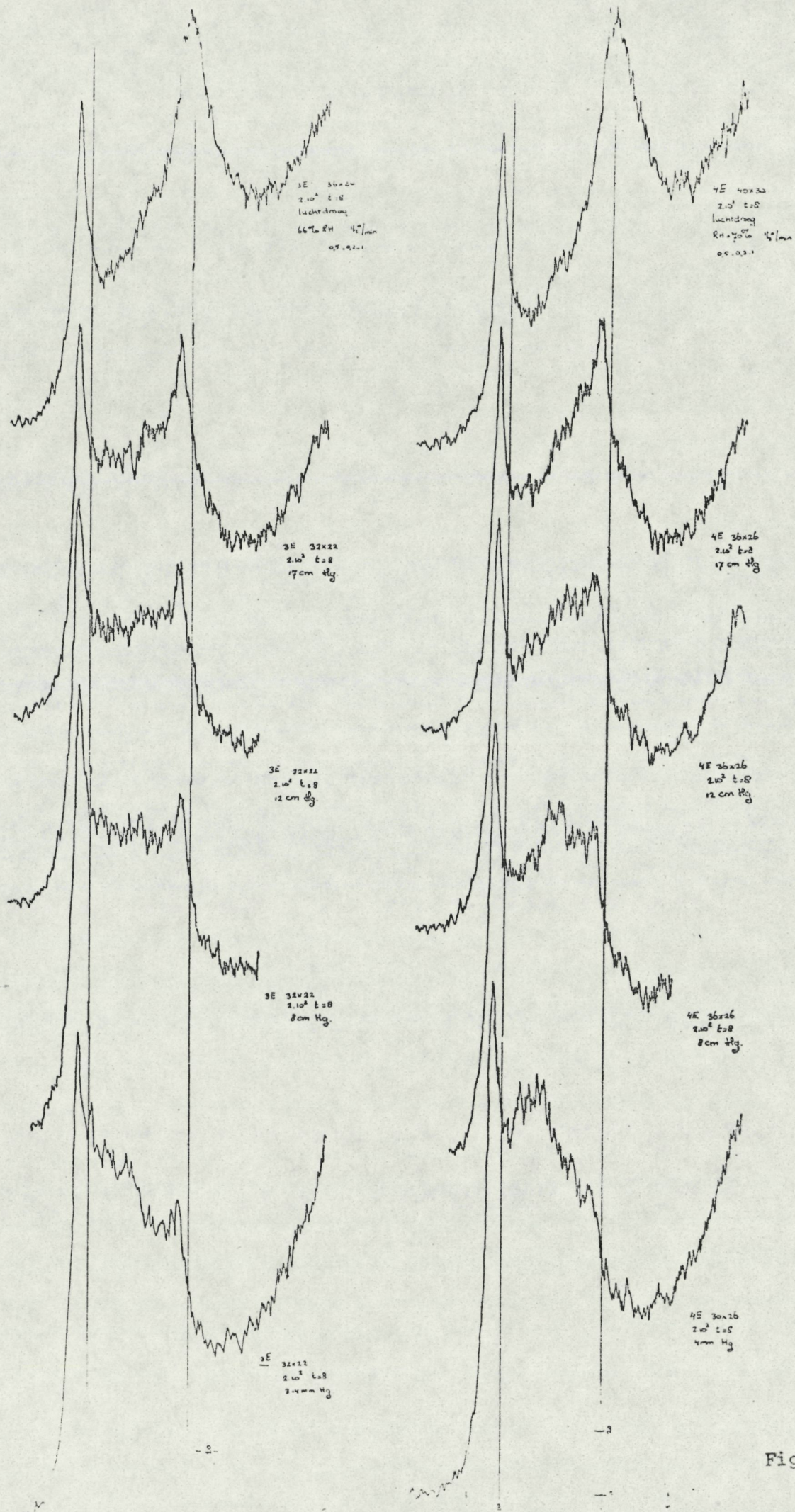
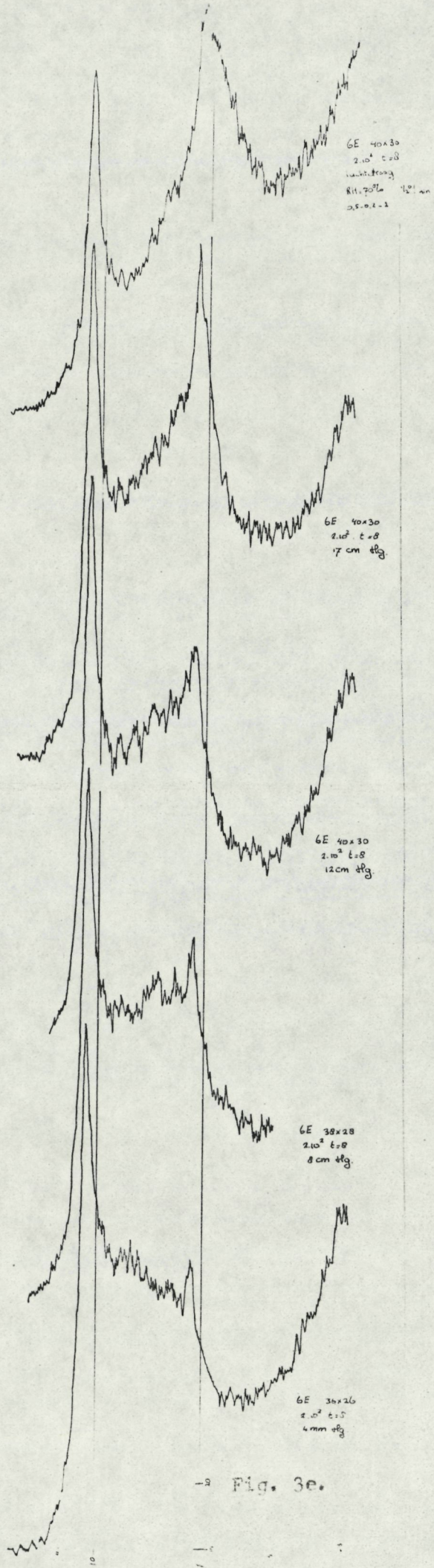


Fig. 3e



-2 Fig. 3e.

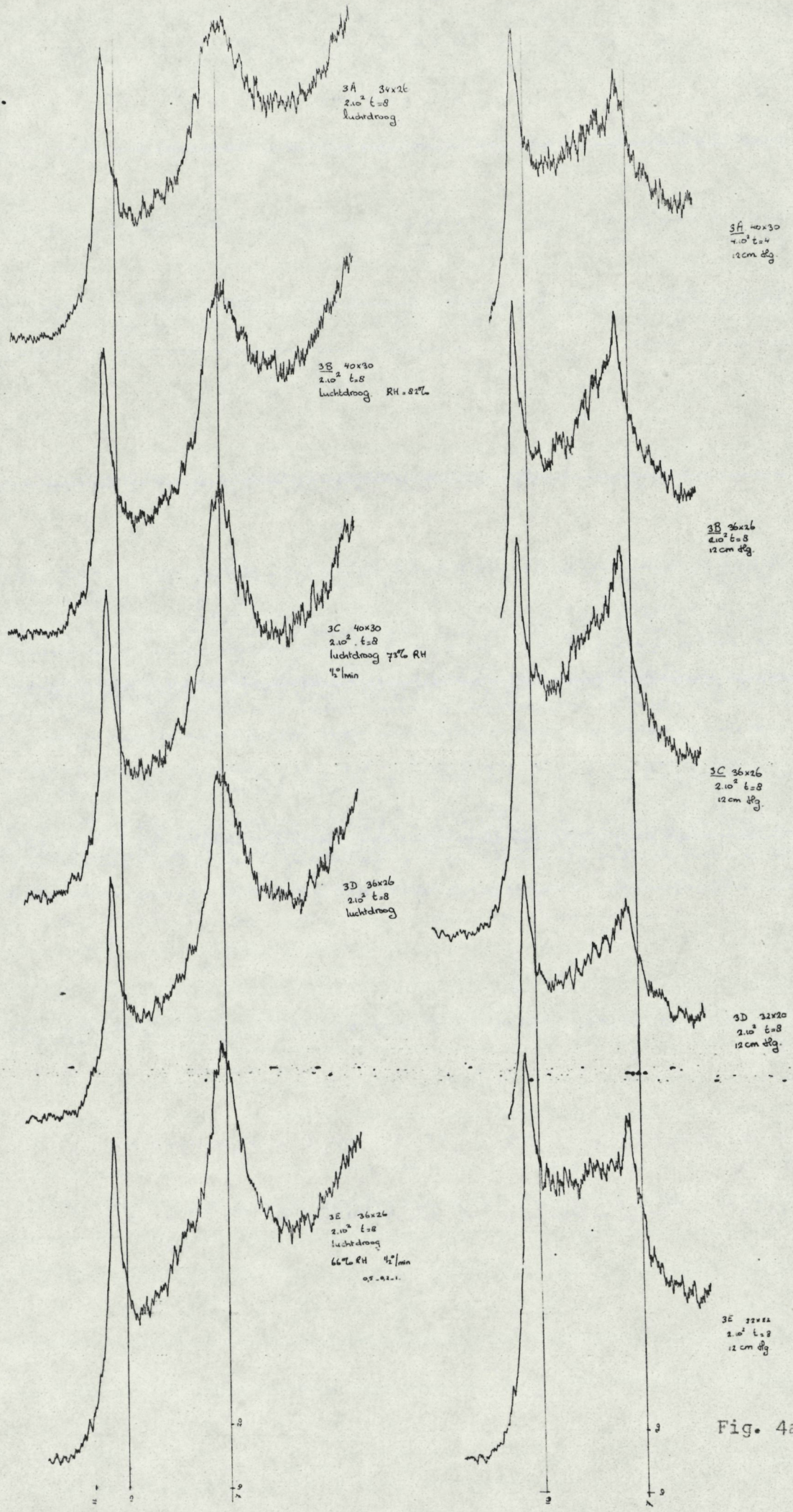


Fig. 4a.

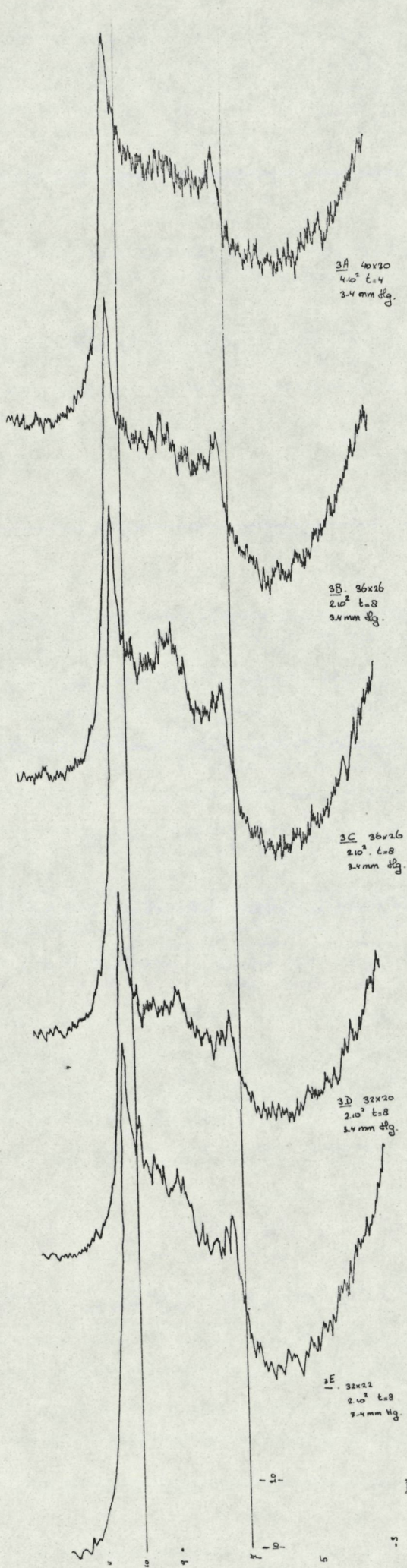


Fig. 4a.

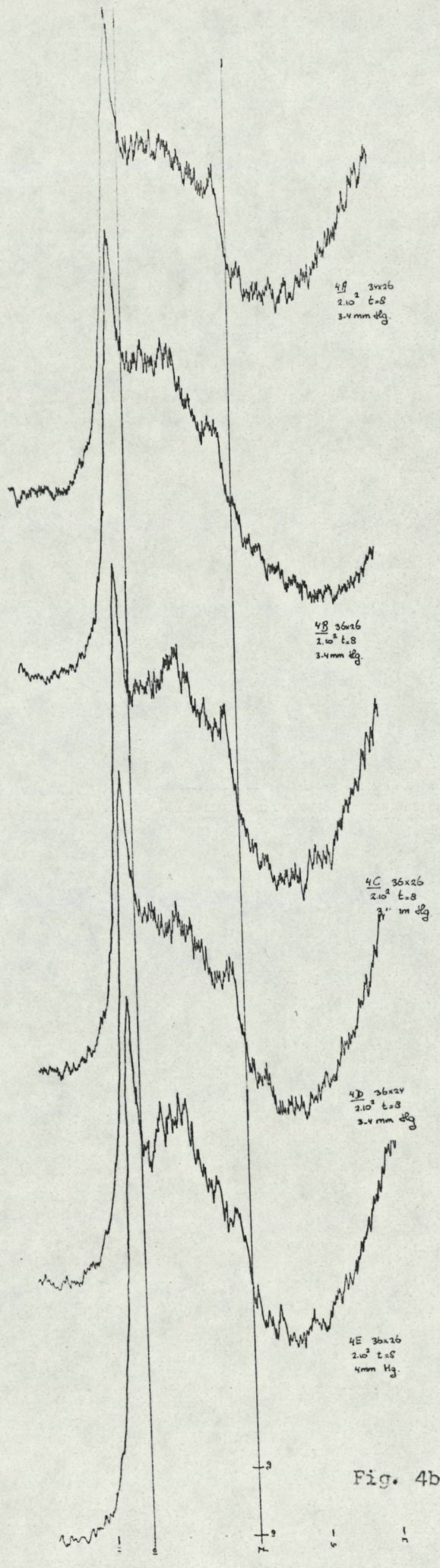


Fig. 4b.

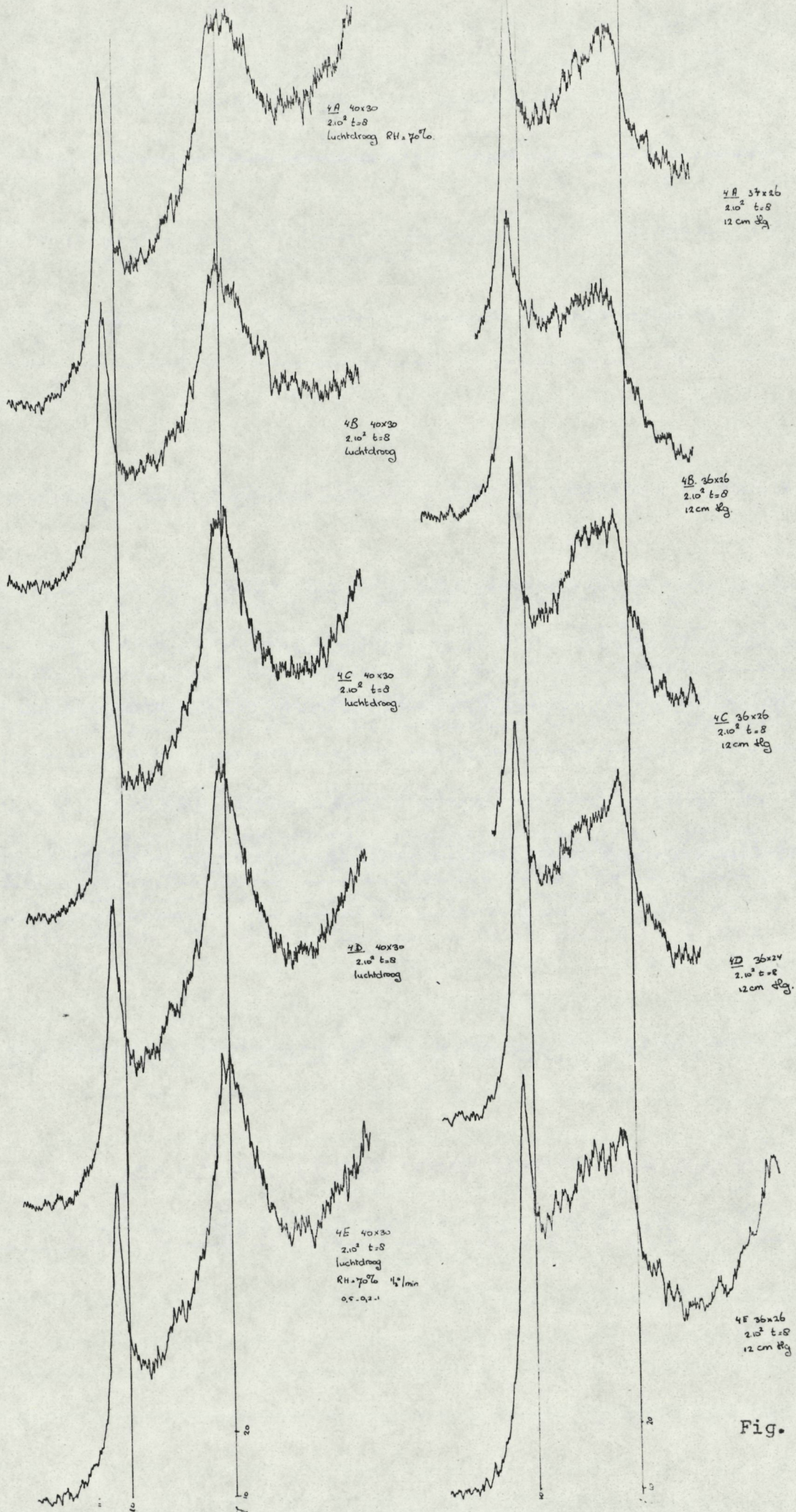


Fig. 4b.

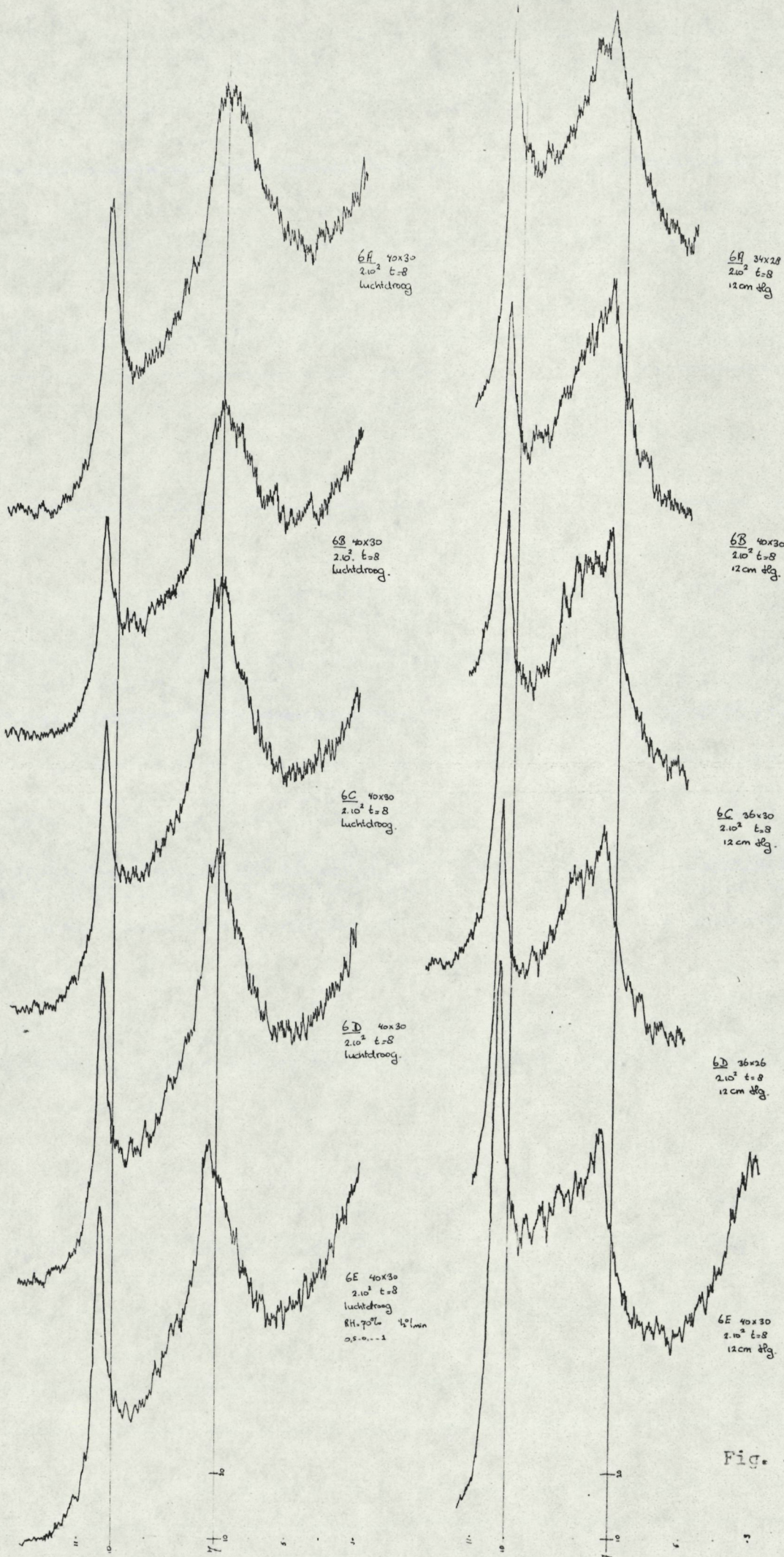


Fig. 4c.

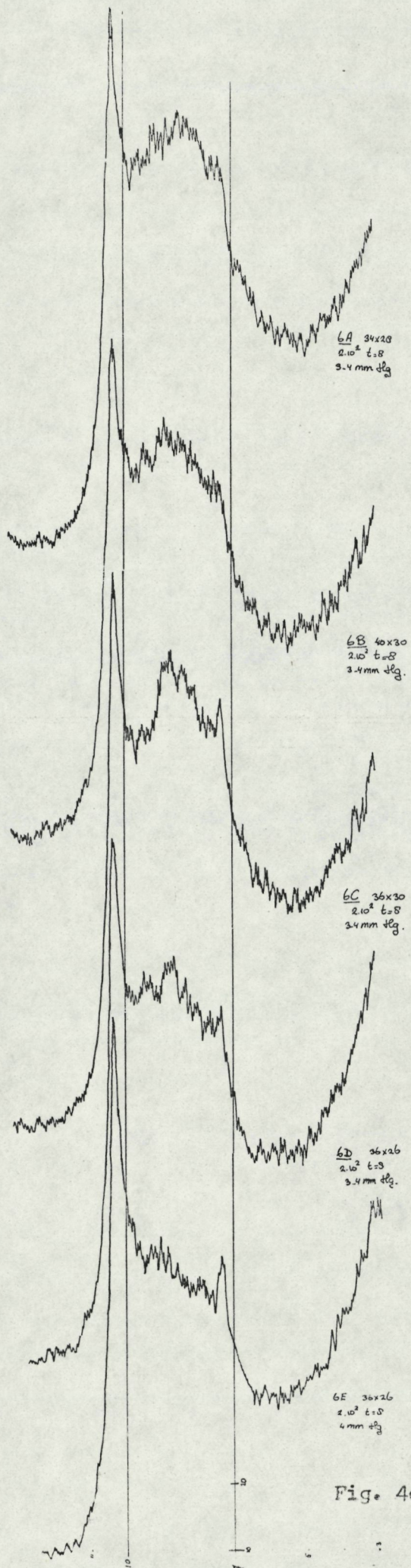


Fig. 4c.

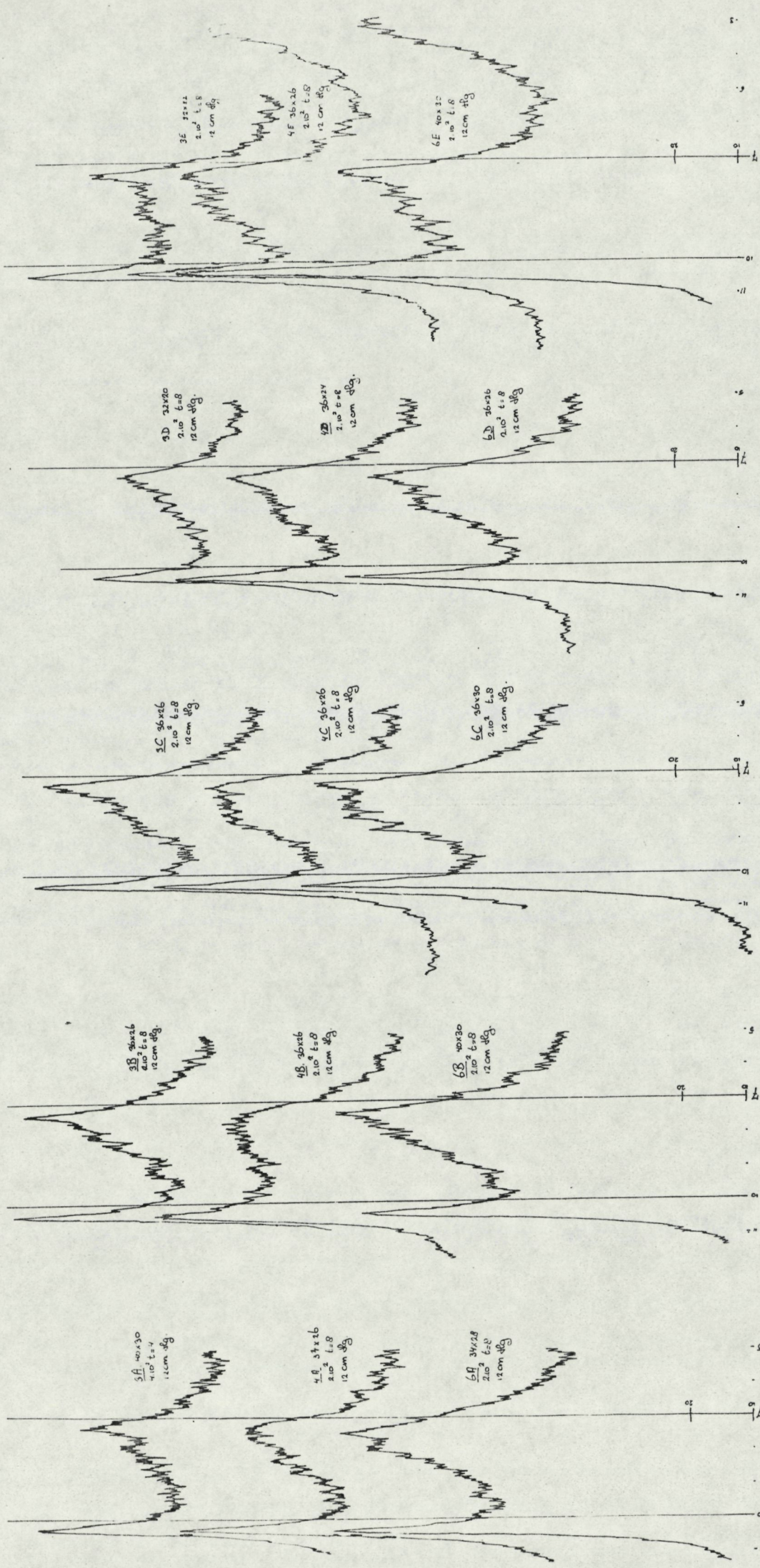


Fig. 5

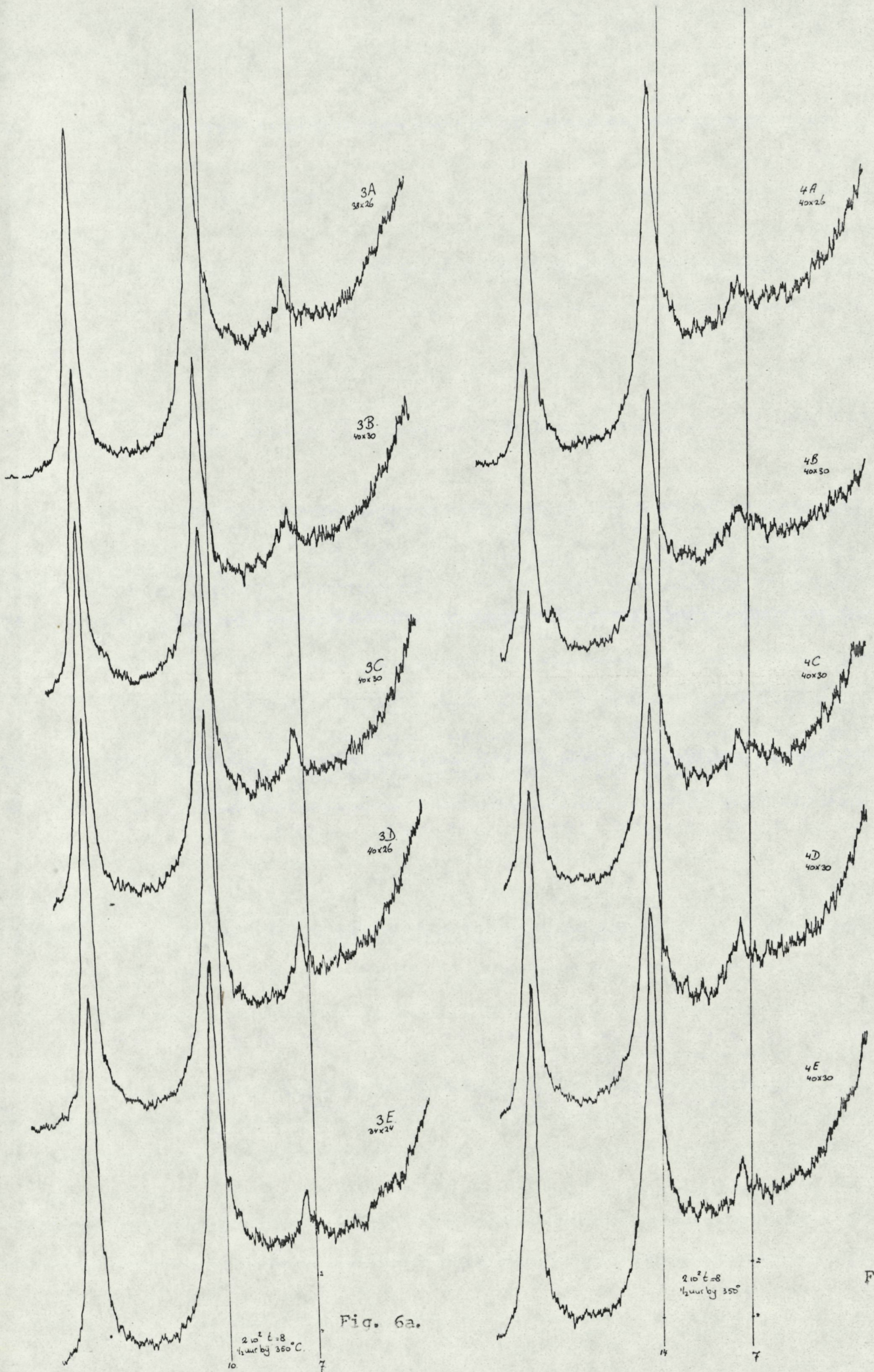
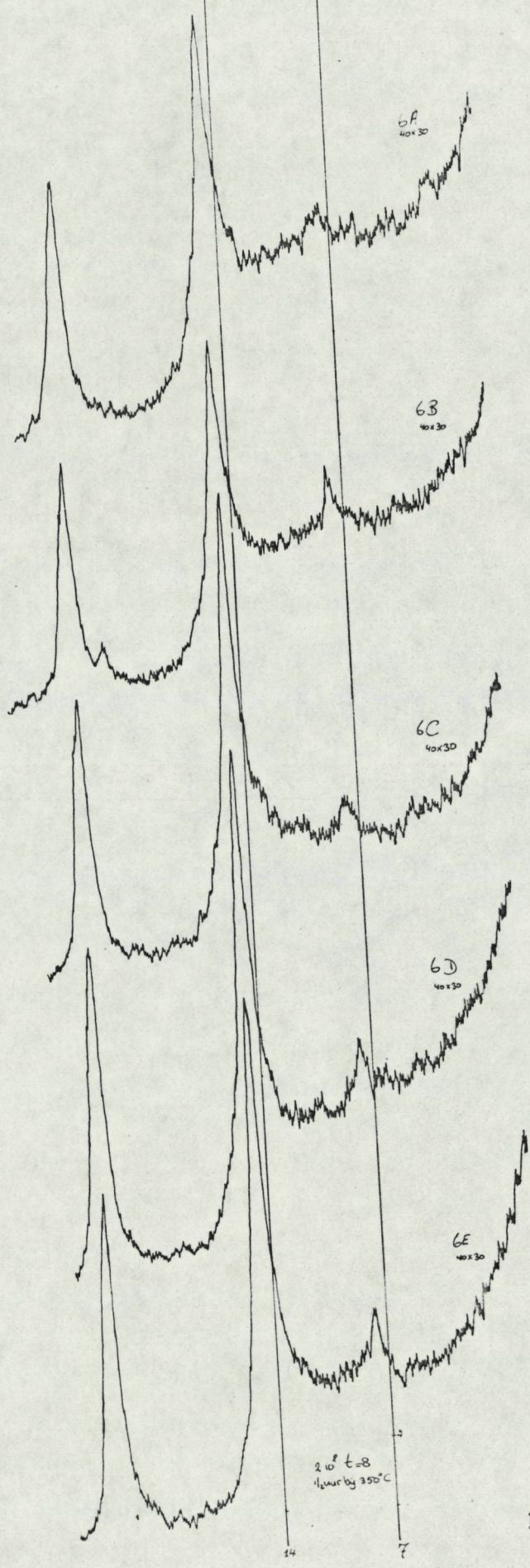


Fig. 6a.

Fig



2θ t=8
flour by 350°C

Fig. 6c.

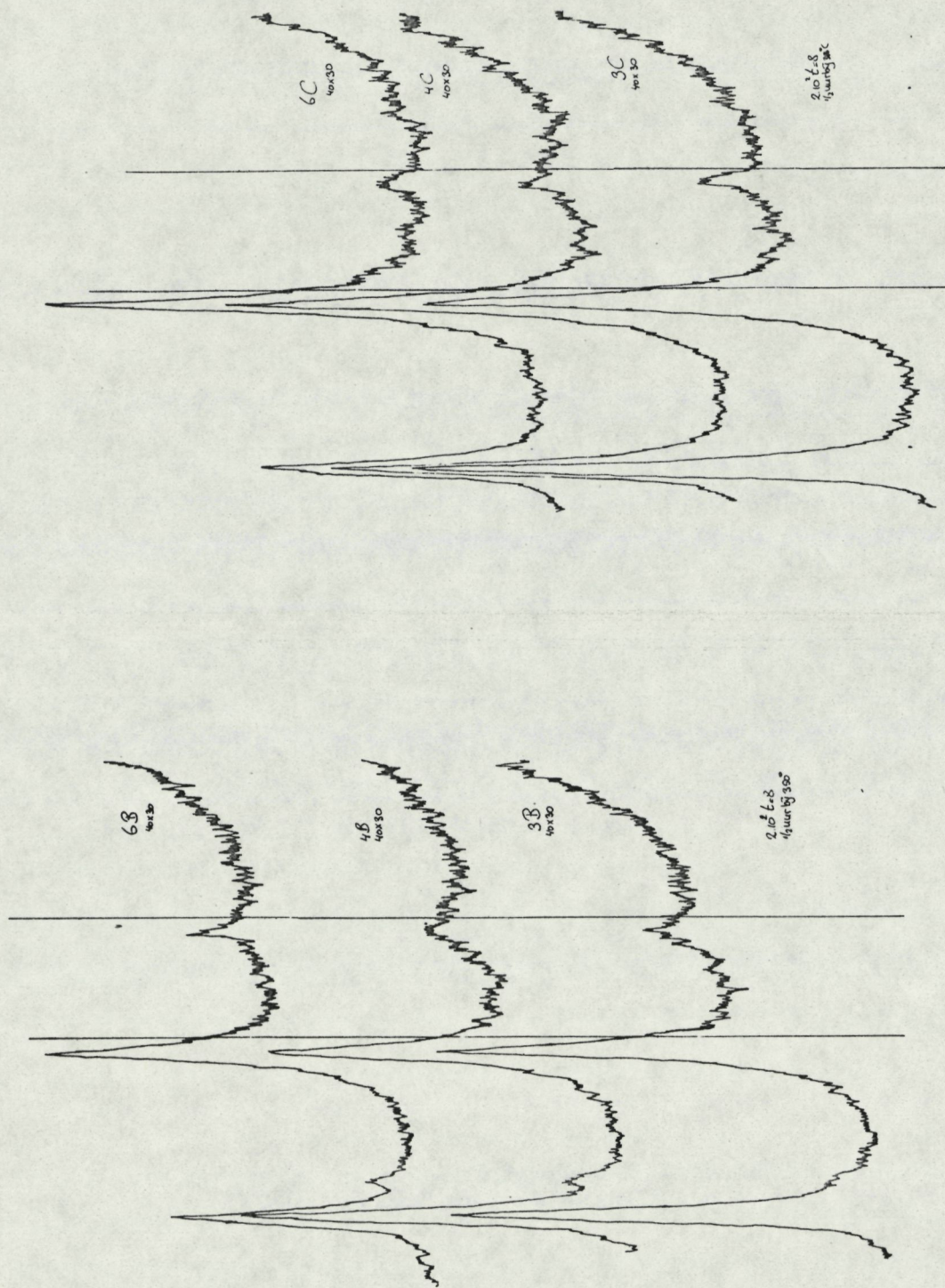


Fig. 7.

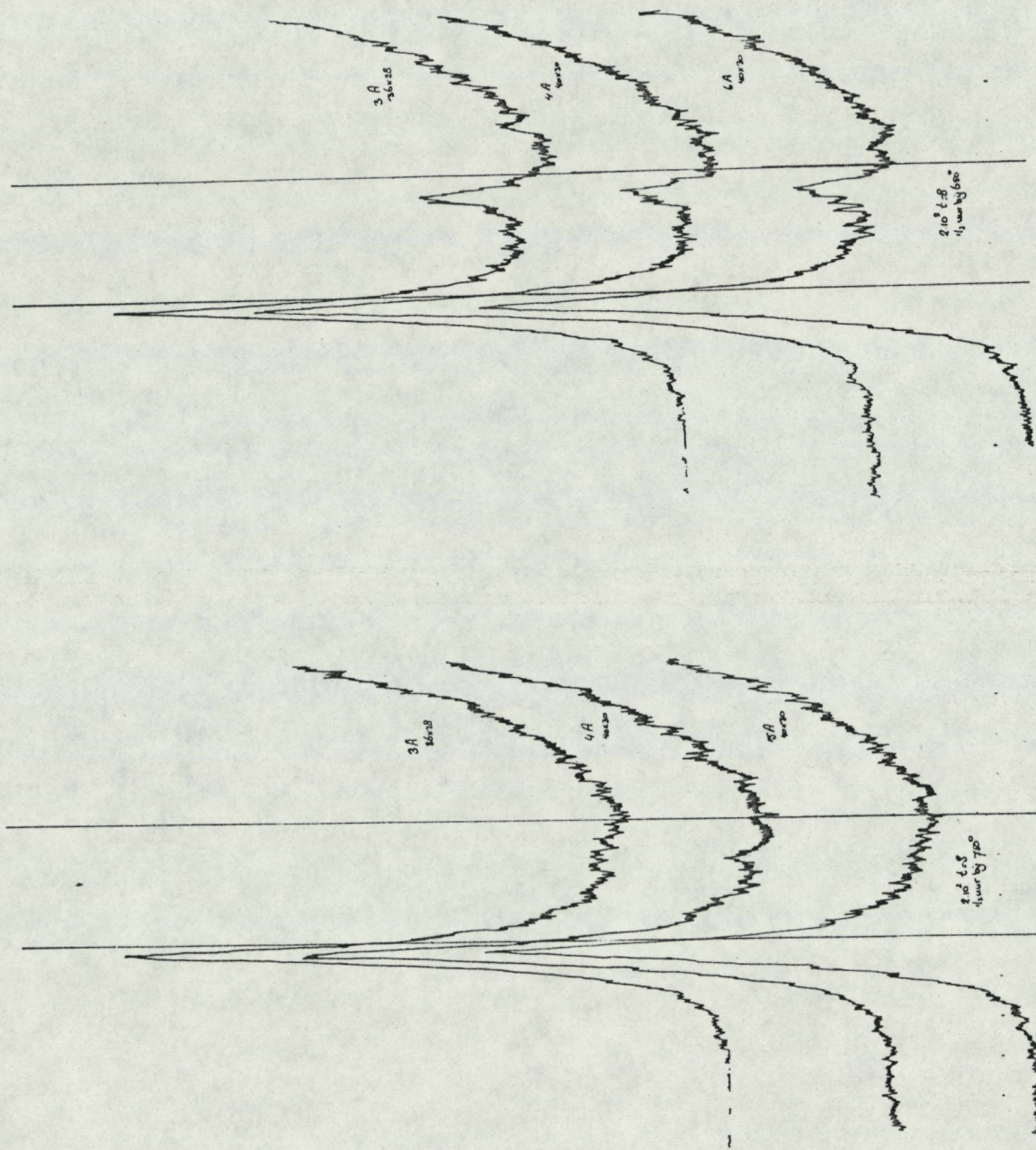


Fig. 8.

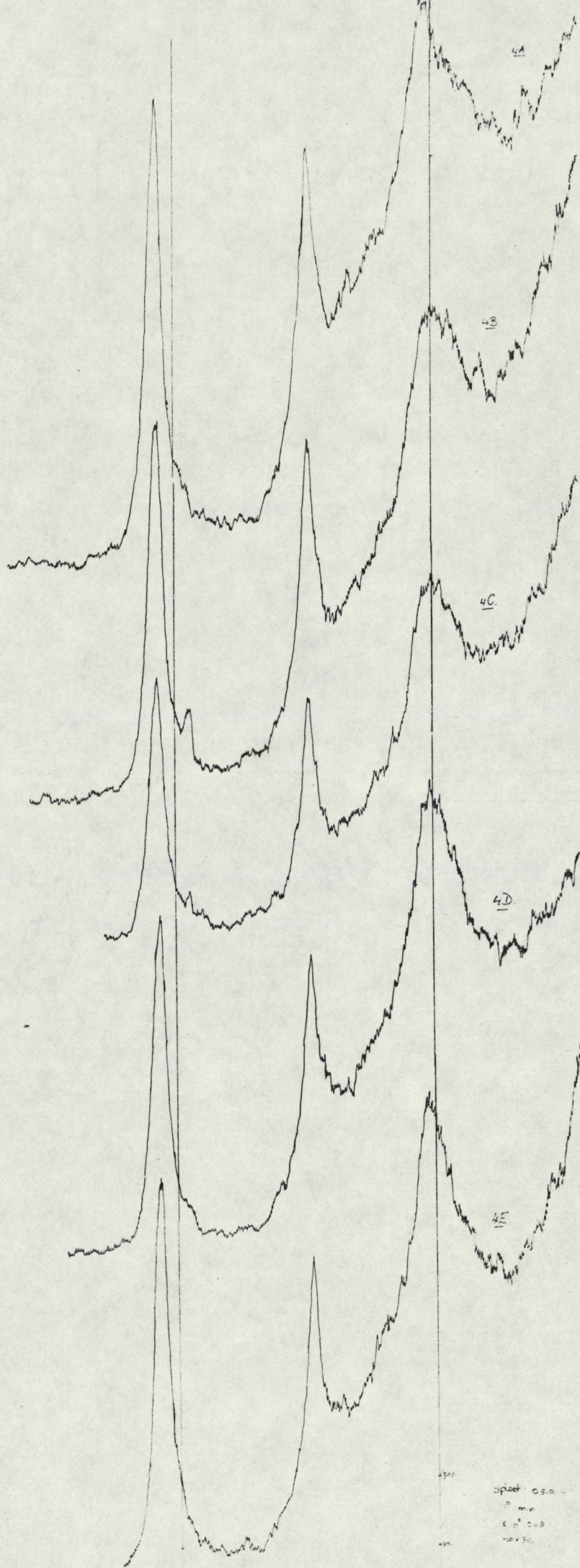


Fig. 9.

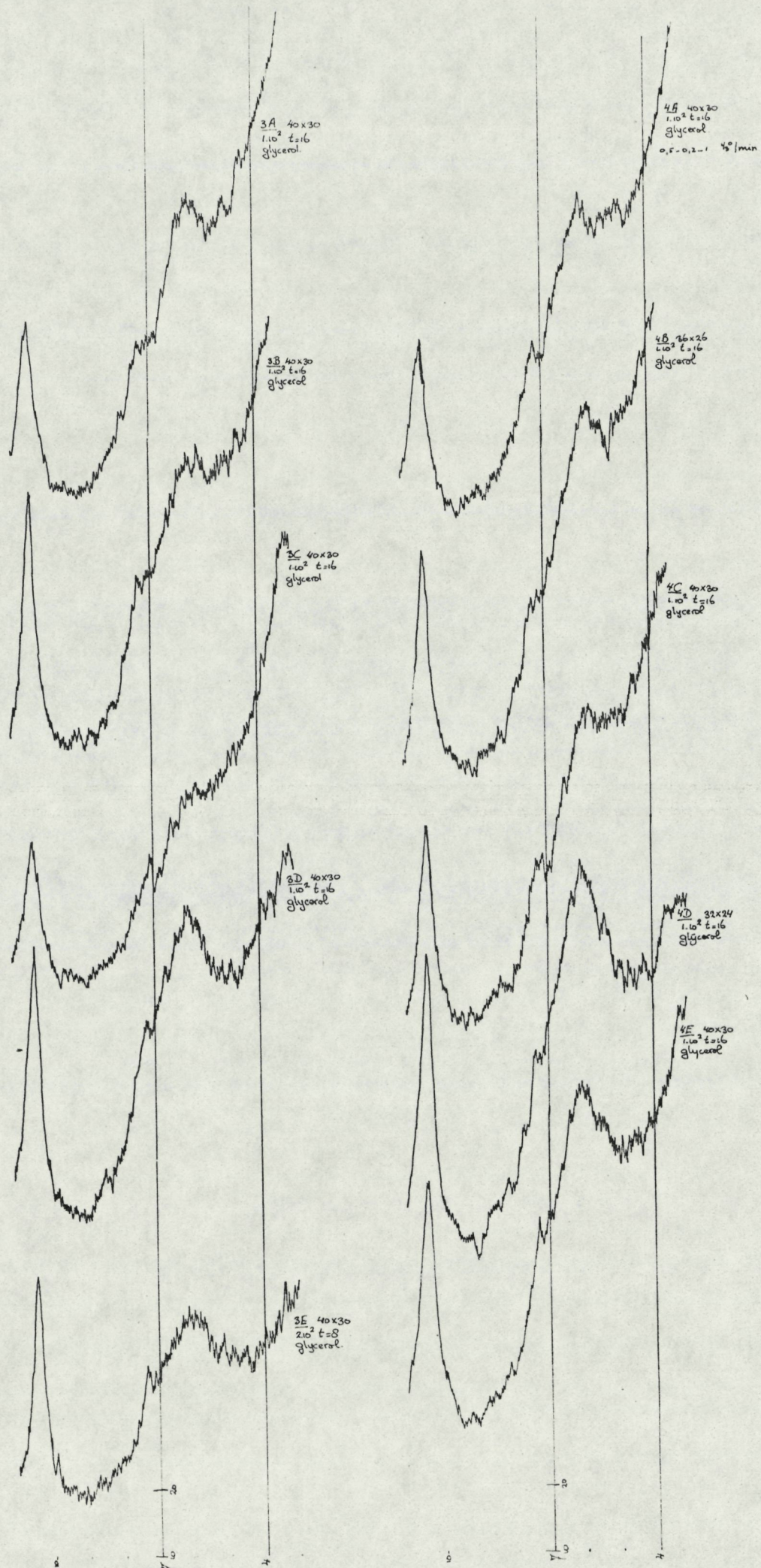


Fig. 10.

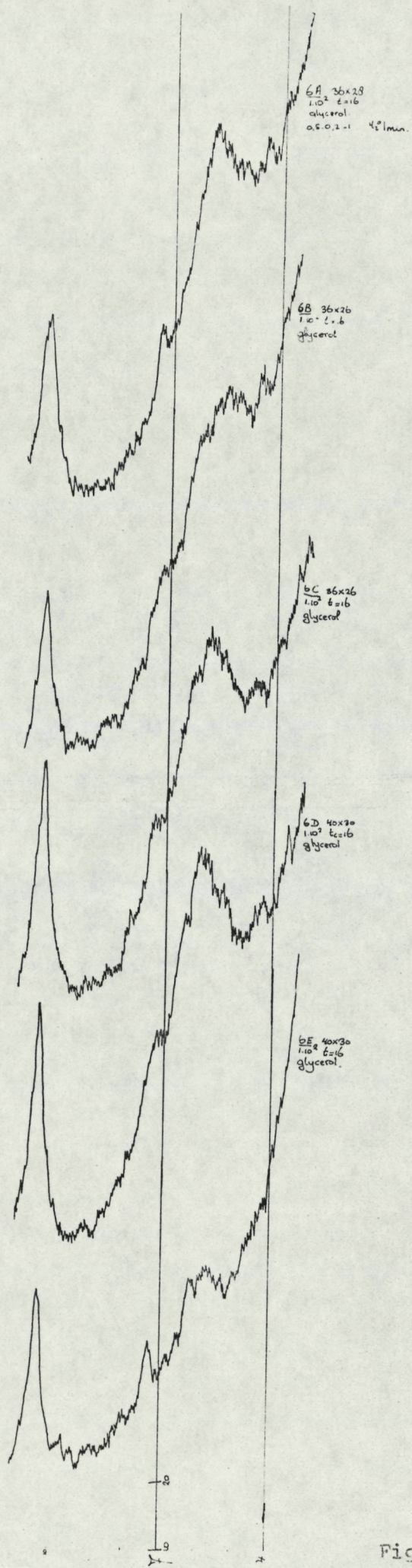


Fig. 10.

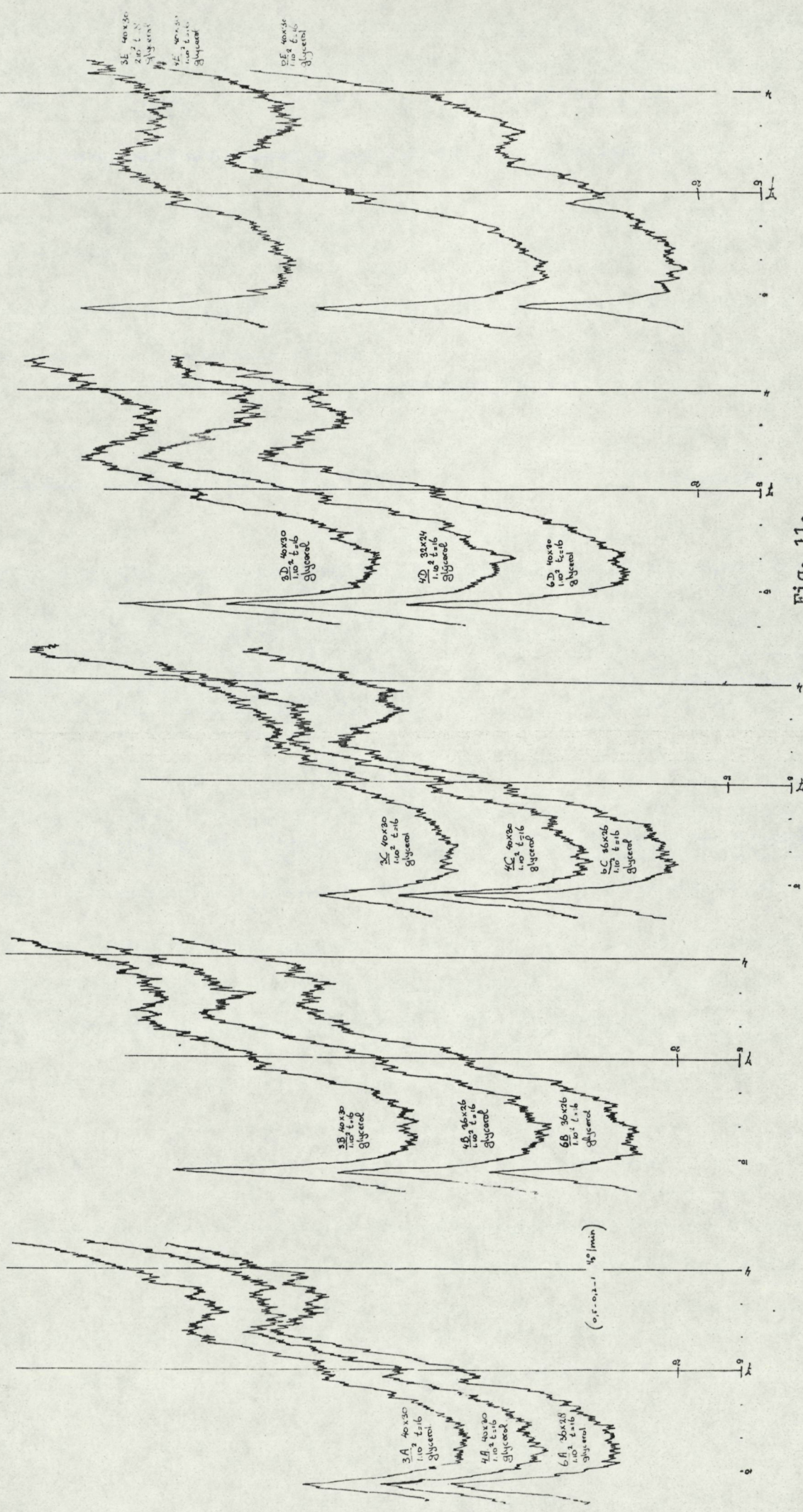
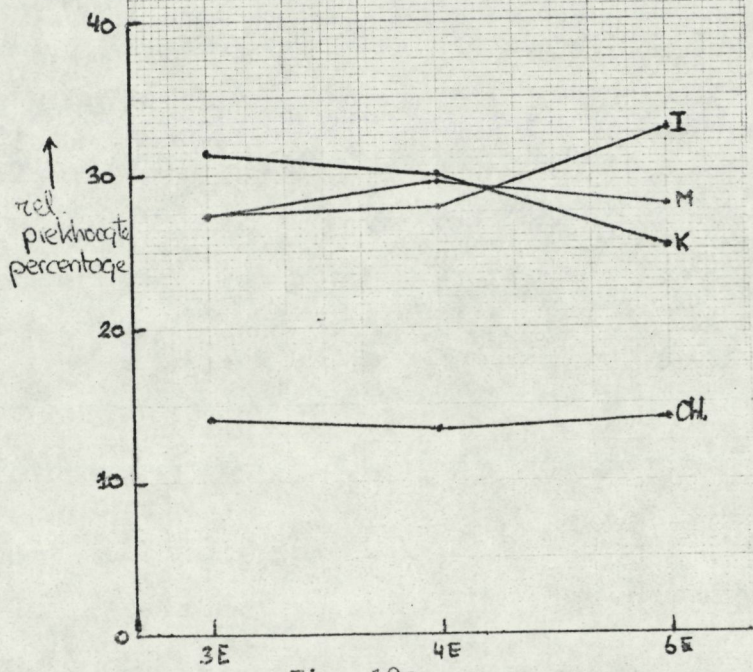
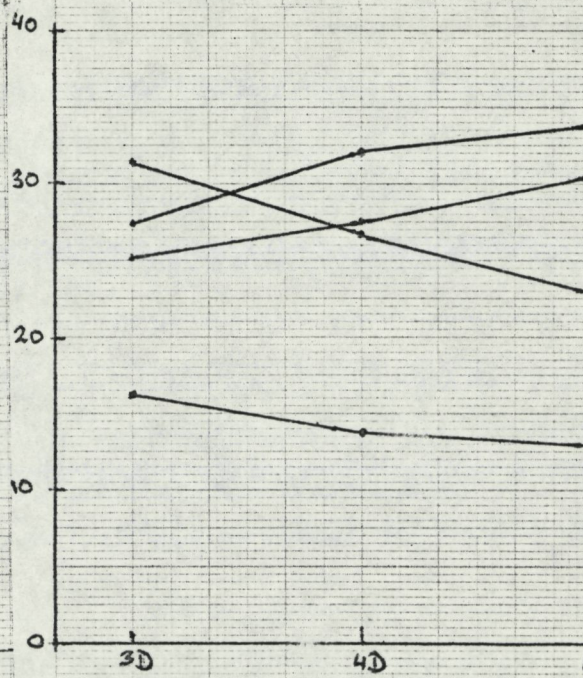
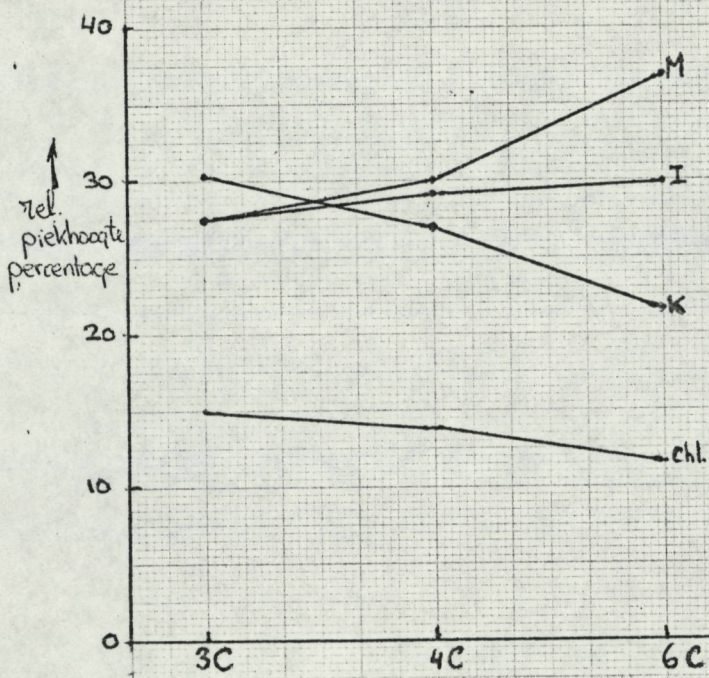
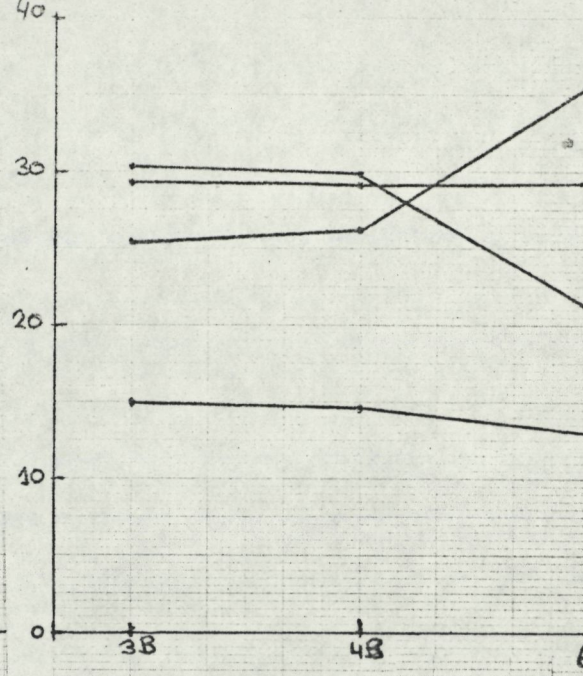
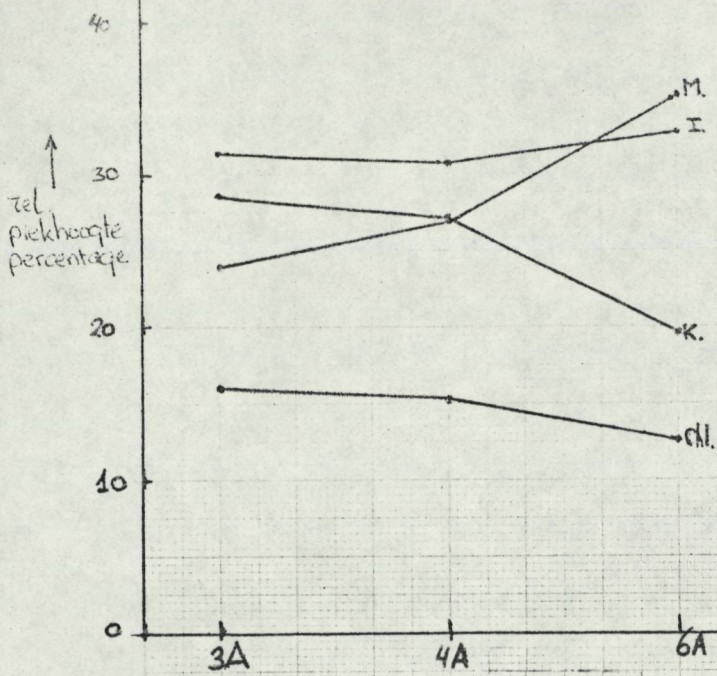


Fig. 11.

(0.1-0.2) x 10⁴ /min



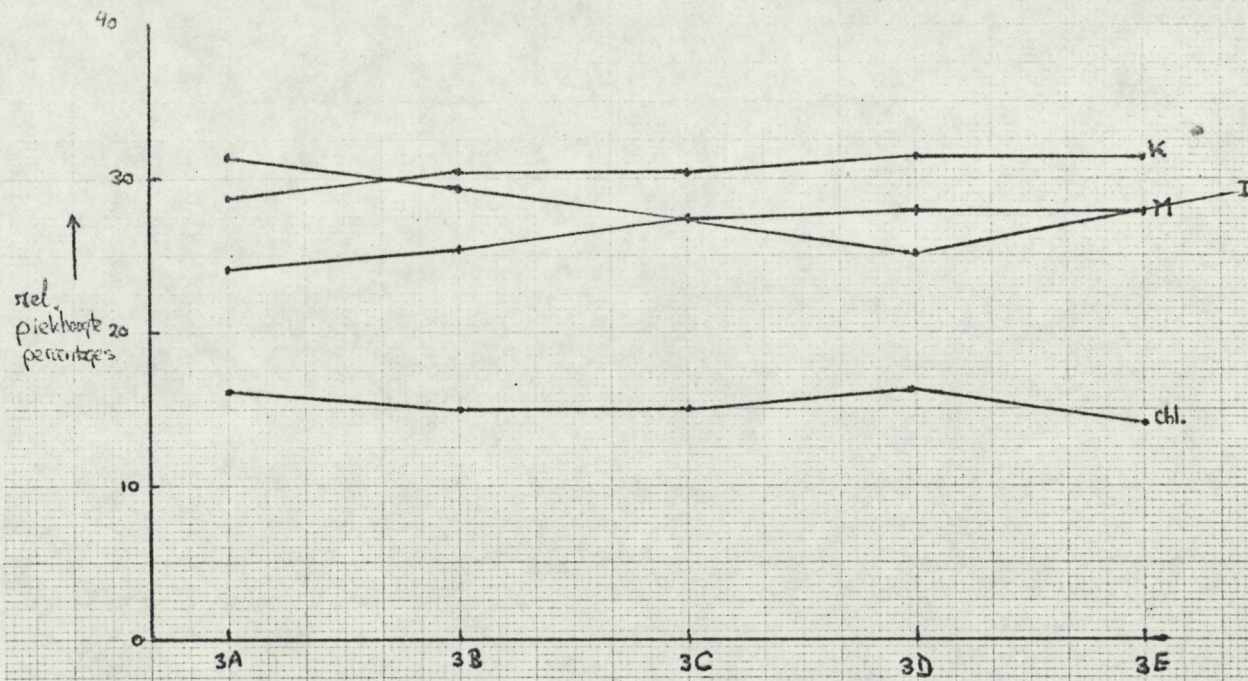


Fig. 13a

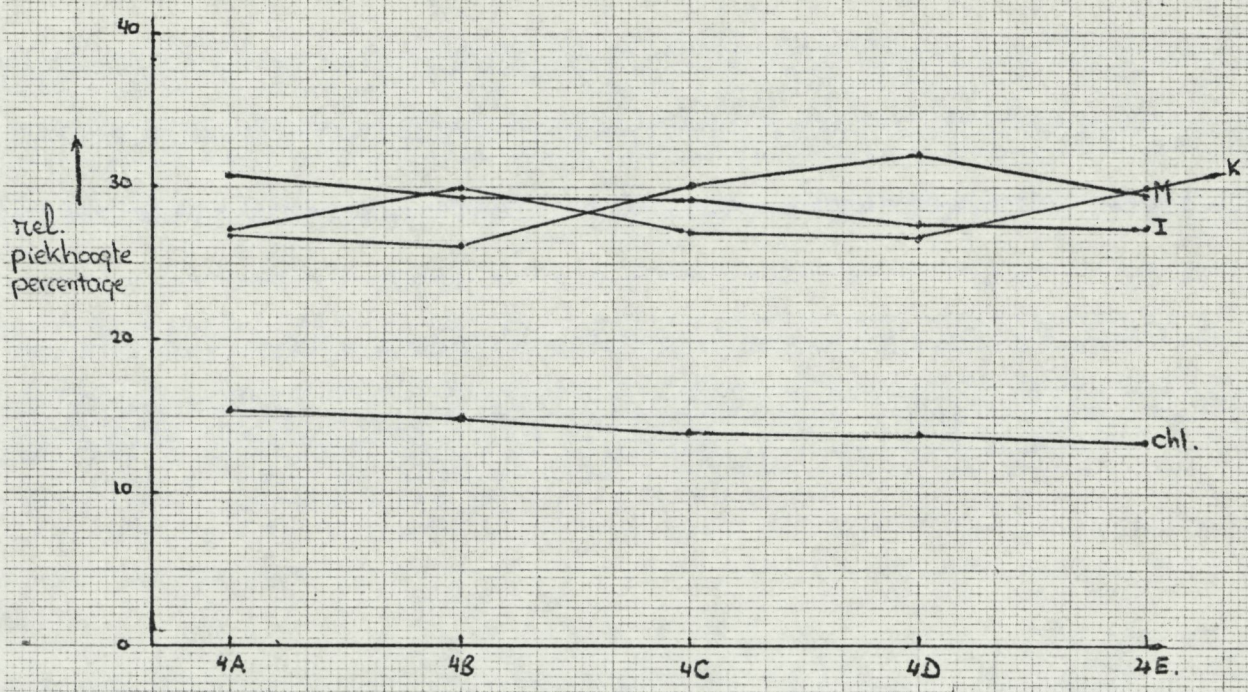


Fig. 13b

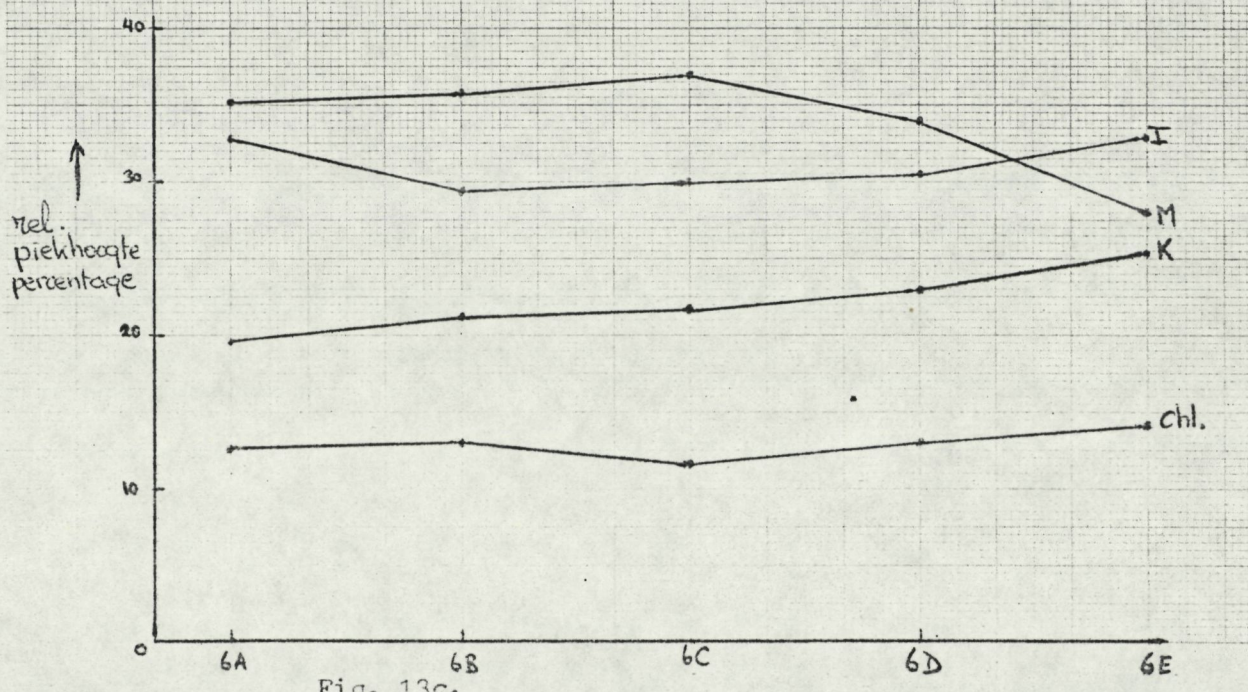
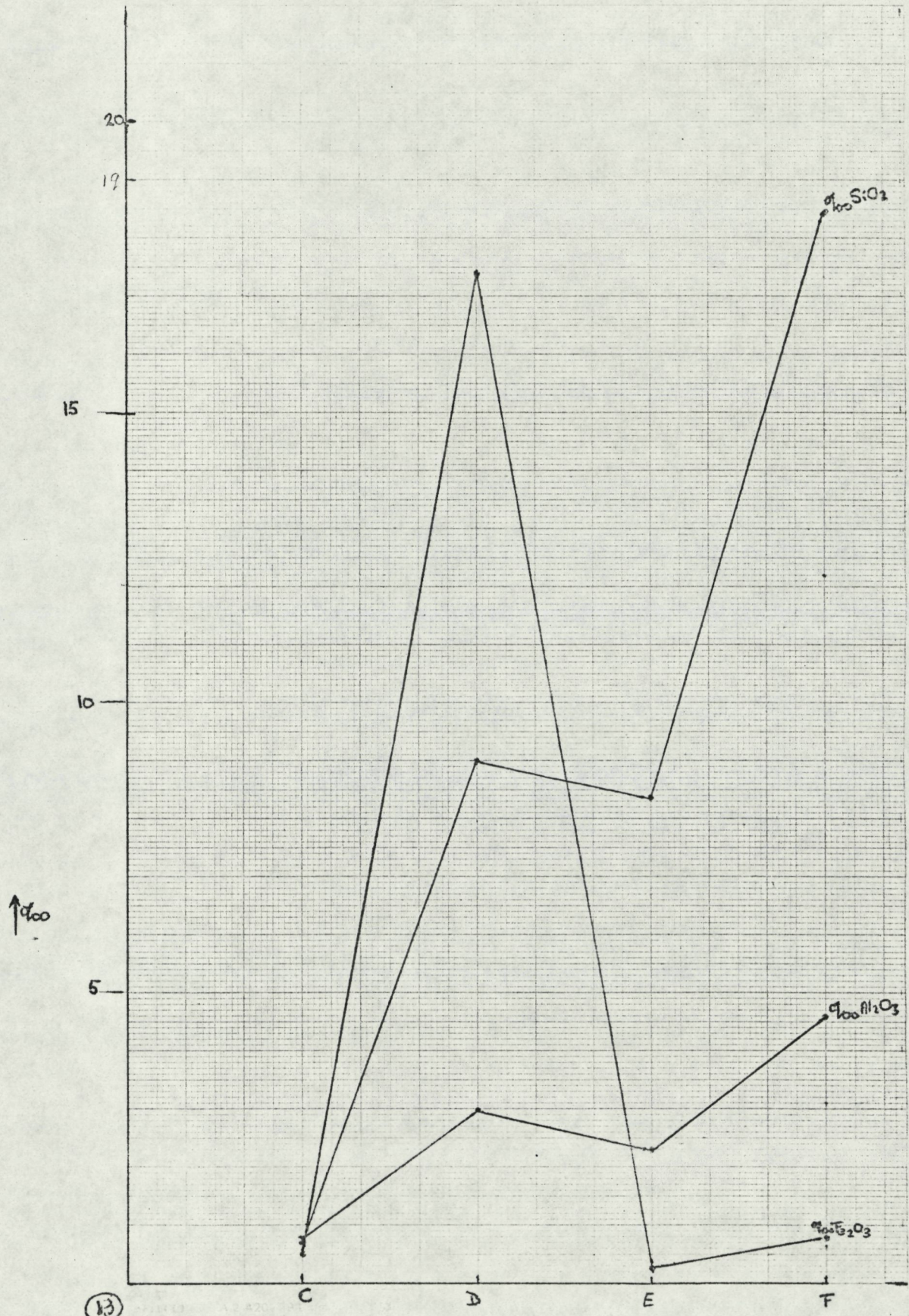


Fig. 13c.



(13)

monster 3

Fig. 14a

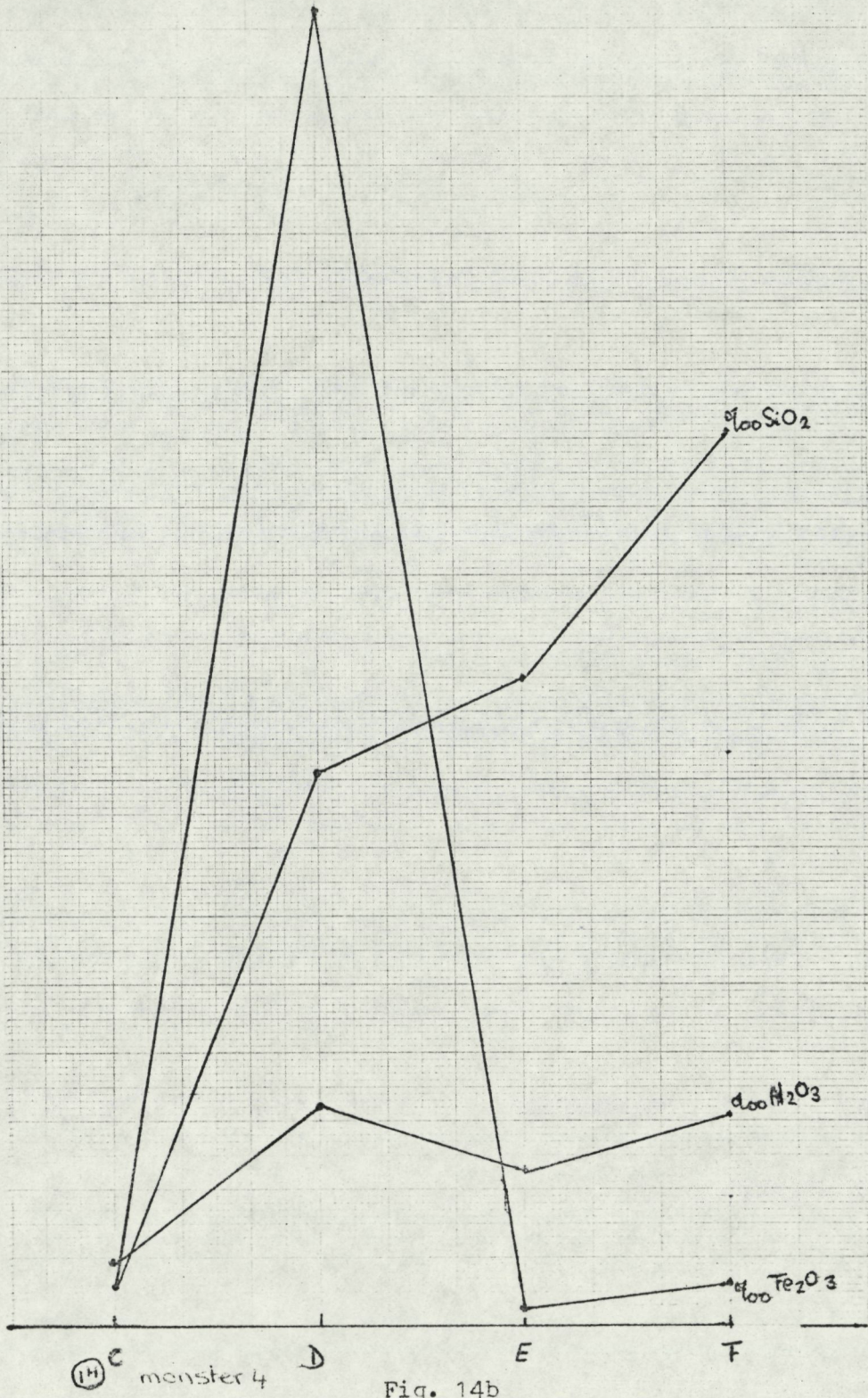
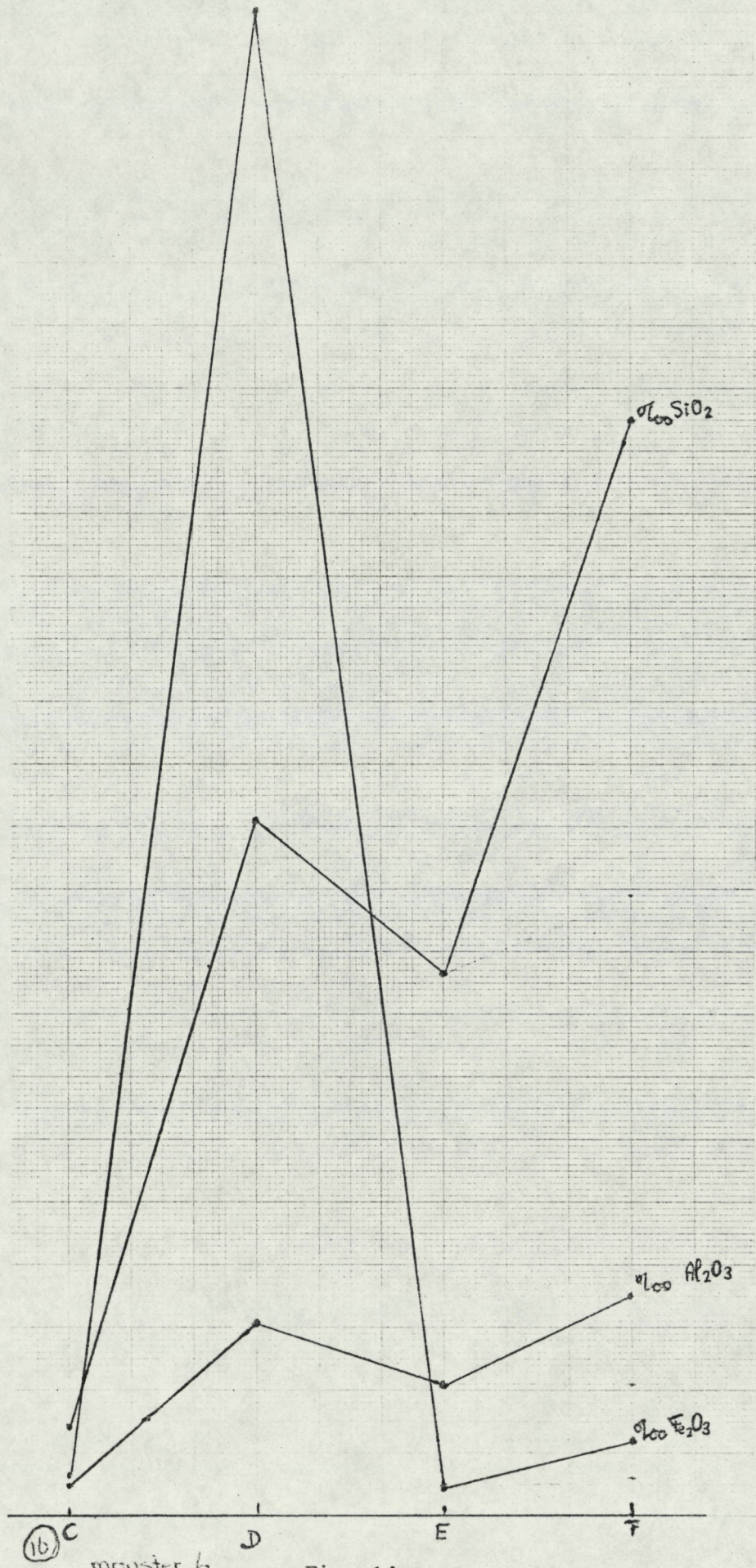


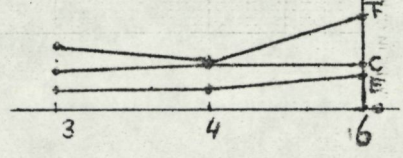
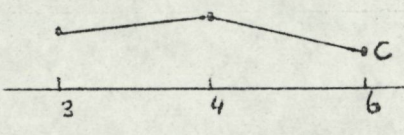
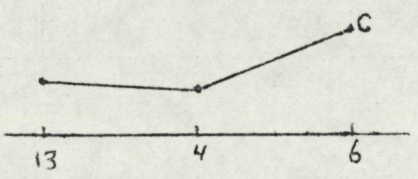
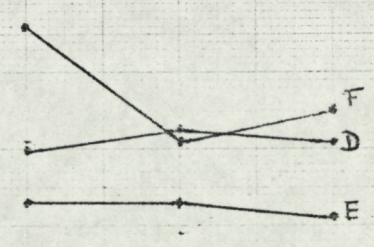
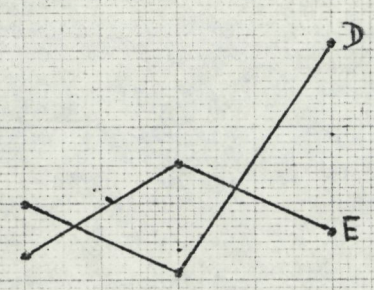
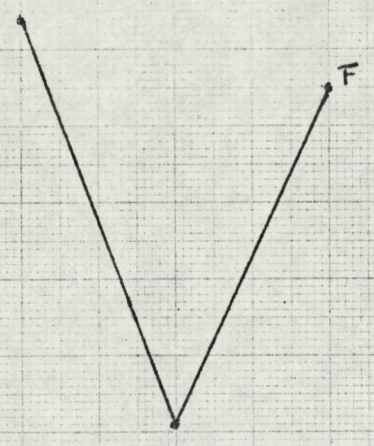
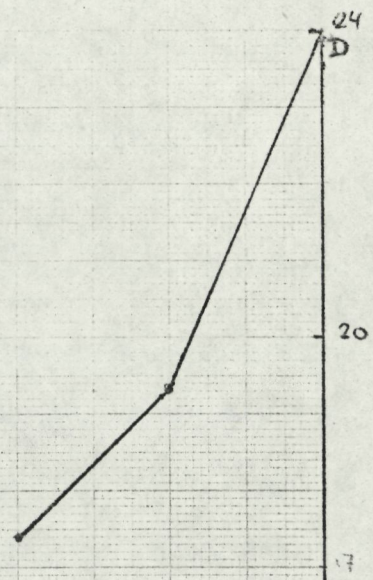
Fig. 14b



(16) C monster 6

Fig. 14c

C = ontkalken pH = 5,3
 D = ontijzeren pH = 10-7
 E = Na₂CO₃ 2% pH = 11,5
 F = NaOH 0,5N



%_{loc} SiO₂ Fig. 15a

%_{loc} Al₂O₃ Fig. 15b

%_{loc} Fe₂O₃ Fig. 15c

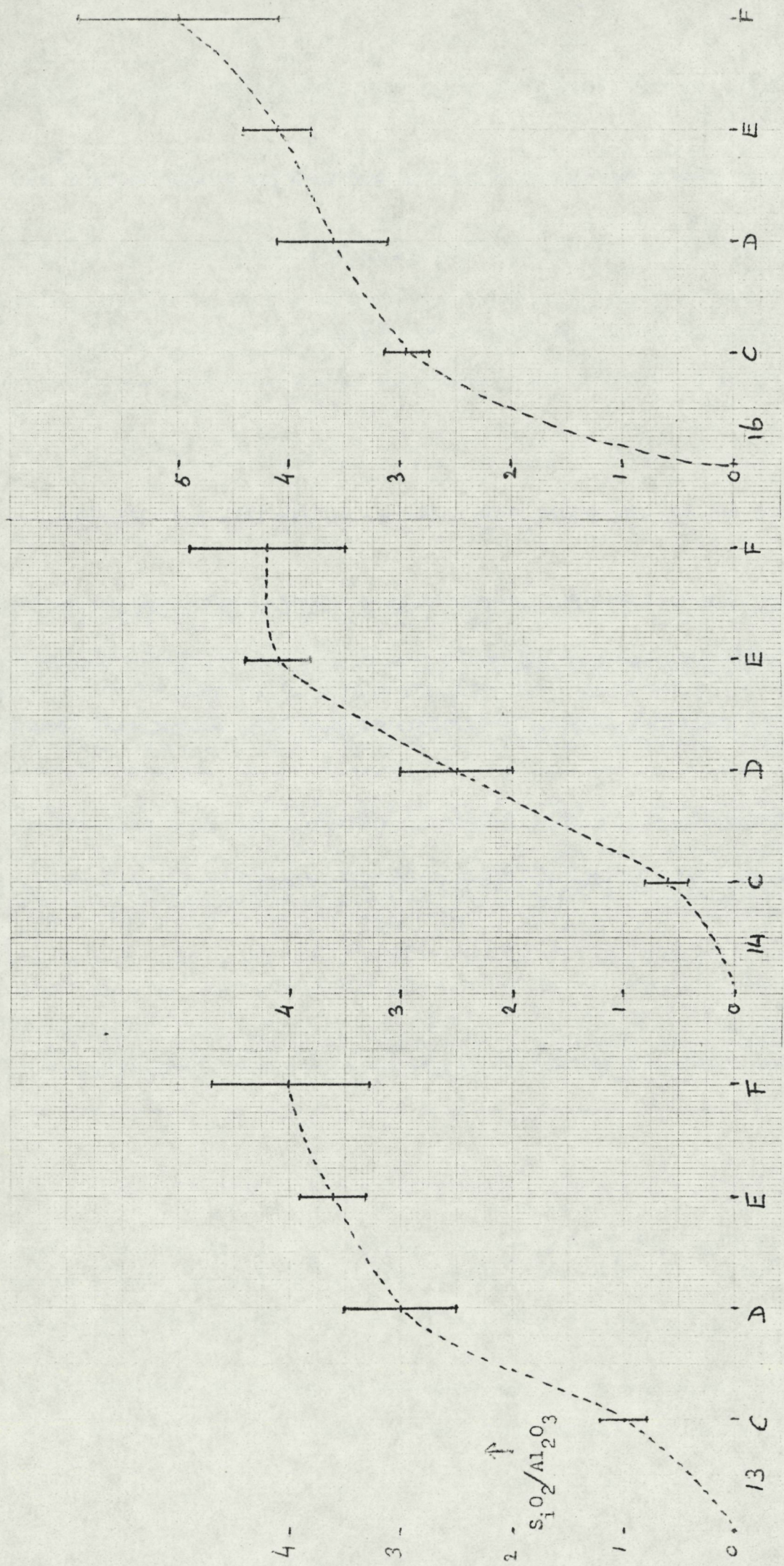


Fig. 16

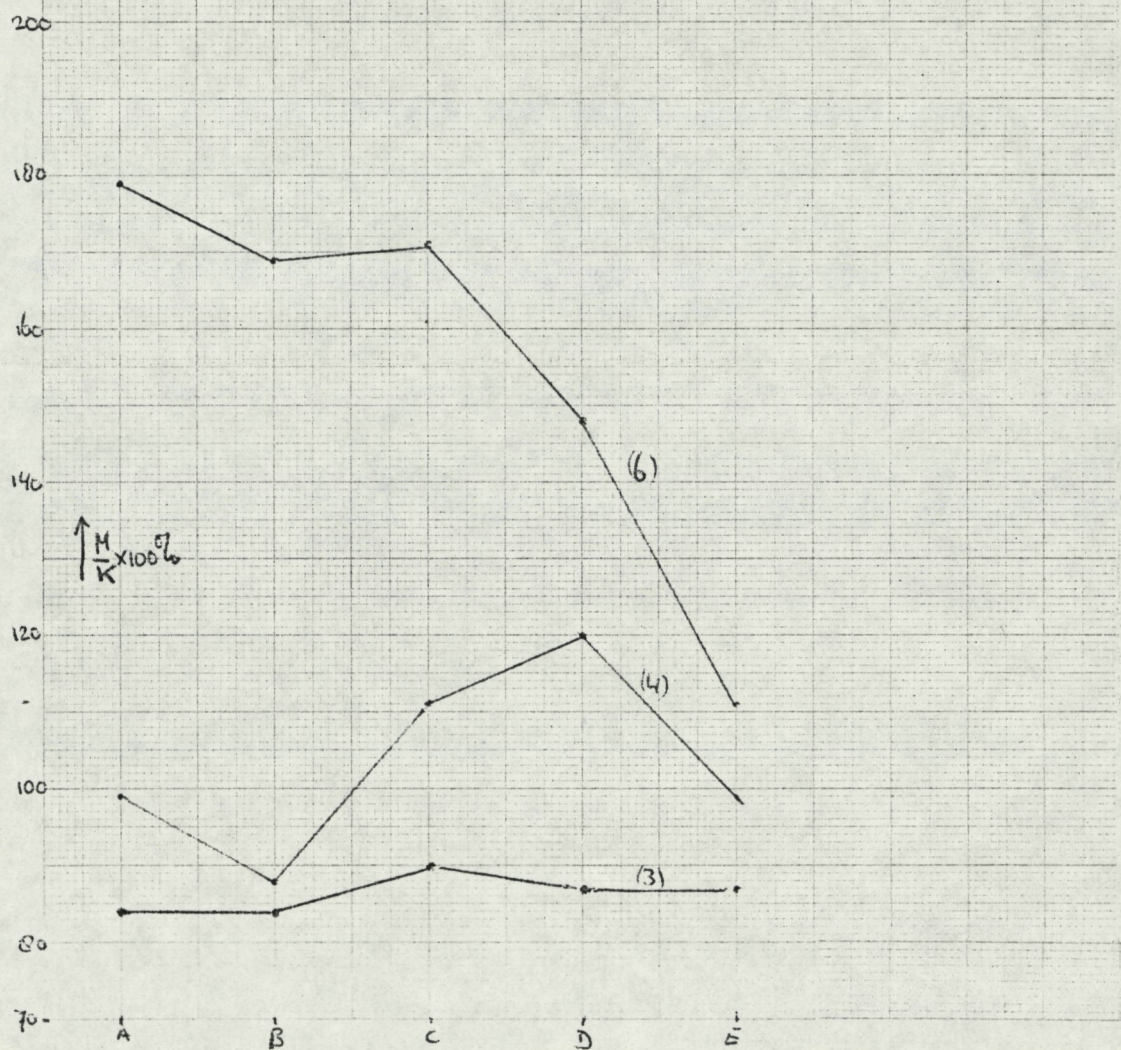


Fig. 17