

Bepaling van het kleigehalte – Onderzoek naar verkorting van de voorbehandeling en gebruik van alternatieve detectiemethoden

Finaal rapport

K. Tirez, V. Corthouts, B. Noten, J. Lauwers

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM

2001/MIM/R/114

Milieumetingen

September 2001

1	<i>Inleiding</i>	6
2	<i>Historiek en regelgeving</i>	6
3	<i>Fysisch en chemische kenmerken van bodem</i>	9
3.1	Algemeen	9
3.2	Fysisch en chemische kenmerken van gronddeeltjes	12
3.2.1	Soortelijk oppervlak en vorm van gronddeeltjes	12
3.2.2	Oppervlakteladingsdichtheid van gronddeeltjes	12
3.2.3	Adsorptieve binding van ionen aan gronddeeltjes	12
3.2.4	Definitie van de diameter van een deeltje	12
3.2.5	Fysische en chemische eigenschappen van kwarts en lutum	14
4	<i>Definitie granulometriebepaling</i>	15
5	<i>Bepalingsmethoden van deeltjesgrootteverdeling</i>	16
5.1	Sedimentatie methoden	17
5.1.1	Principe sedimentatie	17
5.1.2	Pipet-methode volgens Robinsohn-Köhn	17
5.1.3	Fotosedimentatie (Sedigraph)	21
5.1.4	Storingen	22
5.2	Laserdiffractie	23
5.2.1	Principe laserdiffractie	23
5.2.2	Laserdiffractie meetmethode	24
6	<i>Voorbehandeling</i>	26
6.1	Voorbehandeling beschreven in literatuur	26
6.1.1	Verwijderen van oplosbare zouten en carbonaten	26
6.1.2	Verwijderen van organisch materiaal	27
6.1.3	Verwijdering van ijzeroxiden	27
6.1.4	Dispersie	27
7	<i>Vergelijking van voorbehandelingsmethoden</i>	28
7.1	Verkorten van de voorbehandeling volgens AAC 2/II/A.6	28
7.1.1	Ultrasoonbad (70°C)	28
7.1.2	Reactievat met UV-lamp en O ₂ -doorborreling	29
7.1.3	Ultrasoonbad (70°C) en O ₂ -doorborreling	29
7.1.4	Ultrasoonbad (70°C), verlengde voorbereiding	30
7.1.5	Ultrasoonbad (70°C), verlengde voorbereiding en centrifugeren	31
7.1.6	Besluit verkorten van de voorbehandeling	32
7.2	De invloed van reagentia en reactietijd bij de voorbehandeling	33
7.2.1	Verwijdering carbonaten	33
7.2.2	Verwijdering organisch materiaal	33
7.2.3	TC, TIC en TOC analyseresultaten van voorbehandelde monsters	34
7.2.4	XRD analyseresultaten van voorbehandelde monsters	37
7.2.5	Besluit invloed van reagentia en reactietijd	39
7.3	ISO 11277 standaard	39
7.3.1	Beschrijving ISO 11277 standaard	39
7.4	Verkorte voorbehandeling volgens ISO 11277	41
7.4.1	Werkwijze “verkorte” ISO 11277	41
7.5	Vergelijking ISO 11277 en “verkorte” ISO 11277	41

7.6	Verkorte voorbehandeling volgens ISO 11277 (eerst verwijdering carbonaten)	42
7.7	Besluit verkorten voorbehandeling	43
8	<i>Vergelijking van detectiemethoden</i>	45
8.1	Vergelijking van Pipet-methode versus laserdiffractie.....	45
8.1.1	Literatuuroverzicht	45
8.1.2	Resultaten STOWA studie.....	46
8.1.3	Resultaten Vito laboratorium.....	47
8.2	Vergelijking van Pipet-methode versus sedigraph (fotosedimentatie).....	47
8.2.1	Literatuuroverzicht	47
8.2.2	Resultaten STOWA studie.....	47
8.2.3	Resultaten Vito laboratorium.....	48
8.3	Besluit vergelijking van detectiemethoden	50
9	<i>Wijzigingen in compendiummethode AAC/II/A.6</i>	51
9.1	Voorbehandeling	51
9.1.1	Ultrasoonbad (70°C) en verkorten van de voorbehandeling (zie § 7.1).....	51
9.1.2	HCl in plaats van CH ₃ COONa (zie § 7.2)	51
9.2	Wassen van het monster na de voorbehandeling	51
9.3	Roeren bij de eerste staalname met de Robinson-Köhn pipet	52
9.4	Berekening	52
9.4.1	Berekeningswijze conventionele methode.....	52
9.4.2	Berekeningswijze ISO 11277	53
10	<i>Literatuur</i>	55

SAMENVATTING

De klei- of lutumfractie bepaling vormt een sleutelbepaling bij de beoordeling van de kwaliteit van bodems. Gezien de laatste jaren een aantal alternatieve methoden en instrumenten beschreven werden voor de bepaling van de granulometrie werd onderzoek opgestart naar verdere optimalisering van de referentiemethode enerzijds en naar gelijkwaardigheid van de alternatieve methoden anderzijds.

In het onderzoek naar de verkorting van de voorbehandeling werd gestreefd een adequate voorbehandeling te ontwikkelen die kan uitgevoerd worden binnen de termijn van één werkdag. Uit de resultaten met het gebruik van een gethermostatiseerd ultrasoonbad kon worden besloten dat het uitvoeren van de voorbehandeling in deze opstelling een aanzienlijke versnelling van de verwijdering van carbonaten en organisch materiaal oplevert. Verder werd tijdens het centrifugeren, dat werd ingevoerd om de methode verder te verkorten, het belang van het spoelen van het voorbehandelde monster aangetoond. Gezien zowel ISO 11277 als o-NEN 5753 het gebruik van zoutzuur voorschrijven ter verwijdering van de carbonaten werd onderzocht of het gebruik van HCl een efficiëntere voorbehandelingsstap was in vergelijking met acetaat. Hierbij werd de invloed van de reactietijd nagegaan en werd vastgesteld dat, bij het gebruik van HCl en H₂O₂ respectievelijk reactietijden van 2 uur en 3 uur volstaan voor een voldoende verwijdering van carbonaten en organisch materiaal, wanneer de voorbehandeling wordt uitgevoerd in een ultrasoonbad (70°C). Uit de XRD analyse komt naar voor dat het verwijderen van het organisch materiaal na de verwijdering van de carbonaten dient te gebeuren. Zoniet kan neerslag van calciumoxalaat-hydraat ontstaan als gevolg van de reactie van het vrijgekomen calcium met organische afbraakproducten. Om deze reden werd verder getest met de “verkorte” ISO 11277 methode waarbij de voorbehandelingsstappen werden omgekeerd (eerste verwijdering carbonaten nadien verwijdering organisch materiaal).

Bij het vergelijken van de verschillende detectie methoden werd de pipet-methode als vergelijkingsbasis gehanteerd aangezien deze de standaard referentie-methode is voor de bepaling van het kleigehalte. Op basis van literatuur en onderzoek kan gesteld worden dat laser deeltjesgrootte bepaling altijd zal verschillen van pipetanalyse wanneer de deeltjes vorm afwijkt van een bol en de deeltjes dichtheid heterogeen is. Desalniettemin is de kennis van de eigenschappen van de bepalingstechniek en de fysische eigenschappen van de deeltjes zinvol voor de vergelijking en het gebruik van verschillende methoden. Eenzelfde opmerking kan geformuleerd worden voor de kleibepaling met Sedigraph. Zowel eigen onderzoek als onderzoek uitgevoerd door STOWA duiden op een systematisch hogere kleifractie gevonden met Sedigraph.

Als gevolg van dit onderzoek wordt voorgesteld de AAC/II/A.6 methode te reviseren waarbij vooral de nadruk ligt op de uniformisering met internationale normering ISO11277 enerzijds en een verkorting van de methode anderzijds. Een ontwerp AAC/II/A.6 methode is opgenomen als bijlage 4.

1 Inleiding

Bij bodems en sedimenten zijn van nature aanwezige sporenelementen en verontreinigingen vaak gebonden aan de fijnere deeltjesfractie. Om deze reden dient bij het toetsen van de gemeten concentraties aan verontreiniging aan de regelgeving (bv. achtergrondswaarden) rekening gehouden te worden met de kenmerken van de bodem. Bodems worden algemeen gekenmerkt door bepaalde fracties namelijk de biologische, de organische en de minerale fractie.

- de **biologische fractie** bevat alle levende materie, maar wordt hier buiten beschouwing gelaten.
- de **organische fractie** bevat de humuszuren, de afgevallen bladeren en stukjes hout aanwezig in het staal.
- voor de classificatie op basis van de korrelgrootte is alleen de **minerale fractie** van belang. Deze omvat onder andere de kleimineralen, de zandkorrels, het leem.

De klei- of lutumfractiebepaling vormt een sleutelbepaling bij de beoordeling van de kwaliteit van bodems. Gezien de laatste jaren een aantal alternatieve methoden en instrumenten beschreven werden voor de bepaling van de granulometrie werd onderzoek opgestart naar verdere optimalisering van de referentiemethode enerzijds en naar gelijkwaardigheid van de alternatieve methoden anderzijds. Het thans voorliggende rapport beschrijft op basis van literatuuronderzoek en laboratoriumonderzoek de sterke en zwakke kanten van de tot nu toe gehanteerde methoden en komt met een aanbeveling om in het kader van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo) het kleigehalte te bepalen.

2 Historiek en regelgeving

In het Vlaams reglement betreffende de **bodemsanering** (Vlarebo)¹ wordt bij het toetsen van de gemeten concentraties aan zware metalen in het vaste deel van de aarde aan de bodemsaneringnormen rekening gehouden met de kenmerken van de bodem, nl. het gehalte klei en organisch materiaal. Dit gebeurt op basis van onderstaande formule waarbij een vergelijking wordt gemaakt met een standaardbodem die per definitie 10 % klei en 2 % organisch materiaal bevat.

$$N(x, y) = N(10, 2) \cdot \frac{A + B \cdot x + C \cdot y}{A + B \cdot 10 + C \cdot 2}$$

waarbij:

N : bodemsaneringnorm bij een kleigehalte van x % of 10 % en een gehalte organisch materiaal van y % of 2 %

A, B, C : coëfficiënten die in de hiernavolgende tabel bepaald worden

x : gehalte aan klei in het staal

y : gehalte organisch materiaal in het staal

De coëfficiënten A, B en C zijn afhankelijk van het metaal en worden in onderstaande tabel gegeven:

¹ Besluit van de Vlaamse regering d.d. 5 maart 1996 houdende Vlaams reglement betreffende de bodemsanering

	A	B	C
Arseen	14	0,5	0
Cadmium	0,4	0,03	0,05
Chroom	31	0,6	0
Koper	14	0,3	0
Kwik	0,5	0,0046	0
Lood	33	0,3	2,3
Nikkel	6,5	0,2	0,3
Zink	46	1,1	2,3

tabel 1 : coëfficiënten voor de berekening bodemsaneringsnorm

De voorgestelde formule mag enkel gehanteerd worden onder volgende voorwaarden:

- het gemeten gehalte aan klei ligt tussen 1 % en 50 %
- het gemeten gehalte aan organisch materiaal ligt tussen 1 % en 20 %.

In het Handboek voor de karakterisering van **de bodems van de Vlaamse Waterlopen** volgens Triade² worden de gemeten concentraties in de referentiewaterbodems en de waterbodems uit het onderzochte gebied omgerekend naar standaardcondities voor waterbodems (11 % klei en 5 % organische stof). Voor zware metalen geldt :

$$N(x, y) = N(11,5) \cdot \frac{A + B \cdot x + C \cdot y}{A + B \cdot 11 + C \cdot 5}$$

waarbij:

N : concentratie in waterbodem bij een kleigehalte van x % of 11 % en een organische stof van y % of 5 %

A, B, C : coëfficiënten die in de hiernavolgende tabel bepaald worden

x : gehalte aan klei in het staal

y : gehalte organische stof in het staal

De coëfficiënten A, B en C voor het omrekenen naar standaard waterbodem zijn afhankelijk van het metaal en worden in onderstaande tabel gegeven:

	A	B	C
Arseen	10.81	0.10	0.09
Cadmium	0.74	0.00	0.005
Chroom	24.32	0.72	0.04
Koper	27.23	0.22	0.31
Kwik	0.20	0.002	0.002
Lood	34.72	0.26	0.26
Nikkel	14.63	0.28	0.12
Zink	196	0.50	1.79

tabel 2: coëfficiënten bij de berekening onderwaterbodemnorm

De voorgestelde formule mag enkel gehanteerd worden onder volgende voorwaarden:

- het gemeten gehalte aan klei ligt tussen 1 % en 50 %
- het gemeten gehalte aan organisch materiaal ligt tussen 1 % en 20 %.

² Ministerie van Vlaamse Gemeenschap Departement Leefmilieu en infrastructuur Administratie Milieu-, Natuur-, Land- en Waterbeheer, in samenwerking met de Vlaamse Milieumaatschappij, November 2000, 2^{de} herziene druk

In het kader van de optimalisering en uniformisering van de analysemethoden beschreven in het afvalstoffenanalysecompendium werd onderzoek uitgevoerd naar de bepaling van zowel de organische als de minerale fractie in bodem.

Voor het onderzoek uitgevoerd naar de bepaling van de **organische fractie** in bodem wordt verwezen naar :

- Vergelijkend onderzoek voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodem, Vito, 2000, 2000/MIM/R/076, studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM.
- Bepaling van organische stof, gloeirest en organische koolstof, Stichting toegepast onderzoek waterbeheer, 1997, STOWA-97-30

Uit deze studies werd besloten dat in het kader van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo) voor de bepaling van het **organisch materiaal** één van de volgende gelijkwaardige referentiemethoden moet worden toegepast :

- chemische oxidatie volgens ISO 14235:1998 - Soil quality - determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- thermische destructie volgens afvalstoffenanalyse compendium (AAC) 2/II/A.7 - Bepaling van het totaal organisch koolstofgehalte (TOC) in vaste stoffen (gebaseerd op EN 13137:2000 - Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste).

Voor de bepaling van de **minerale fractie (kleigehalte)** van bodems zoals beschreven in het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo) en van de bodems van de Vlaamse Waterlopen volgens Triade, dient volgende referentiemethode te worden toegepast :

- afvalstoffenanalyse compendium AAC 2/IIIA.6 - kleigehalte (pipetmethode van Robinson-Köhn)

Deze methode kwam tot stand op basis van volgende onderzoeken :

- Christa Cornelis, vergelijking tussen twee methoden voor granulometriebepaling, Vito, 1993, MIE/DI9331
- Kurt Vanderheyden, vergelijking tussen twee methoden voor granulometrie bepaling van sedimenten, Industriële hogeschool van het Gemeenschappelijk onderwijs Limburg, afstudeerwerk uitgevoerd op Vito, 1995.

3 Fysisch en chemische kenmerken van bodem

3.1 Algemeen

Onder bodem wordt verstaan die laag van de aardkorst die door planten doorwortelbaar is en waarin biologische activiteit heerst en de diepere ondergrond waarin het grondwater zich bevindt en waaraan eventueel delfstoffen onttrokken kunnen worden, alsmede de bodems van de zee, van meren, van rivieren, vaarten en sloten en de periodiek overstroomde stranden en wadden.

Een waterbodem bestaat dus uit een mengsel van water en vaste bestanddelen; de vaste delen bestaan uit een mengsel van delen met verschillende grootte en eigenschappen. Deze worden onderverdeeld in:

- minerale bestanddelen
- organische bestanddelen en
- calciumcarbonaat, neergeslagen zouten en oxiden.

De minerale delen worden in verschillende grootteklassen ingedeeld, korrelgrootteklassen of -fracties genoemd.

De indeling van de granulometrische klassen op basis van de deeltjesgrootte kan verschillen naargelang de bron die wordt geraadpleegd en bijgevolg zullen ook de aandelen van de mineralogische fracties verschillen bij het gebruik van verschillende klassen. De granulometrische klassen die gebruikt werden in deze studie zijn weergegeven in tabel 3 (in België hanteert men in de textuuranalyse van bodem 50 μm als grens tussen leem en zand, voor onderwaterbodems is dit echter 63 μm). In tabel 4 en tabel 5 zijn een aantal granulometrische klassen opgenomen die worden gehanteerd door verschillende instanties.

Mineralogische fractie	Deeltjesgrootte
Zand	50 - 2000 μm
Leem	2 - 50 μm
Klei	< 2 μm

tabel 3 :granulometrische klassen zoals toegepast in dit onderzoek

Bepalend voor de mate waarin ionen (verontreinigingen) aan gronddeeltjes adsorberen is het soortelijk oppervlak en de oppervlakteladingsdichtheid³. Onder adsorptie wordt hier verstaan: binding aan het oppervlak van de vaste fase van componenten die vòòr deze vastlegging aanwezig waren in de vloeistoffase. Onder desorptie wordt het omgekeerde proces verstaan: de overgang van de vaste fase in de vloeibare fase. Adsorptie en desorptie zijn oppervlakteprocessen. In wat volgt wordt dieper ingegaan op deze eigenschappen van gronddeeltjes.

³ De oppervlakteladingsdichtheid geeft aan hoeveel de elektrische lading van een deeltje bedraagt per oppervlakte-eenheid. De dimensie is C/m^2 .

LBG	STIBOKA	DIN 4023 (Duitsl.)	MIT (USA)	BS 1377 (GB)	PIANC (1984)
lutum < 2 µm	lutum < 2 µm	Ton < 2 µm	clay < 2 µm	clay < 2 µm	clays < 2 µm
fijn silt 6 µm	silt fractie 50 µm	Schluff 60 µm	silt 60 µm	fine silt 6 µm	fine silt 2-6 µm
middel silt 20 µm				medium silt 20 µm	med. silt 6-20 µm
grof silt 60 µm				coarse silt 60 µm	coarse silt 20-60 µm
fijn zand 200 µm	uiterst fijn zand 105 µm	Feinsand 200 µm	zand 2 mm	fine sand 200 µm	fine sand 60-200 µm
	zeer fijn zand 150 µm				
	matig fijn zand 210 µm				
middel zand 600 µm	matig grof zand 420 µm	Mittelsand 600 µm		medium sand 600 µm	medium sand 200-600 µm
grof zand 2 mm	zeer grof zand 2 mm	Grobsand 2 mm		coarse sand - 2 mm	coarse sand 600 µm
grind	grindfractie	Feinkies 6 mm	gravel	fine gravel 6 mm	fine gravel 2-6 mm
		Mittelkies 20 mm		medium gra- vel 20 mm	medium gra- vel 6-20 mm
		Grobkies 63 mm		coarse gra- vel 60 mm	coarse gravel 20-60 mm
		Steine / Blöcke		cobbles 200 mm	cobbles 60-200 mm
					boulders 200-600 mm

LBG: Laboratorium voor Grondmechanica Delft

STIBOKA: Stichting Bodemkartering Wageningen

MIT: Massachusetts Institute of Technology

PIANC: Permanent International Association of Navigation, Brussel

tabel 4 : granulometrische klassen (vergelijking tussen twee methoden voor granulometriebepaling, Vito, 1993, MIE/DI9331)

PARTICLE SIZE LIMIT CLASSIFICATION					
		USDA	CSSC	ISSS	ASTM (UNIFIED)
0,0002	ASTM SIEVE NUMBER OR SIZE (OPENINGS/INCH)	CLAY	FINE CLAY	CLAY	FINES (SILT AND CLAY)
0,001			COARSE CLAY		
0,002			SILT		
0,003		MEDIUM SILT			
0,004					
0,006		COARSE SILT	FINE SAND		
0,008					
0,01		VERY FINE SAND		VERY FINE SAND	
0,02		FINE SAND	FINE SAND	FINE SAND	
0,03		MEDIUM SAND	MEDIUM SAND		
0,04		COARSE SAND	COARSE SAND		
0,06		VERY COARSE SAND	VERY COARSE SAND	COARSE SAND	
0,08		GRAVEL	GRAVEL		
0,1					
0,2					
0,3		GRAVEL	GRAVEL		
0,4					
0,6					
0,8	GRAVEL	GRAVEL			
1,0					
2,0					
3,0	GRAVEL	GRAVEL			
4,0					
6,0					
8,0	GRAVEL	GRAVEL			
10					
20					
30	GRAVEL	GRAVEL			
40					
60					
80	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			
	GRAVEL	GRAVEL			

3.2 Fysisch en chemische kenmerken van gronddeeltjes⁴

3.2.1 Soortelijk oppervlak en vorm van gronddeeltjes

De zandfractie bestaat voornamelijk uit kwarts (SiO_2)_n. De deeltjes zijn overwegend bol- tot kubusvormig en het soortelijk oppervlak van kwarts is relatief gering.

Deeltjes tot een afmeting van 1 tot 5 μm zijn plaatvormig. Hiertoe behoren de lutumdeeltjes. De kleinste plaatvormige deeltjes zijn slechts enkele nm's dik. De oppervlakte van lutumdeeltjes bedraagt dan ook 1-800 m^2/g . Dit is afhankelijk van het soort kleimineraal.

3.2.2 Oppervlakteladingsdichtheid van gronddeeltjes

Kwarts kristallen, opgebouwd uit SiO_4 -tetraëders hebben een geringe oppervlakteladingsdichtheid, in tegenstelling tot lutumdeeltjes die een hoge oppervlakteladingsdichtheid hebben. Dit hangt samen met de chemische samenstelling en de wijze van vorming van de zogenaamde kleimineralen. De lutumfractie bestaat vrijwel geheel uit kleimineralen, hoogstens komt 10 tot 20 % kwartsstof voor. Kleimineralen zijn secundaire mineralen; het zijn geen fijn vergruisde gesteentefragmenten, maar zij zijn tijdens de verwerking van het oorspronkelijke gesteente ontstaan. Hierbij werden bepaalde ionen en ionengroepen geordend in een kristalrooster, waarvan de opbouw zodanig onvolledig is dat er een tekort aan positieve lading (of een teveel aan negatieve lading) is. Het onderscheid tussen de verschillende kleimineralen gebeurt op basis van de chemische lading en de kristalstructuur.

3.2.3 Adsorptieve binding van ionen aan gronddeeltjes

De kleimineralen zijn zeer belangrijk voor de adsorptieve binding van ionen aan gronddeeltjes. Dit wordt verklaard door de combinatie van een groot soortelijk oppervlak met een relatief grote oppervlakteladingsdichtheid. Aangezien de lading overheersend elektrisch negatief is, worden kationen geadsorbeerd terwijl anionen juist worden afgestoten. Naar samenstelling zijn de kleimineralen aluminiumsilicaten, die zijn ontstaan door het in elkaar grijpen van $\text{Al}(\text{OH})_3$ -oktaëders en SiO_4 -tetraëders. Dit kan zodanig gebeuren dat tegen elke $\text{Al}(\text{OH})_3$ -laag één SiO_4 - laag ligt (1:1 type, bijvoorbeeld kaolinit) of dat elke $\text{Al}(\text{OH})_3$ laag aan beide zijden is omgeven met een SiO_4 -laag (2:1 type, bijvoorbeeld montmorilloniet, illiet). De grootte van het kationbindend vermogen wordt uitgedrukt als CEC (cation exchange capacity).

3.2.4 Definitie van de diameter van een deeltje

In de definitie van lutum wordt niet aangegeven op welke manier de diameter wordt bepaald. In tabel 6 zijn 13 verschillende definities van het begrip diameter weergegeven. In het volgend onderzoek zijn twee omschrijvingen van belang.

- 1 $d(\text{Stk})$, de *Stokes' diameter*. Dit is de diameter van een vrij vallend deeltje in een laminair stromingsgebied.
In formule: $d(\text{Stk})^2 = d(v)^3 / d(s)$.
Voor bolvormige deeltjes geldt: $d(\text{Stk}) = d(v) = d(s)$
- 2 $d(p)$, de diameter van een cirkel met hetzelfde oppervlak als het geprojecteerde oppervlak van het deeltje in een willekeurige oriëntatie.

⁴ STOWA (Stichting toegepast onderzoek Waterbeheer), bepaling van de lutumfractie in waterbodems, 92-02, p. 67

Voor bolvormige deeltjes geldt: $d(p) = d(s)$.
 $d(v)$ = de diameter van een bolvormig deeltje met hetzelfde volume als het te meten deeltje.
 $d(s)$ = de diameter van een bolvormig deeltje met hetzelfde oppervlak als het te meten deeltje.
Wanneer het deeltje bolvormig is, is $d(Stk) = d(p)$. Omdat lutumdeeltjes plaatvormig zijn, zal $d(Stk)$ per definitie niet gelijk zijn aan $d(p)$. Bij de beschrijving van de meetprincipes in de volgende hoofdstukken zal blijken dat $d(Stk)$ wordt gebruikt bij de sedimentatie en $d(p)$ bij de laserdiffractie.

Symbol	Name	Definition	Formula
d_v	Volume diameter	Diameter of a sphere having the same volume as the particle	$V = \frac{\pi}{6} d_v^3$
d_s	Surface diameter	Diameter of a sphere having the same surface as the particle	$S = \pi d_s^2$
d_{sv}	Surface volume diameter	Diameter of a sphere having the same external surface to volume ratio as a sphere	$d_{sv} = \frac{d_v^3}{d_s^2}$
d_d	Drag diameter	Diameter of a sphere having the same resistance to motion as the particle in a fluid of the same viscosity and at the same velocity (d_d approximates to d_s when Re is small)	$F_D = C_D A \rho_f \bar{v}^2$ where $C_D A = f(d_d)$ $F_D = 3\pi d_d \eta v$ $Re < 0.2$
d_f	Free-falling diameter	Diameter of a sphere having the same density and the same free-falling speed as the particle in a fluid of the same density and viscosity	
d_{Stk}	Stokes' diameter	The free-falling diameter of a particle in the laminar flow region ($Re < 0.2$)	$d^2 = \frac{d_v^3}{d_d}$
d_a	Projected area diameter	Diameter of a circle having the same area as the projected area of the particle resting in a stable position	$A = \frac{\pi}{4} d_a^2$
d_p	Projected area diameter	Diameter of a circle having the same area as the projected area of the particle in random orientation	Mean value for all possible orientations $d_p = d_s$ for convex particles
d_c	Perimeter diameter	Diameter of a circle having the same perimeter as the projected outline of the particle	
d_A	Sieve diameter	The width of the minimum square aperture through which the particle will pass	
d_F	Feret's diameter	The mean value of the distance between pairs of parallel tangents to the projected outline of the particle	
d_M	Martin's diameter	The mean chord length of the projected outline of the particle	
d_R	Unrolled diameter	The mean chord length through the centre of gravity of the particle	$E(d_R) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d_R d\theta_R$

tabel 6 : verschillende definities van het begrip diameter

3.2.5 *Fysische en chemische eigenschappen van kwarts en lutum*

In tabel 7 worden de relevante eigenschappen van kwarts en kleimineralen samengevat. Hoewel montmorilloniet het grootste soortelijk oppervlak heeft, is de CEC minder hoog dan verwacht; de negatieve lading bevindt zich namelijk minder op de buitenkant van het deeltje.

	kwarts	kaolinit	illiet	montmorilloniet
Afmeting in μm	> 2	< 2	< 2	< 2
soort. massa in g/cm^3	2,65	2,6	2,6-2,9	2-3
soort. opp. in m^2/g	0,1-1	1-50	50-200	500-1000
Ladingsdichtheid in C/m^2	< 10^{-2}	0,2	0,3	0,1
CEC in meq/100 g		ca 2	ca 40	ca 100

tabel 7 : eigenschappen van kwarts en kleimineralen

4 Definitie granulometriebepaling

*"The method that produces the most complete dispersion of a soil is generally the more acceptable method. However, the chemical treatment and mechanical work done on the soil are dictated by somewhat arbitrary decisions, so there is no "absolute" size distribution for a given sample. Intense mechanical or ultrasonic dispersion, coupled with appropriate chemical treatment, should yield a sample with most of the clay minerals in the measured clay fraction. In contrast, a less drastic chemical treatment and/or little mechanical dispersion may reflect the more "natural" particle size-distribution of the soil. Comparisons of particle grain size analysis should always include comparisons of the pretreatment and dispersion methods used"*⁵

De oorzaken van de verschillen die kunnen optreden bij de bepaling van de korrelgrootteverdeling zijn in grote lijnen onder te verdelen in :

- **bepalingstechniek van de deeltjesgrootte**

De grote verscheidenheid aan fenomenen waarop de bepaling van deeltjesgrootte is gebaseerd omvatten : elektrische eigenschappen (verschil in geleidbaarheid), transporteigenschappen zoals bij sedimentatie, hydrodynamische chromatografie en aërodynamisch transport en ook optische eigenschappen met een variëteit aan lichtverstrooi-fenomenen. De correlatie tussen de deeltjesgrootte en de fundamentele wetenschappelijke fenomenen waarop deze detectietechnieken zijn gebaseerd geven aanleiding tot verschillen.

- **voorbehandeling van het monster**

Onder granulometrie wordt doorgaans zand-, leem- en kleifractie verstaan, waardoor alle ander bestanddelen van het monster moeten worden verwijderd voordat de suspensie wordt gemaakt. Carbonaten, organische stof en ijzerhydroxiden hebben een kittende, coagulerende werking en beïnvloeden hierdoor het resultaat van de bepaling indien ze niet (of onvoldoende) worden verwijderd.

- **deeltjesgrootte classificatie**

De indeling van de granulometrische klassen op basis van de deeltjesgrootte kan verschillen naargelang de bron die wordt geraadpleegd en bijgevolg zullen ook de aandelen van de mineralogische fracties verschillen bij het gebruik van verschillende klassen (in België hanteert men in de textuuranalyse van bodem 50 µm als grens tussen leem en zand, voor onderwaterbodems is dit echter 63 µm, in tabel 4 en tabel 5 zijn een aantal granulometrische klassen opgenomen die worden gehanteerd door verschillende instanties).

Aangezien een verschil in mineralogische fractie als gevolg van het gebruik van een verschillende indeling van granulometrische klasse kan worden getraceerd naar een consensus (tabel 4, tabel 5) maakt deze bron van verschil geen deel uit van het verder onderzoek. De granulometrische klassen die gebruikt werden in deze studie zijn reeds eerder weergegeven in tabel 3. In wat volgt zal enkel op de **voorbehandeling** en de **bepalingsmethode** worden ingegaan als mogelijke bron van verschil tussen de deeltjesgroottebepaling en in het bijzonder op de kleifractie.

⁵ G. W. Gee and J. W. Bauder, Particle size analysis, Methods of soil analysis : Part 1 - Physical and Mineralogical methods, p. 383 - 411, 1986

5 Bepalingsmethoden van deeltjesgrootteverdeling

De inventarisatie van detectiemethoden voor de bepaling van deeltjesgrootte omvat, zoals reeds eerder vermeld, een waaier aan fenomenen waarop de bepaling van deeltjesgrootte is gebaseerd : elektrische eigenschappen (verschil in geleidbaarheid), transporteigenschappen zoals bij sedimentatie, hydrodynamische chromatografie en aërodynamisch transport en ook optische eigenschappen met een variëteit aan lichtverstrooi-fenomenen.

Een eerste methode om deeltjes te bepalen berust op het **Coulter principe**: als een niet geleidend deeltje gesuspendeerd wordt in een geleidend medium en men plaatst deze in een smalle opening tussen twee platen, dan zal de weerstand stijgen in functie van de oppervlakte van het deeltje, welke afhangt van de diameter van dit deeltje.

Een volgende reeks van methoden steunt op transporteigenschappen. De **gravitationele sedimentatie** steunt op de valsnelheid van de verschillende deeltjes volgens de wet van Stokes. De **centrifugale sedimentatie** kan geringere groottes meten en verloopt sneller dan de gravitationele sedimentatie.

Bij de **hydrodynamische chromatografie** wordt een suspensie van deeltjes in de mobiele fase geïnjecteerd. Deze passeert door een kolom met een stationaire fase van vaste bolletjes. Hoe groter de deeltjes, hoe sneller ze elueren aangezien de grotere deeltjes niet zo dicht bij het oppervlak van de vaste fase geraken waar de snelheid lager is.

Aërodynamisch transport is een volgende methode. Hierbij worden de deeltjes door de lucht vervoerd met een constante snelheid. Via een venturi-opening komen ze in een snellere luchtstroming waardoor de kleinere deeltjes meer versnellen dan de grotere. Twee laserstralen met een bepaalde afstand tussen, meten dan de tijd en deze tijden worden omgezet in deeltjesgroottedistributie.

Van de optische methoden is de **optische blokkage** techniek de meest eenvoudige: de deeltjes vliegen individueel door een verlichte zone. De hoeveelheid invallend licht op de fotodiode vermindert in functie van de oppervlakte van het deeltje, welke afhangt van de diameter van het deeltje.

De systemen die gebruik maken van **strooilight** kunnen ingedeeld worden in twee categorieën: de gemiddelde tijd lichtverstrooiing en de tijdafhankelijke verstrooiing.

In de eerste categorie wordt de lichtintensiteit of zijn ruimtelijke distributie gemeten zoals bij de laserdiffractie.

In de tweede categorie wordt slechts een klein volume van de suspensie in het brandpunt van de laserstraal bekeken. De strooistraling wordt herhaaldelijk en in voldoende kleine tijdsintervallen gemeten. Op elk ogenblik is de lichtintensiteit een functie van de relatieve positie van de deeltjes en van het verschil in optische weglengte tot de detector. De tijdsafhankelijkheid wordt beheerst door de Brownse beweging van de deeltjes in een gecondenseerde fase.

In het kader van de optimalisering en uniformisering van de analysemethoden beschreven in het afvalstoffenanalysecomendium werden volgende technieken/instrumenten als onderzoeksobject weerhouden als bepalingsmethoden voor het kleigehalte :

- (referentie) pipet-methode volgens Robinson-Köhn (sedimentatie)
- sedigraph (fotosedimentatie)
- laserdiffractie (lichtverstrooiing)

5.1 Sedimentatie methoden

5.1.1 Principe sedimentatie

De meetmethode berust op de relatie die bestaat tussen de valsnelheid van een deeltje in een suspensie en de diameter van dat deeltje. Deze valsnelheid wordt bepaald door:

de versnelling van de zwaartekracht

$$F = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{d(v)^3}{8} \cdot (r_s - r_l) \cdot g$$

en door de opwaartse druk van de vloeistof

$$F = 3 \cdot \pi \cdot d(s) \cdot \rho \cdot v$$

Gecombineerd leveren deze twee vergelijkingen de wet van Stokes op:

$$v = g \cdot (r_s - r_l) \cdot \frac{d(stk)^2}{18 \cdot \rho}$$

waarin:

- v = valsnelheid in m/sec
- g = versnelling van de zwaartekracht in m/sec²
- r_s = dichtheid van het deeltje in kg/m³
- r_l = dichtheid van de vloeistof in kg/m³
- d = diameter van het deeltje in m
- ρ = viscositeit van de vloeistof in kg/(m · sec)

Voor de geldigheid van de wet van Stokes wordt aangenomen dat:

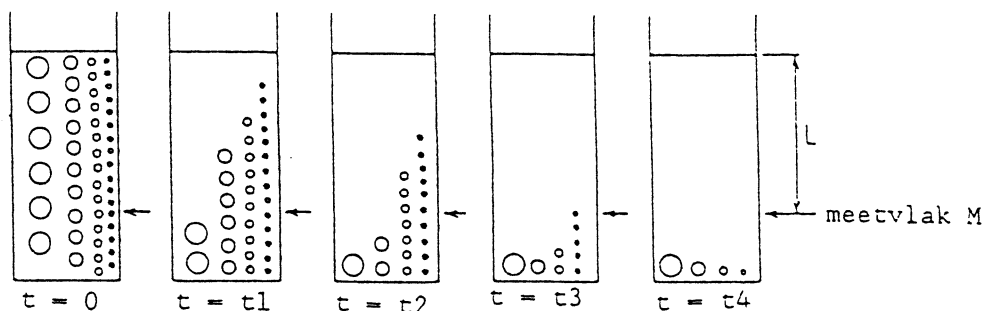
1. de uiteindelijke valsnelheid onmiddellijk wordt bereikt als de suspensie begint te bezinken
2. de deeltjes glad zijn en bolvormig
3. de opwaartse beweging in de suspensie geheel is toe te schrijven aan de viscositeit van de vloeistof
4. er geen wisselwerking bestaat tussen deeltjes en wand van het sedimentatievat en tussen deeltjes onderling.

Aan voorwaarde 2 wordt niet voldaan. Lutumdeeltjes zijn plaatvormig en de gemeten diameter moet worden beschouwd als een berekenbare, schijnbare diameter : een deeltje bezinkt met dezelfde snelheid als waarmee een bolvormig deeltje met diameter d(Stk) zou bezinken. Aan voorwaarden 3 en 4 wordt niet altijd voldaan. Zoals verderop wordt aangetoond, kan dit tot fouten in de bepaling aanleiding geven.

Het sedimentatie principe wordt als bepalingstechniek gebruikt bij de pipetmethode en de fotosedimentatie.

5.1.2 Pipet-methode volgens Robinsohn-Köhn

De bepaling van korrelgroottefracties met de pipetmethode is gebaseerd op een internationale afspraak waarbij de korrelgroottefracties in termen van de bezinkingssnelheid werden gedefinieerd. In figuur 1 is modelmatig aangegeven hoe een suspensie van deeltjes van verschillende afmeting bezinkt.



figuur 1 : sedimentatiemodel

De tijd t , die een bepaalde grootteklasse nodig heeft om het meetvlak M op afstand L vanaf de vloeistofspiegel van de suspensie te passeren kan worden afgeleid uit de wet van Stokes :

$$t = \frac{18 \cdot \rho \cdot L}{g \cdot (r_s - r_l) \cdot d(stk)^2}$$

De bezinkingstijd van de fractie aan deeltjes kleiner dan of gelijk aan $2 \mu\text{m}$ bij 20°C op een diepte 10 cm werd op 8 uur gesteld. In tabel 8 wordt de sedimentatietijd van $2 \mu\text{m}$ kleideeltjes gegeven bij verschillende temperaturen. De tijd is berekend voor 10-cm sedimentatiediepte in gedistilleerd water, $0,5 \text{ g/l}$ HMP (dispergeermiddel) en 5g/l HMP (deeltjesdichtheid 2600 kg/m^3).

Tempera- ture	Viscosity			Settling time		
	Distilled H ₂ O	0.5 g/L HMP	5.0 g/L HMP	Distilled H ₂ O	0.5 g/L HMP	5.0 g/L HMP
	$10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$			h		
$^\circ\text{C}$						
18	1.0530	1.0553	1.0759	8.39	8.41	8.58
20	1.0020	1.0042	1.0238	7.99	8.00	8.16
22	0.9548	0.9569	0.9756	7.61	7.63	7.78
24	0.9111	0.9131	0.9310	7.26	7.28	7.42
26	0.8705	0.8724	0.8895	6.94	6.95	7.09
28	0.8327	0.8345	0.8508	6.64	6.65	6.78
30	0.7975	0.7992	0.8149	6.36	6.37	6.50

tabel 8 : tijd voor 10 cm sedimentatiediepte van $2 \mu\text{m}$ kleideeltjes bij verschillende temperaturen

In tabel 9 wordt de sedimentatiediepte van $2 \mu\text{m}$ kleideeltjes weergegeven in functie van temperatuur en tijd in $0,5 \text{ g/l}$ HMP.

Temperature	Viscosity	Sampling depth			
		4.5 h	5.0 h	5.5 h	6.0 h
	$10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	cm			
$^\circ\text{C}$					
20	1.0042	5.6	6.2	6.9	7.5
21	0.9800	5.8	6.4	7.0	7.7
22	0.9569	5.9	6.5	7.2	7.9
23	0.9345	6.0	6.7	7.4	8.1
24	0.9131	6.2	6.9	7.6	8.2
25	0.8923	6.3	7.0	7.7	8.4
26	0.8724	6.5	7.2	7.9	8.6
27	0.8532	6.6	7.4	8.1	8.8
28	0.8345	6.8	7.5	8.3	9.0
29	0.8166	6.9	7.7	8.4	9.2
30	0.7992	7.1	7.8	8.6	9.4

tabel 9 : sedimentatiediepte voor $2 \mu\text{m}$ kleideeltjes i.f.v. tijd en temperatuur

De bezinkingssnelheid voor de overige fracties is hiervan afgeleid via de wet van Stokes door aan te nemen dat de deeltjes bolvormig zijn en dat de dichtheid 2600 kg/m³ bedraagt. De invloed van verschillende densiteiten is af te leiden uit tabel 10 voor de sedimentatietijd van de 5 en 20 µm fracties.

Tempera- ture	5-µm Particle size			20-µm Particle size		
	Particle density (Mg/m ³)			Particle density (Mg/m ³)		
	2.4	2.6	2.8	2.4	2.6	2.8
°C	time (min)					
20	87.7	76.8	68.3	5.5	4.8	4.3
21	85.7	75.0	66.7	5.4	4.7	4.2
22	83.7	73.2	65.1	5.2	4.6	4.1
23	81.7	71.5	63.6	5.1	4.5	4.0
24	79.9	69.9	62.1	5.0	4.4	3.9
25	78.0	68.3	60.7	4.9	4.3	3.8
26	76.3	66.8	59.3	4.8	4.2	3.7
27	74.6	65.3	58.0	4.7	4.1	3.6
28	73.0	63.9	56.8	4.6	4.0	3.5
29	71.4	62.5	55.6	4.5	3.9	3.5
30	69.9	61.2	54.4	4.4	3.8	3.4

tabel 10 : tijd voor 10 cm sedimentatiediepte van 5 en 20 µm fractie bij verschillende temperaturen en verschillende densiteiten⁶

De wet van Stokes geldt op het ogenblik dat er evenwicht is ingetreden tussen de zwaartekracht en de opstuwende kracht. Er wordt verondersteld dat dit evenwicht zich onmiddellijk instelt (voorwaarde 1). De wet van Stokes mag verder slechts toegepast worden voor een Reynoldsgetal kleiner dan 0.2 of 0.25 (afhankelijk van de geraadpleegde literatuur). Dit komt overeen met een maximale deeltjesdiameter tussen de 61 µm en 66 µm.

Bij 20°C en een $R_e < 0.2$ bekomt men:

$$d_{\max} = 61.4 \text{ µm}$$

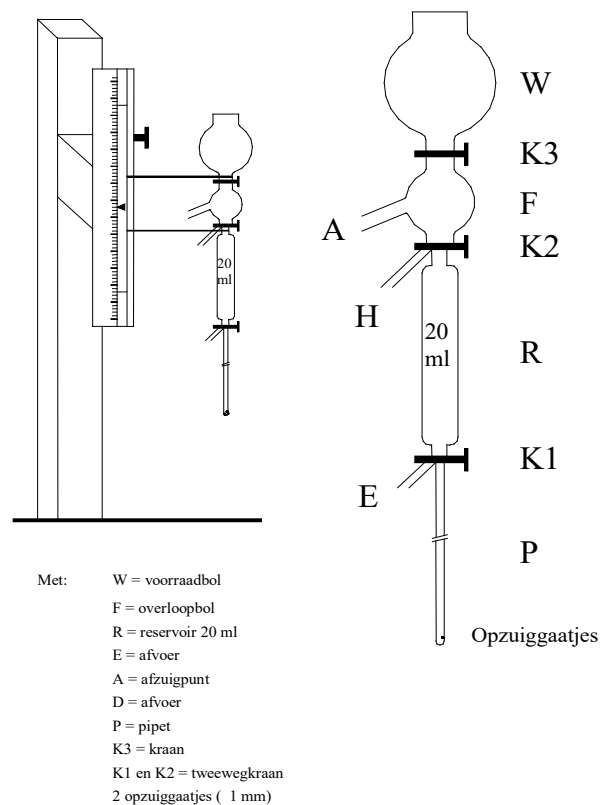
Bij 20°C en een $R_e < 0.25$ bekomt men:

$$d_{\max} = 66.1 \text{ µm}$$

De kleinst te meten diameter is 1µm, maar reeds bij een diameter kleiner dan 5µm neemt de precisie af. Bij deze kleine diameters verstoort de willekeurige Brownse beweging de gelijkmatige bezinking van de deeltjes.

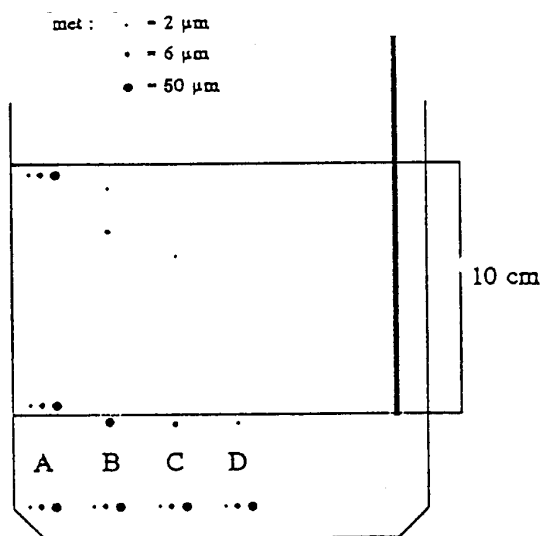
De meting van de concentratie per diameter kan gebeuren door het pipetteren van fracties op bepaalde hoogtes in de sedimentatiecilinder na berekende bezinkingstijden. Voor het pipetteren op een bepaalde diepte wordt gebruik gemaakt van een Robinson-Köhn pipet voorgesteld in figuur 2. De sedimentatiecilinder wordt gevuld met deeltjes < 50 (of 63 µm), water en dispergeermiddel en geschud om een homogene suspensie te bekomen, zoals weergegeven in tijdstip 0 van figuur 1 of toestand A van figuur 3. Zowel aan de oppervlakte als op de bodem van de sedimentatiecilinder bevinden zich op tijdstip 0 deeltjes met een diameter van 2, 6 en 50 µm. Na een bepaalde tijd zijn de zwaarste deeltjes van 50µm bezonken over een afstand van 10 cm. Dit betekent dat er in de bovenste 10 cm van de suspensie geen deeltjes groter dan 50 µm meer voorkomen, zoals weergegeven in toestand B van figuur 3.

⁶ G. W. Gee and J. W. Bauder, Particle size analysis, Methods of soil analysis : Part 1 - Physical and Mineralogical methods, p. 383 - 411, 1986



figuur 2 : Robinson-Köhn pipet of Andreasen pipet

Indien op een diepte van 10 cm een staal wordt genomen, dan zal dit enkel deeltjes bevatten die kleiner zijn dan $50 \mu\text{m}$. In toestand C en D van figuur 3 geldt hetzelfde voor deeltjes kleiner dan $6 \mu\text{m}$ en $2 \mu\text{m}$. Uit het verschil van de massa van deze gepipetteerde monsters, kan men een distributie bekomen.



figuur 3 : Principe van sedimentatie

Indien het gaat om niet-sferische deeltjes (klei), dan wordt aan de hand van de bezinkingssnelheid een equivalente diameter berekend, die overeenkomt met de diameter van een sferisch deeltje met dezelfde valsnelheid als het beschouwde deeltje. Men spreekt dan van een Stokes-equivalente diameter.

5.1.3 *Fotosedimentatie (Sedigraph)*

De Sedigraph is een analysetoestel dat eveneens gebaseerd is op de sedimentatietheorie van Stokes. Ook hier worden de deeltjesgroottes bepaald op bepaalde tijdstippen in functie van de hoogte. De relatieve deeltjesconcentratie wordt dus gemeten op vooraf geselecteerde hoogte en tijd. Tijdens de initiële fase wordt de suspensie homogeen gemengd door het mengsel snel door de meetkamer te laten circuleren. De circulatie wordt dan gestopt en de relatieve deeltjesconcentratie wordt gemeten op geselecteerde verticale afstanden ten opzichte van het bovenste gedeelte van de meetcel en op geselecteerde tijdstippen nadat de circulatie is gestopt. De deeltjesgrootte wordt bepaald met behulp van röntgenstralen. Afhankelijk van de deeltjesgrootte zal een deeltje een bepaalde hoeveelheid x-stralen absorberen. De hoeveelheid geabsorbeerde straling is recht evenredig met de deeltjesgrootte. De straling wordt gedetecteerd met een scintillatiedetector.

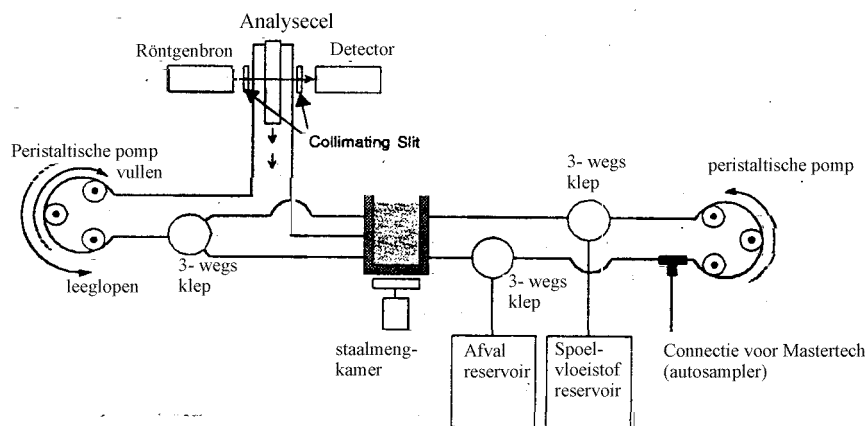
Bij deze techniek wordt de korrelgrootteverdeling bepaald door de afname in stralingsabsorptie van Röntgenstraling omdat de golflengte daarvan in het algemeen veel kleiner is dan de afmeting van de te meten deeltjes, 0,01 - 10 nm. De mate waarin deze straling wordt geabsorbeerd, wordt bepaald door de wet van Lambert-Beer.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

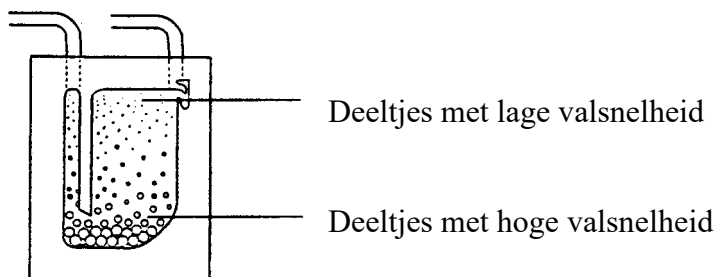
waarin:

E	de extinctie (extinctie-eenheden (EE))
I_0	de intensiteit van het invallende licht (cd)
I	de intensiteit van het doorgelaten licht (cd)
ε	de extinctiecoëfficiënt (m^2/kg)
c	de concentratie (kg/m^3)
l	de weglengte van de meetcel (m).

Afhankelijk van de concentratie en extinctiecoëfficiënt zal een gedeelte van het licht worden geabsorbeerd. Tijdens de bezinking neemt de absorptie evenredig af met de concentratie van de suspensie, mits ε voor alle bestanddelen van de suspensie een gelijke waarde heeft. Vermoedelijk is dit niet het geval, waardoor meetresultaten van monsters met een verschillende minerale samenstelling niet meer goed met elkaar kunnen worden vergeleken. Zowel de analyse met Sedigraph als de dataverwerking zijn volledig geautomatiseerd. Voor een schematische voorstelling van de Sedigraph en de analysecel zie figuur 4 en figuur 5.



figuur 4 : Schematische voorstelling van de Sedigraph (ref: Sedigraph 5100, Operator's Manual, August 1998)



figuur 5 : Schematische voorstelling van de analysecel (ref: Sedigraph 5100, Operator's Manual, August 1998)

5.1.4 Storingen

- *de Brownse beweging*

De derde voorwaarde voor de geldigheid van de wet van Stokes (zie § 5.1.1) is dat de opwaartse beweging in de suspensie geheel moet zijn toe te schrijven aan de viscositeit van de vloeistof.

Hieraan wordt bij zeer kleine deeltjes in het algemeen niet voldaan. Deze deeltjes diffunderen door de vloeistof onder invloed van de Brownse beweging. Deze diffusie werkt gedeeltelijk tegengesteld aan de zwaartekracht. Tengevolge van de Brownse beweging zullen de deeltjes meer of minder in de bezinking gehinderd worden.

Voor deeltjes met een soortelijke massa van $2,65 \text{ g/cm}^3$ en een afmeting $> 0,5 \mu\text{m}$ is deze beweging verwaarloosbaar ten opzichte van de sedimentatiesnelheid. De Brownse beweging stoort dan ook niet bij de pipetmethode.

Wanneer bij de fotosedimentatie de detectie echter plaats vindt door een meting over de gehele hoogte van het vat zal de Brownse beweging wel storen. Vooral boven in het meetvat, waar zich de kleinste deeltjes bevinden, zal de afname van de lichtabsorptie niet kunnen worden beschreven uitsluitend op basis van de wet van Stokes.

- *de wisselwerking tussen deeltjes en de wand van het sedimentatievat en tussen deeltjes onderling*

Voorwaarde 4 voor de geldigheid van de wet van Stokes (zie § 5.1.1) berust op de veronderstelling dat de beweging van een deeltje niet mag worden beïnvloed door de wanden van het suspensievat en/of door de andere deeltjes.

Vlak bij de wand van het vat zal de weerstand tegen het bezinken van de suspensie groter zijn dan in het midden van het vat. Dit is het 'wall-effect'. Voor de pipetmethode werd aangetoond dat bij gebruik van een cilinder met een doorsnede van 6 cm het effect van de wand verwaarloosbaar is.

Bij de sedimentatiemethoden met fotometrische detectie is dit effect mogelijk niet te verwaarlozen. Daar wordt immers van wand tot wand gemeten.

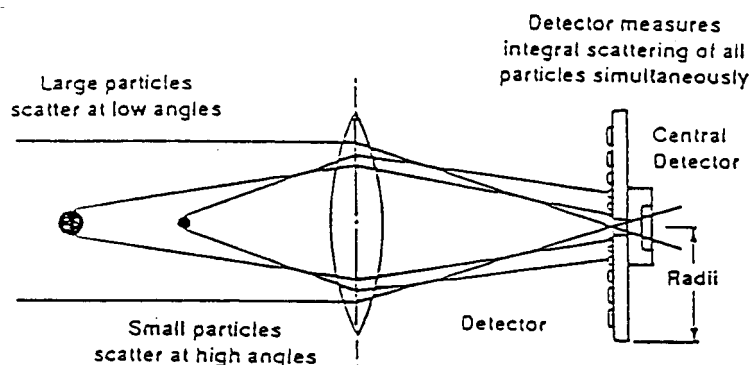
Door onderlinge beïnvloeding tussen deeltjes kan de sedimentatiesnelheid van de deeltjes veranderen. Bij een hoge concentratie van deeltjes kunnen clusters ontstaan. Grotere deeltjes kunnen de valsnelheid van kleinere beïnvloeden. Bij de pipetmethode wordt deze storing tegengegaan door de grotere deeltjes (in casu $> 38 \mu\text{m}$) met behulp van een natte zeving uit de suspensie te verwijderen voordat de meting plaatsvindt. Bij de fotosedimentatie wordt de meting in de regel uitgevoerd in een niet te geconcentreerde suspensie.

5.2 Laserdiffractie

5.2.1 Principe laserdiffractie

De laserdiffractietechniek is een optische techniek. Wanneer een monochromatische lichtstraal een deeltje raakt, wordt deze gedeeltelijk gebroken en doorgelaten, gedeeltelijk geabsorbeerd, gedeeltelijk teruggekaatst en gedeeltelijk afgebogen. Het totale effect is de verstrooiing van de lichtstraal.

De lichtstraal wordt verstrooid en uit het beeld dat via een lens op een lichtgevoelige detector ontstaat, wordt met behulp van een mathematische algoritme de korrelgrootteverdeling berekend volgens de theorie van Fraunhofer (figuur 6).



figuur 6 : Diffractiehoek afhankelijk van deeltjesgrootte (Ref: Malvern Instruments Ltd-Master Sizer User manual)

Het verstrooiingsbeeld van een deeltje dat zich in de lichtweg bevindt, bestaat uit afwisselend lichte en donkere concentrische ringen.

Uit de straal van de cirkels kan de diameter $d(p)$ van het deeltje worden berekend volgens de volgende formule:

$$R_0 = \text{functie van} \left(f \cdot \text{golflengte} / d(p) \right)$$

Hierin is

R_0 = straal van de binnenste donkere ring en

f = de brandpuntsafstand van de gebruikte lens

De intensiteit van de lichtcirkels is ook een functie van de deeltjesgrootte, bij kleinere deeltjes is de intensiteit geringer dan bij grotere deeltjes. Voor deeltjes met een diameter die veel groter is dan de golflengte van het gebruikte licht (i.c. groter dan 4 μm) geldt dat de intensiteit van het doorgelaten en teruggekaatste licht verwaarloosbaar is ten opzichte van die van het afgebogen licht. Het buigingspatroon is dan alleen afhankelijk van vorm en grootte van het deeltje. Uit het patroon kan de "projected area" diameter $d(p)$ worden berekend.

Van ieder deeltje wordt dus de diameter gemeten van de doorsnede, die loodrecht staat op de richting van de lichtstraal. Bij bolvormige deeltjes is dit de werkelijke diameter, maar bij plaatvormige deeltjes hangt de gemeten diameter af van de stand van het deeltje ten opzichte van de richting van de lichtstraal. Bij de meting zijn de deeltjes echter niet in rust, de meting wordt in het algemeen uitgevoerd in een suspensie, die op het moment van de meting ultrasoon wordt getrild.

De diameter die op deze manier wordt gemeten is de dynamische "projected area" diameter, $d(p)$.

Deze theorie kan echter niet worden toegepast wanneer de diameter van de deeltjes ongeveer even groot of iets kleiner is dan de golflengte van het gebruikte licht (632 of 750 nm, instrumentafhankelijk). Dan is de intensiteit van het doorgelaten en teruggekaatste licht niet meer verwaarloosbaar ten opzichte van het afgebogen licht. Voor de deeltjes tussen 0,1 en ca 4 μm en dus voor lutumdeeltjes maakt men gebruik van de Mie-theorie, die het effect van de gehele verstrooiing beschrijft.

Voor de bepaling van deze deeltjes zijn, naast vorm en grootte de volgende optische eigenschappen van belang : het verschil tussen de brekingsindex van het deeltje en die van de waterige oplossing en de mate waarin een deeltje licht kan absorberen of terugkaatsen. Deze twee eigenschappen zijn voor klei en zand verschillend en ook binnen de groep van kleimineralen komen verschillen voor (tabel 11).

	n
Water	1,33
Kwarts	1,54
Kaolinit	1,56
Illiet	1,57-1,61
Montmorilloniet	1,50-1,64

tabel 11 : brekingsindex voor water en mineralen

Hierdoor kunnen ongelijke meetresultaten worden verkregen voor monsters die wel een gelijke korrelgrootteverdeling hebben, maar een ongelijke minerale samenstelling. De allerkleinste deeltjes (< 0.1 μm) kunnen niet worden gemeten met behulp van laserdiffractie.

5.2.2 Laserdiffractie meetmethode

De laserdiffractiemethode is zoals eerder gemeld gebaseerd op de verstrooiing van een laserstraal door deeltjes die in de afgelegde weg van de laser liggen. De

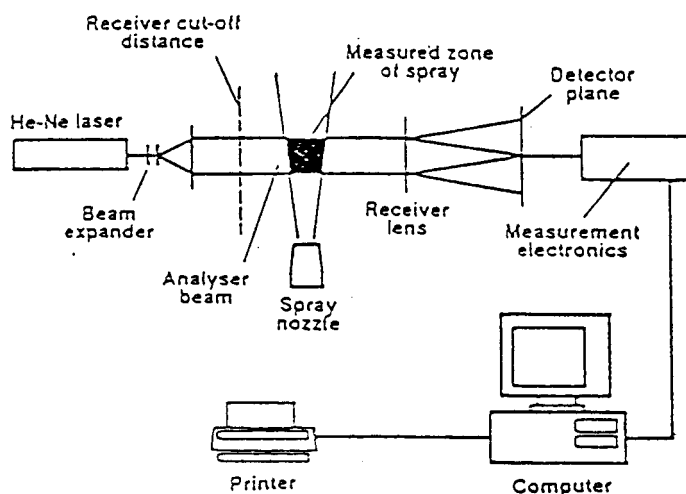
karakterisatie van de deeltjesgrootteverdeling met behulp van laserdiffractie berust op het principe van de interactie van elektromagnetische golven met deeltjes.

Wanneer een elektromagnetische golf onder welbepaalde condities een deeltje raakt, kan absorptie, diffractie en transmissie optreden. Wanneer de afmetingen van het deeltje veel groter zijn dan de golflengte van het licht kan de diffractietheorie toegepast worden.

Als gevolg van interferentie tussen de gediffracteerte golven, wordt op het detectievlak een interferentiepatroon met uitdovingsringen waargenomen. Door de aanwezigheid van deeltjes met verschillende afmetingen, wordt op het detectievlak de som van de interferentiepatronen als lichtintensiteit gemeten. Via een stelsel van vergelijkingen en de methode van de kleinste kwadraten som kan het waargenomen patroon omgezet worden naar een relatieve volumedistributie. Bij de omzetting van het waargenomen patroon naar een relatieve volumedistributie wordt verondersteld dat alle deeltjes uniforme optische eigenschappen hebben en bolvormig zijn.

Bij een te hoge deeltjesconcentratie kan het gebeuren dat een verstrooide lichtstraal nogmaals verstrooid wordt op een deeltje alvorens het de detector kan bereiken. Bij een te lage deeltjesconcentratie krijgt men een te lage respons op de detector om een representatief resultaat te bekomen.

Het laserlicht treedt een ruimtefilter (beam expander) binnen. Deze dient voor het tot 18 mm verbreden van de laserbundel. De ruimtefilter bestaat uit een lens, die het licht focusseert op een 35 μm grote punt, en een andere lens, die het door het punt uitgestraalde licht tot een evenwijdige bundel omvormt (figuur 7).



figuur 7 : Opstelling van de laserdiffractie (Ref: Malvern Instruments Ltd-Master Sizer User manual)

Deze bundel valt de meetcel binnen waar het licht door het monster verstrooid wordt. Het door het monster afgebogen licht valt in op de detector. De lens is zo geplaatst dat het verstrooide licht van de deeltjes met dezelfde afmetingen op dezelfde afstand van het centrum van de detector valt, onafhankelijk van de positie van deze deeltjes. De plaats van de detector ten opzichte van de laserbundel is zeer belangrijk. Hiermee valt of staat de meetnauwkeurigheid. De plaats wordt ingesteld door middel van de software van het instrument.

6 Voorbehandeling

6.1 Voorbehandeling beschreven in literatuur

*"The use of pretreatments involves the risk of altering or destroying fractions of the soil other than those for which the treatments are intended. In many cases, however, the investigator has very little choice; either pretreatments are utilised or the obtainable data are very much limited. The pretreatments are designed to have a minimum effect on constituents other than those to be eliminated. Even so, the philosophy of using a minimum of pretreatments remains sound."*⁷

Voorbehandeling van monsters om de scheiding of dispersie van deeltjes te verhogen is een determinerende factor in de deeltjesgrootteanalyse. Bodems bevatten doorgaans organisch materiaal en dikwijls ijzeroxide en carbonaat deklagen die deeltjes samenbinden. Chemische voorbehandeling wordt gebruikt ter verwijdering van deze deklagen. Na de voorbehandeling worden de bodemdeeltjes gedispergeerd in een waterige oplossing die een chemisch disperseermiddel bevat (bv. natrium polyfosfaat) om afstotende krachten tussen de bodemdeeltjes te handhaven gedurende de bepaling.

6.1.1 Verwijderen van oplosbare zouten en carbonaten

Bodemmonsters die oplosbare zouten bevatten kunnen moeilijk gedispergeerd en gefractioneerd worden als een gevolg van de flocculerende werking van de zouten. Als de oplosbare zouten aanleiding geven tot een alkalische bodemsuspensie, zal waterstofperoxide afgebroken worden, en wordt bijgevolg de verwijdering van organisch materiaal moeilijk of zelfs onmogelijk.

De aanwezige carbonaten die doorgaans in bodems voorkomen in een voldoende grote hoeveelheid zijn magnesium- en calciumcarbonaten. Alleen na verwijdering van de carbonaten kan een zinvolle scheiding tot stand komen tussen de leem- en kleifraction. Verder is de efficiëntie van waterstofperoxide in alkalisch milieu, zoals reeds vermeld, gering zodanig dat carbonaten dienen verwijderd te worden in het geval het organisch materiaal dient geoxideerd te worden door dit reagens.

Zouten worden doorgaans verwijderd door oplossen in water. Het wassen dient herhaald te worden totdat de totale concentratie aan zouten kleiner is dan 10 mM. Carbonaten kunnen verwijderd worden door behandeling met natriumacetaat of een ander zuur (oplosbare zouten worden bij deze behandeling eveneens verwijderd). De o-NEN 5753 gebruikt hiervoor zoutzuur. In Nederland is - op verzoek van de werkgroep Bodemkenmerken van het NNI - een vergelijkend onderzoek uitgevoerd door BLGG, RIJP en DBW/RIZA om te zien of de acetaatmethode ook voor Nederlandse bodems geschikt is en om na te gaan of kleimineralen zouden oplossen in zoutzuur⁸. Geconcludeerd werd dat de acetaatmethode niet geschikt is voor Nederlandse bodems vanwege een grotere kans op coagulatie en slechte peptisatie van de suspensie. Ook bleek dat het calciumcarbonaat met de acetaatbuffer niet volledig in oplossing gebracht werd. Bovendien bleek de pH tijdens de behandeling met zoutzuur niet te dalen onder de waarde van 2 - 2,5. Bij deze pH is de oplosbaarheid

⁷ G. W. Kunze, Pretreatment for mineralogical analysis, Methods of soil analysis : Part 1 - Physical and Mineralogical methods, p. 569 - 577, 1986

⁸ F.T. Blank, the use of acetic acid and hydrochloric acid for the determination of particle size distribution in mineral soil, BLGG, niet gedateerd

van kleimineralen nog zeer laag. Geadviseerd werd dan ook om te blijven bij de zoutzuurmethode en dit advies is door de NNI werkgroep overgenomen.

6.1.2 Verwijderen van organisch materiaal

Organisch materiaal bezit een klittend vermogen en dient om deze reden verwijderd te worden indien dispersie van het monster noodzakelijk is. Waterstofperoxide (H_2O_2) wordt doorgaans gebruikt ter verwijdering van het organisch materiaal en wordt aanbevolen in de meeste standaarden. Efficiënt gebruik van waterstofperoxide veronderstelt een zuur milieu (zie ook verwijdering carbonaten).

6.1.3 Verwijdering van ijzeroxiden

Vrije ijzeroxides, voorkomend als afzonderlijke deeltjes of als deklaag, kunnen verwijderd worden alvorens mineralogische scheiding uit te voeren. Hematiet en goethiet treden dikwijls op als bindmiddel in bodems.

6.1.4 Dispersie

Dispersie van de bodem kan zowel op chemische als op fysische wijze plaats vinden. Na verwijdering van carbonaten, ijzeroxide en organisch materiaal wordt chemische dispersie toegepast op een bodem. De chemische dispersie zorgt voor een repulsie van de deeltjes. Een aantal disperseermiddelen worden gebruikt, maar natrium hexametafosfaat (HMP) is veruit het meest courante.

Fysische methoden van dispersie houden een scheiding in van de individuele deeltjes door een mechanisch of fysisch proces, zoals wrijven, rollen, schudden of vibreren. Fysische methoden zoals een elektrische mixer worden soms samen met chemische disperseermiddelen aangewend.

Bij ultrasoon dispersie worden trillende geluidsgolven door de bodemoplossing gestuurd. Deze geluidsgolven produceren microscopische belletjes die inzakken en aanleiding geven tot cavitatie. Het vrijkomen van intense cavitatie energie zorgt voor het openbarsten van bodem aggregaten en bijgevolg voor dispersie. Een initiële bezorgdheid bij deze dispersiemethode was dat mogelijk primaire deeltjes werden vernietigd. Er werd echter aangetoond dat ultrasone vibratie geen afbraak van het kristalrooster noch breuk van primaire deeltjes veroorzaakte.⁹

Een belangrijk verschil tussen methoden beschreven in de literatuur is de gebruikte fractie die in suspensie wordt gebracht na zeping. Een nadeel van deze zeping is, dat een nogal arbeidsintensief onderdeel aan de bepaling wordt toegevoegd. Voordeel is, dat de storing van grotere op kleinere deeltjes aanzienlijk afneemt, zeker bij de sedimentatiemethoden maar ook bij de laserdiffractie. Voor beide meetmethoden geldt dat de meting beter verloopt naarmate de breedte van de korrelgrootteverdeling geringer is. Bovendien wordt het totale aantal deeltjes in de suspensie lager; hierdoor wordt beter voldaan aan voorwaarde 4 (zie § 5.1.1) voor de geldigheid van de wet van Stokes.

⁹ R. Saly, Use of ultrasonic vibration for dispersing of soil samples, So. Soil Sci., 1967, 1547 - 1559

7 Vergelijking van voorbehandelingsmethoden

Op basis van het literatuuroverzicht werd binnen het laboratorium verder onderzoek uitgevoerd naar mogelijke tijdsverkortingen van de voorbehandelingsprocedure. De huidige toegepaste voorbehandeling zoals beschreven in AAC 2/II/A.6 neemt tussen de 5 à 7 werkdagen in beslag. Er werd naar gestreefd een adequate voorbehandeling te ontwikkelen die kan uitgevoerd worden binnen de termijn van één werkdag.

7.1 Verkorten van de voorbehandeling volgens AAC 2/II/A.6

7.1.1 Ultrasoonbad (70°C)

Er werd nagegaan of het uitvoeren van de verschillende voorbehandelingsstappen in een verwarmd ultrasoonbad (70°C) tot een verkorting van de voorbehandeling leidde. Dit, onder andere, door een betere menging van het monster met de reagentia te bewerkstelligen. Om na te gaan of de ultrasone trillingen geen invloed hebben op de granulometrie werd in eerste instantie twee monsters met code 20006637 en 00RAN093 voorbereid volgens de conventionele methode (AAC 2/II/A.6) enerzijds en in een verwarmd ultrasoonbad anderzijds. Beide monsters bevatten geen carbonaten, waardoor de carbonaatverwijderingsstap niet werd uitgevoerd. De gevolgde werkwijze wordt hieronder beschreven

7.1.1.1 Zeven over 2mm

De monsters worden gedroogd en gezeefd over een zeef van 2 mm.

7.1.1.2 Verwijderen organisch materiaal

Ongeveer 30 g van het gezeefde monster wordt in een hoge beker van 1 liter gebracht. Deze beker wordt in het verwarmde ultrasoonbad gezet, en het bad wordt ingeschakeld. Aangezien er geen carbonaten aanwezig waren werd meteen gestart worden met de vernietiging van het organisch materiaal. Om het organisch materiaal te verwijderen wordt aan de beker 50 ml verdunde H₂O₂ (300 ml H₂O₂ 30% / liter) toegevoegd en vervolgens ½ uur laten reageren. Hierna wordt gespreid over 2 uur, 75 ml geconc. H₂O₂ 30% toegevoegd. Vervolgens laat men nog een half uur reageren in het ultrasoonbad. De beker wordt uit het bad genomen en gespoeld met 250 ml MQ-water. Laat overnacht bezinken, hevel de bovenstaande heldere vloeistof af en droog bij 105°C.

7.1.1.3 Bepaling zand-, klei- en leemfractie.

De klei- en leemfracties werden bepaald met de pipetmethode volgens Robinson-Köhn.

	Conventionele methode			Ultrasoonbad 70°C		
Monster	% zand	% leem	% klei	% zand	% leem	% klei
00RAN093	81.9	11.9	6.6	83.8	9.0	6.7
20006637	81.9	11.6	6.4	82.6	9.4	6.9

tabel 12 : vergelijking resultaten conventionele methode en ultrasoonbad 70°C

De voorbehandeling uitgevoerd in ultrasoonbad bij 70°C geeft geen significante verandering ten opzichte van de conventionele methode (deze stelling wordt verder eveneens bewezen op basis van XRD-analyse van de voorbehandelde monsters).

7.1.2 Reactievat met UV-lamp en O₂-doorborreling

Een carbonaat en organisch materiaal bevattend monster met code 20006753 werd in een reactievat gebracht uitgerust met UV-licht en doorborreling van zuurstof. UV-licht en de O₂-doorborreling worden gebruikt om het aanwezige organische materiaal en de carbonaten sneller te laten afbreken. Volgende voorbereiding werd uitgevoerd

7.1.2.1 Zeven over 2mm.

Het monster wordt gedroogd en gezeefd over een zeef van 2 mm.

7.1.2.2 Vernietigen carbonaten

20 g van het monster wordt in reactievat gebracht en 30 ml Na-acetaatoplossing 1 M pH 5 wordt toegevoegd. Via een magnetische roerder wordt het monster gemengd en tegelijkertijd doorborreld met een constante zuurstofstroom. Er wordt langzaam - gespreid over één uur - 20 ml Na-acetaat-oplossing toegevoegd.

7.1.2.3 Verwijdering organisch materiaal

Na de carbonaatverwijderingsstap (1 uur) wordt de UV-lamp aangeschakeld (de zuurstof blijft men doorborrelen). Er wordt 50 ml H₂O₂ 30 % toegevoegd. De totale duur van deze stap bedraagt 2 uur. Vervolgens brengt men de inhoud van de buis over in een beker van 1 liter en wordt gespoeld met 250 ml MQ-water.

Men laat overnacht bezinken en de bovenstaande heldere vloeistof wordt afgeheveld. Het monster wordt dan gedroogd bij 105 °C.

7.1.2.4 Bepaling zand-, klei- en leemfractie

De bepaling van de fracties met de pipetmethode was onmogelijk omdat het monster in een korte tijdspanne volledig bezonk en staalname bijgevolg onmogelijk was. Dit monster werd ook op de conventionele manier voorbehandeld en hier kon - zoals verwacht - wel een meting met de pipet uitgevoerd worden. Deze voorbehandelingsprocedure in reactievat met UV-lamp en O₂-doorborreling werd bijgevolg niet verder bestudeerd.

7.1.3 Ultrasoonbad (70°C) en O₂-doorborreling

Een 5-tal monsters werden in een verwarmd ultrasoonbad voorbehandeld onder zuurstof doorborreling. Alle monsters bevatten carbonaten, voor de verwijdering van de carbonaten werd een Na-acetaatoplossing gebruikt, zoals beschreven in de conventionele methode. Volgende voorbehandeling werd uitgevoerd.

7.1.3.1 Zeven over 2mm

De monsters worden gedroogd en gezeefd over een zeef van 2 mm.

7.1.3.2 Verwijdering carbonaten

Ongeveer 20 g van het monster wordt in een beker in het verwarmde ultrasoonbad geplaatst. Aan elke fles wordt vervolgens 50 ml Na-acetaatoplossing 2 M (pH 5) toegevoegd, de zuurstofkraan wordt opengedraaid en men laat de mengsels ½ uur reageren.

7.1.3.3 Verwijdering organisch materiaal

Na een half uur wordt de zuurstofkraan dichtgedraaid en wordt, gespreid over 2 uur, 75 ml H₂O₂ 30 % toegevoegd. Hierna laat men het mengsel nog een ½ uur reageren terwijl zuurstof wordt doorborreld. Het volume van de bekertjes wordt met MQ-water op 400 ml gebracht. Na een nacht bezinken wordt de bovenstaande heldere vloeistof afgeheveld en wordt het monster gedroogd bij 105°C.

7.1.3.4 Bepaling zand-, klei- en leemfractie

Bij de bepaling met pipetmethode werd een analoog fenomeen waargenomen als bij de voorgaande behandeling, de deeltjes zakten snel uit waardoor een accurate pipet bepaling onmogelijk was. Om toch een idee te krijgen van de granulometrie werd overgeschakeld naar fotosedimentatie (Sedigraph) waar een snellere analyse plaatsvindt (10 tal minuten). De fracties bepaald met fotosedimentatie en bekomen na deze voorbehandelingsmethode werden vergeleken met de conventionele voorbehandelingsmethode.

Monster	Conventionele methode			Ultrasoonbad 70°C + O ₂		
	% zand	% leem	% klei	% zand	% leem	% klei
1	26.6	40.9	29.0	37.4	27.4	31.8
2	57.6	23.1	17.1	43.5	37.9	17.2
3	63.1	15.5	17.2	44.2	33.2	20.9
4	69.0	15.2	14.2	51.0	20.5	25.1
5	26.2	49.2	20.8	20.9	47.1	29.1

tabel 13: vergelijking resultaten conventionele methode en verkorte methode met ultrasoonbad (70°C) en O₂-doorborreling.

Aangezien het voorbehandelde monster niet kon gemeten worden met de pipetmethode en bovendien de resultaten verschillen na beide voorbehandelingen werd deze methode met zuurstof doorborreling eveneens niet weerhouden voor verder onderzoek.

7.1.4 Ultrasoonbad (70°C), verlengde voorbereiding

Gezien uit voorgaande experimenten het doorborrelen met zuurstof een negatief effect had op de bepaling van de fracties werd het verder onderzoek gefocusseerd op het uitvoeren van voorbehandeling in ultrasoonbad met verlengde voorbehandeling voor verwijdering carbonaten en organisch materiaal. Volgende werkwijze werd gevolgd

7.1.4.1 Zeven over 2mm

De monsters worden gedroogd en gezeefd over een zeef van 2 mm.

7.1.4.2 Verwijdering carbonaten

Van de monsters wordt ongeveer 15 g in een fles overgebracht die in het verwarmde ultrasoonbad staat. Aan elke fles wordt vervolgens 50 ml Na-acetaatoplossing 2 M (pH 5) toegevoegd. Men laat de mengsels 2 uur reageren.

7.1.4.3 Verwijdering organisch materiaal

Gespreid over 3 uur wordt 75 ml H₂O₂ 30 % toegevoegd. Men laat de H₂O₂ wegreageren en brengt de inhoud van de flessen in een hoge beker van 1 liter en lengt aan tot 400 ml. Overnacht laten staan, bovenstaande heldere vloeistof afhevelen en drogen bij 105°C.

7.1.4.4 Bepaling zand-, klei- en leemfractie

De fracties van deze methode worden vergeleken met de fracties verkregen na de voorbehandeling volgens de conventionele methode.

Monster	Conventionele methode			Ultrasoonbad 70°C, 5uur		
	% zand	% leem	% klei	% zand	% leem	% klei
1	48.2	24.0	26.0	45.4	25.1	26.8
2	59.3	18.8	19.6	56.8	21.2	20.0
3	61.4	12.7	24.2	58.5	11.7	28.2
4	24.7	39.4	32.2	23.5	39.1	32.6

tabel 14: vergelijking resultaten conventionele methode en verkorte methode met ultrasoonbad (5 uur).

Uit de resultaten blijkt een goede correlatie tussen beide voorbehandelingsmethoden.

7.1.5 *Ultrasoonbad (70°C), verlengde voorbereiding en centrifugeren*

Deze methode is volledig analoog met de bovenstaande voorbehandelingsmethode (zie 7.1.4). Na de verwijdering van het organisch materiaal wordt echter de inhoud van de bekertjes in centrifugebuizen gebracht en aangelengd met MQ-water. Vervolgens wordt gecentrifugeerd, de bovenstaande heldere vloeistof afgeheveld en het monster gedroogd bij 105 °C. Het centrifugeren wordt toegepast om de procedure te versnellen en het monster niet overnacht te moeten laten uitzinken.

In tabel 15 zijn de resultaten weergegeven van dit experiment.

Monster	Conventionele methode			Ultrasoon+centrifugeren		
	% zand	% leem	% klei	% zand	% leem	% klei
1	48.2	24.0	26.0	45.6	23.7	29.0
2	53.0	23.2	22.4	49.4	22.3	26.3
3	59.3	18.8	19.6	54.9	18.1	24.8
4	61.4	12.7	24.2	39.3	26.0	31.6
5	24.7	39.4	32.2	30.7	34.4	31.8

tabel 15: vergelijking resultaten conventionele methode en verkorte ultrasoonmethode met centrifugeren.

In vergelijking met de conventionele methode werden een aantal afwijkingen vastgesteld. Aangezien het enige verschil met de in vorige paragraaf beschreven methode (zie 7.1.4) – die wel gelijkwaardige resultaten opleverde – het centrifugeren is werd dit verder onderzocht. In de conventionele methode staat beschreven dat voor de verwijdering van carbonaten acetaat dient worden toegevoegd tot bovenstaande vloeistof troebel is, waarna het monster wordt drooggedampt bij 105°C. In vele gevallen echter is na de eerste maal toevoegen van het zuur de bovenstaande vloeistof troebel, bijgevolg wanneer wordt overgegaan tot droogdampen zullen ook de aanwezige zouten in het monster aanwezig blijven. Door het centrifugeren van het monster en het afhevelen van de bovenstaande vloeistof worden de opgeloste zouten eveneens verwijderd. Hieruit kan besloten worden dat niet het centrifugeren op zich zorgt voor een afwijking van de resultaten maar wel het spoelen van het monster ter verwijdering van de zouten. Om deze reden werd besloten dat de resultaten van de conventionele methode mogelijk afwijkingen geven wanneer onvoldoende wordt gespoeld na het verwijderen van de carbonaten (dit wordt verder bevestigd in de ISO 11277 standaard).

7.1.6 *Besluit verkorten van de voorbehandeling*

Uit de resultaten van bovenstaande experimenten werd besloten dat het uitvoeren van de voorbehandeling in een ultrasoonbad bij 70°C en centrifugeren van het monster een verkorting van de methode oplevert. Volgende werkwijze wordt weerhouden als verkorte voorbehandeling AAC/II/A.6.

7.1.6.1 Zeven over 2mm

De monsters worden gedroogd en gezeefd over een zeef van 2 mm.

7.1.6.2 Verwijdering carbonaten

Van de monsters brengt men ongeveer 15 g in een centrifugebuis die in het verwarmde ultrasoonbad (70°C) staat. Aan elke fles wordt er vervolgens 50 ml Na-acetaatoplossing 2 M (pH 5) toegevoegd, men laat de mengsels 2 uur reageren.

7.1.6.3 Verwijdering organisch materiaal

Na 2 uur wordt er, gespreid over 3 uur, 75 ml H₂O₂ 30 % toegevoegd. De toevoeging van peroxide verloopt volgens volgend tijdsschema :

0': +12.5 ml	120': +12.5 ml
30': +12.5 ml	150': +12.5 ml
60': +12.5ml	laat reageren tot 180'
90': +12.5 ml	

Na de verwijdering van het organisch materiaal wordt de inhoud van de centrifugebuizen aangelengd met MQ-water en vervolgens gecentrifugeerd. De bovenstaande, heldere vloeistof wordt afgeheveld en de centrifugebuis wordt in de oven geplaatst op 105°C om het staal te laten drogen.

7.1.6.4 Bepaling zand-, klei- en leemfractie.

Als het monster gedroogd is worden de zand-, leem- en kleifracie bepaald via de pipetmethode.

Extra aandacht dient besteed aan het zorgvuldig en meermaals spoelen van het monster na de verwijdering van de carbonaten.

Om na te gaan of de ultrasone voorbehandeling een invloed heeft op de klei samenstelling werden 3 verschillend voorbehandelde monsters geanalyseerd met XRD (X-ray diffraction). De monsters werden als volgt voorbehandeld:

- Conventionele methode (volgens AAC/II/A.6)
- Ultrasoon (70°C)
- Ultrasoon (70°C) en zuurstofdoorborreling

Voor een uitgebreid analyseverslag wordt verwezen naar bijlage 1. Samenvattend kan men stellen dat langdurige ultrasone voorbehandeling niet tot systematische wijzigingen leidt in de kleimineralogie. Ook de kwarts/klei- en veldspaat/klei-verhouding wordt niet gewijzigd. De vastgestelde verschillen tussen de monsters zijn klein en kunnen toegeschreven worden aan heterogeniteit in het uitgangsmateriaal van de drie deelstalen. De fractie >38µm vertoont verschillen in de relatieve verhoudingen van de veldspaten. De verschillen zijn echter niet het gevolg van de verschillende voorbehandeling van de drie deelstalen. Ze wijzen op heterogeniteit in het uitgangsmateriaal. Uit de diffractiepatronen van monsters die met O₂ werden

voorbehandeld tijdens het verwijderen van de carbonaten is eveneens geen significante invloed op de kleideeltjes waargenomen. Het enige patroon dat waarneembaar was uit de XRD-analyse is dat mogelijk een hogere kristaliniteit van de kleideeltjes wordt bekomen bij gebruik van O₂ doorborreling, dit werd bepaald a.d.h.v. scherpere diffractiepatronen voor deze monsters in vergelijking met de niet voorbehandelde monsters.

De lutumfractie van de twee ultrasoon voorbehandelde stalen bevat calciëet. Dit mineraal zou tijdens de voorbehandeling moeten verwijderd worden. Tijdens de versnelde ultrasone procedure blijkt de reactietijd te kort te zijn om het aanwezige calciëet op te lossen.

7.2 De invloed van reagentia en reactietijd bij de voorbehandeling

In de XRD analyse op versneld voorbehandelde monsters werden resten calciëet vastgesteld, wijzend op een onvolledige verwijdering van de carbonaten met acetaat. Gezien zowel de ISO 11277 als de o-NEN 5753 het gebruik van zoutzuur voorschrijven ter verwijdering van de carbonaten werd onderzocht of het gebruik van HCl een efficiëntere voorbehandelingsstap is in vergelijking met acetaat.

Naast het vergelijken van beide reagentia ter verwijdering van de carbonaten werd eveneens de invloed van de reactietijd nagegaan en dit zowel voor de verwijdering van de carbonaten als voor de verwijdering van het organisch materiaal met waterstofperoxide.

7.2.1 Verwijdering carbonaten

Volgend experimenteel opzet werd gevolgd voor de studie van de reactietijd en reagentia op de verwijdering van de carbonaten

7.2.1.1 HCl (1M)

- in 4 centrifugebuizen wordt 5 g monster gebracht
- aan elke buis wordt 12.5 ml HCl 1M toegevoegd
- ultrasoon opstarten (70°C)
- verwijder na 1 uur buis n° 1, na 2 uur buis n° 2, na 3 uur buis n° 3 en na 4 uur buis n° 4
- leng elke buis aan met MQ-water en centrifugeer
- decanteer bovenstaande heldere vloeistof af en droog bij 105 °C

7.2.1.2 CH₃COONa (2M, pH 5)

- in 4 centrifugebuizen wordt 5 g monster gebracht
- aan elke buis wordt 12.5 ml CH₃COONa 2M pH 5 toegevoegd
- ultrasoon opstarten (70°C)
- verwijder na 1 uur buis n° 1, na 2 uur buis n° 2, na 3 uur buis n° 3 en na 4 uur buis n° 4
- leng elke buis aan met MQ-water en centrifugeer
- decanteer bovenstaande heldere vloeistof af en droog bij 105 °C

7.2.2 Verwijdering organisch materiaal

Om de invloed van de reactietijd op de verwijdering van organisch materiaal na te gaan werd volgend experiment opgezet

7.2.2.1 H₂O₂ (30%)

- in 4 centrifugebuizen wordt 5 g monster gebracht
- aan elke buis wordt MQ-water ter bevochtiging toegevoegd
- ultrasoon opstarten (70°C)
- het waterstofperoxide wordt volgens volgende tabel toegevoegd:

<i>Tijdstip</i>	<i>Buis 1</i>	<i>Buis 2</i>	<i>Buis 3</i>	<i>Buis 4</i>
0'	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂
30'	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂
60'	Uithalen	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂
90'		+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂
120'		Uithalen	+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂
150'			+ 10 ml H ₂ O ₂	+ 10 ml H ₂ O ₂
180'			Uithalen	+ 10 ml H ₂ O ₂
210'				+ 10 ml H ₂ O ₂
240'				Uithalen

tabel 16 : tijdsschema toevoegen waterstofperoxide

- leng aan met MQ-water, centrifugeer, decanteer en droog bij 105 °C.

7.2.3 TC, TIC en TOC analyseresultaten van voorbehandelde monsters

Om mogelijke invloeden van reagentia en reactietijd na te gaan werden op twee monsters, die volgens de hierboven beschreven procedure (§ 7.2.1, 7.2.2) werden voorbehandeld, volgende analyses uitgevoerd :

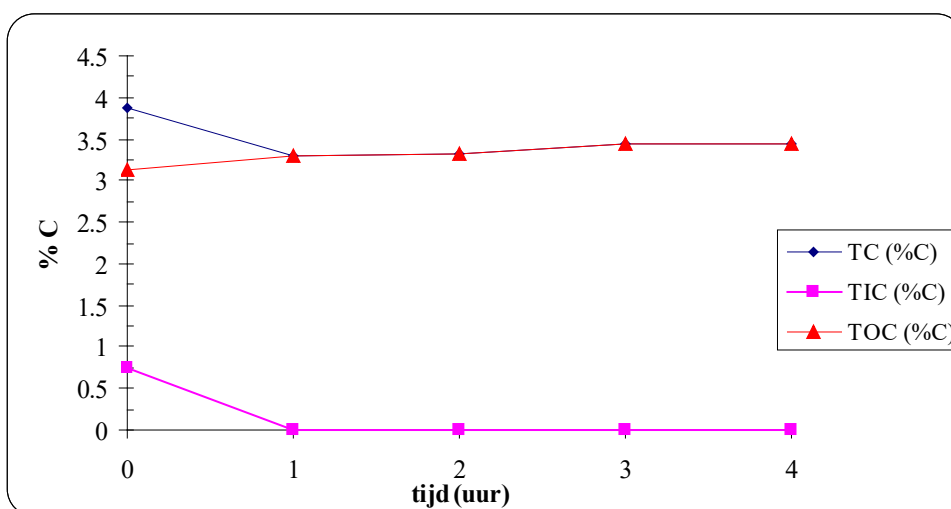
- TC (totaal koolstof)
- TIC (totaal anorganisch koolstof)
- TOC (totaal organisch koolstof)

(Voor de voorbehandeling met azijnzuur zijn geen TC resultaten beschikbaar, aangezien het reagentia zelf een bron van koolstof is).

7.2.3.1 Voorbehandeling met HCl (1M), monster 1 (code 20007850)

	Tijdstip 0	Na 1 uur	Na 2 uur	Na 3 uur	Na 4 uur
TC (%C)	3.87	3.30	3.33	3.44	3.43
TIC (%C)	0.75	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
TOC (%C)	3.12	3.30	3.33	3.44	3.43

tabel 17 : TC, TIC en TOC analyseresultaten op monster 1 voorbehandeld met HCl

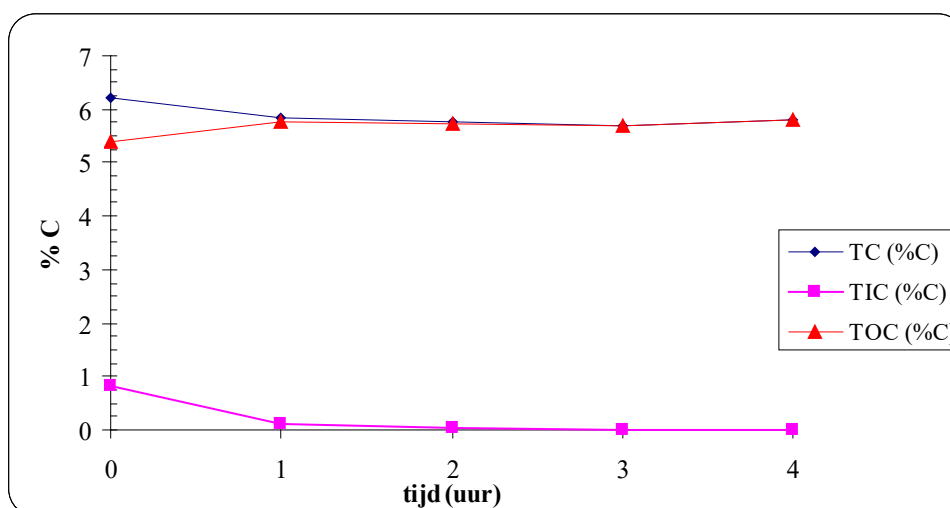


figuur 8 : TC, TIC en TOC analysesresultaten op monster 1 voorbehandeld met HCl

7.2.3.2 Voorbehandeling met HCl (1M), monster 2 (code 20007853)

	Tijdstip 0	Na 1 uur	Na 2 uur	Na 3 uur	Na 4 uur
TC (%C)	6.21	5.85	5.78	5.70	5.79
TIC (%C)	0.81	0.10	0.04	0.01	<0.01
TOC (%C)	5.40	5.75	5.74	5.69	5.79

tabel 18 : TC, TIC en TOC analysesresultaten op monster 2 voorbehandeld met HCl

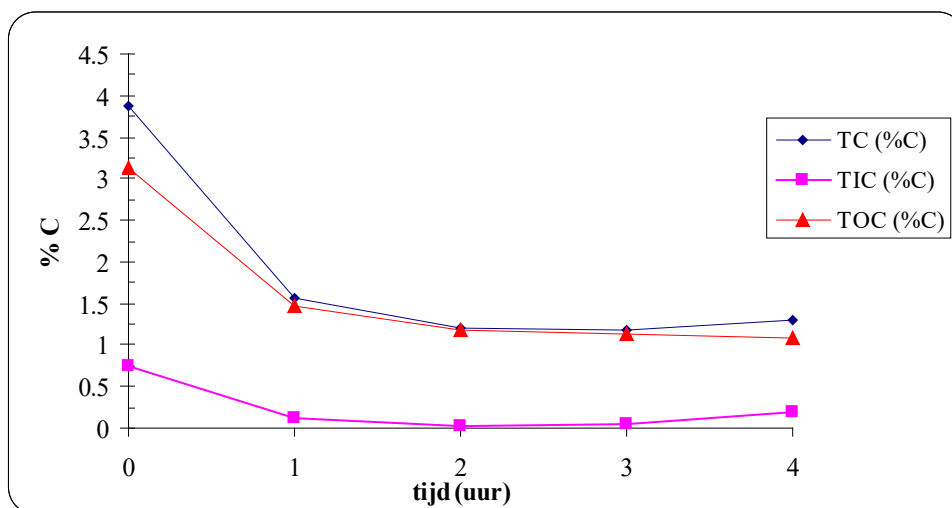


figuur 9 : TC, TIC en TOC analysesresultaten op monster 2 voorbehandeld met HCl

7.2.3.3 Voorbehandeling met H₂O₂, monster 1 (code 20007850)

	Tijdstip 0	Na 1 uur	Na 2 uur	Na 3 uur	Na 4 uur
TC (%C)	3.87	1.57	1.21	1.17	1.29
TIC (%C)	0.75	0.11	0.02	0.04	0.20
TOC (%C)	3.12	1.46	1.19	1.13	1.09

tabel 19 : TC, TIC en TOC analyseresultaten op monster 1 voorbehandeld met H₂O₂

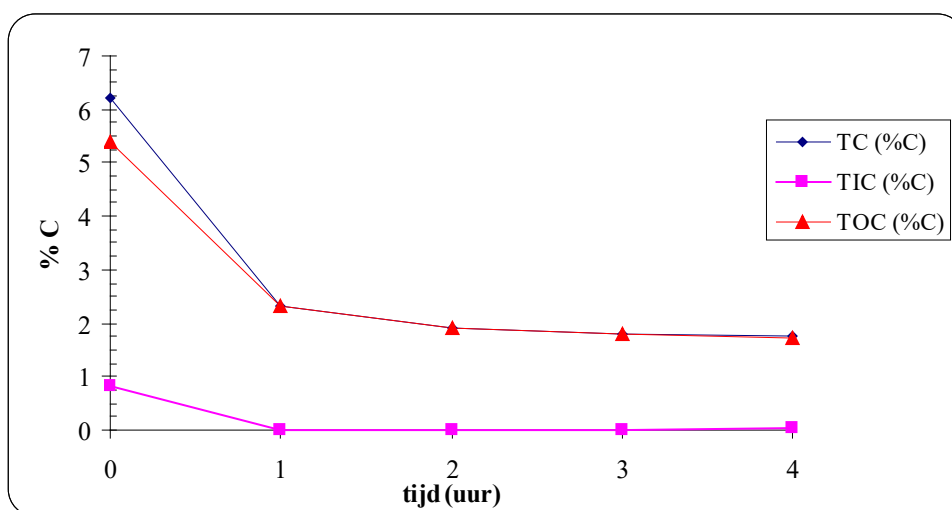


figuur 10 : : TC, TIC en TOC analyseresultaten op monster 1 voorbehandeld met H₂O₂

7.2.3.4 Voorbehandeling met H₂O₂, monster 2 (code 20007853)

	Tijdstip 0	Na 1 uur	Na 2 uur	Na 3 uur	Na 4 uur
TC (%C)	6.21	2.33	1.91	1.81	1.75
TIC (%C)	0.81	<0.01	<0.01	<0.01	0.02
TOC (%C)	5.40	2.33	1.91	1.81	1.73

tabel 20 : TC, TIC en TOC analyseresultaten op monster 2 voorbehandeld met H₂O₂



figuur 11 : TC, TIC en TOC analyseresultaten op monster 2 voorbehandeld met H₂O₂

7.2.3.5 Besluit TC, TIC en TOC analyseresultaten

Bij de behandeling met HCl is na 2 uur op beide monsters het aanwezige anorganisch koolstof verwijderd. Bij de behandeling met H₂O₂ voor de verwijdering van het organische materiaal is na 1 uur een grote fractie organisch koolstof verwijderd waarna de afname langzaam verloopt.

7.2.4 *XRD analyseresultaten van voorbehandelde monsters*

Om mogelijke invloeden van reagentia en reactietijd na te gaan werden op twee monsters, die volgens de hierboven beschreven procedure (§ 7.2.1, 7.2.2) werden voorbehandeld, XRD analyses uitgevoerd.

7.2.4.1 XRD analyse monster 1 (code 20007850)

Behandeling	Quartz	Calcite	Calcium	Muscovite	Albite	Microline	Quartz	Calcite	Calcium	Muscovite
	SiO ₂	CaCO ₃	Oxalate Hydrate	(55%-lijn)			SiO ₂	CaCO ₃	Oxalate Hydrate	(55%-lijn)
			*1	*2	*3	*4			*1	*2
	46-1045	5-586	20-233	7-0032	9-466	19-932	46-1045	5-586	20-233	7-0032
	Intensiteit c/s					Relatieve intensiteitsverhouding %				
Geen	18526	1350	0	333	870	418	91.67	6.68	0.00	1.65
HCl 1h	23007	61	0	339	762	4896*	98.29	0.26	0.00	1.45
HCl 2h	24357	32	0	377	738	652	98.35	0.13	0.00	1.52
HCl 3h	28544	0	0	356	2153*	409	98.77	0.00	0.00	1.23
HCl 4h	26282	0	0	397	841	2324*	98.51	0.00	0.00	1.49
H ₂ O ₂ 1h	31205	408	247	310	947	739	97.00	1.27	0.77	0.96
H ₂ O ₂ 2h	21712	0	291	269	1290	600	97.49	0.00	1.31	1.21
H ₂ O ₂ 3h	20503	168	312	259	671	1876*	96.52	0.79	1.47	1.22
H ₂ O ₂ 4h	21167	433	277	287	1280	938	95.50	1.95	1.25	1.29
CH ₃ COO ⁻ 1h	26753	1195	0	323	1108	698	94.63	4.23	0.00	1.14
CH ₃ COO ⁻ 2h	21527	873	0	328	562	358	94.72	3.84	0.00	1.44
CH ₃ COO ⁻ 3h	22859	822	0	337	524	354	95.17	3.42	0.00	1.40
CH ₃ COO ⁻ 4h	26057	956	0	308	759	338	95.37	3.50	0.00	1.13

tabel 21 : XRD analyseresultaten op monster 1 voorbehandeld met HCl, CH₃COONa en H₂O₂

* duidelijke voorkeuroriëntatie

*1 C₂H_{4.5}CaO_{6.25} of CaC₂O₄.25H₂O

*2 KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂

*3 NaAlSi₃O₈

*4 KAlSi₃O₈

7.2.4.2 XRD analyse monster 2 (code 20007853)

Behandeling	Quartz	Calcite	Calcium	Muscovit e	Albite	Microline	Quartz	Calcite	Calcium	Muscovit e
	SiO ₂	CaCO ₃	Oxalate Hydrate	(55%- lijn)			SiO ₂	CaCO ₃	Oxalate Hydrate	(55%- lijn)
			*1	*2	*3	*4			*1	*2
	46-1045	5-586	20-233	7-0032	9-466	19-932	46-1045	5-586	20-233	7-0032
	Intensiteit c/s						Relatieve intensiteitsverhouding %			
Geen	16357	1479	0	475	717	327	89.33	8.08	0.00	2.59
HCl 1h	16451	278	0	504	362	641	95.46	1.61	0.00	2.92
HCl 2h	17374	132	0	475	520	348	96.62	0.73	0.00	2.64
HCl 3h	16162	75	0	482	628	396	96.67	0.45	0.00	2.88
HCl 4h	17941	0	0	502	1118	770	97.28	0.00	0.00	2.72
H ₂ O ₂ 1h	18311	83	121	436	809	536	96.62	0.44	0.64	2.30
H ₂ O ₂ 2h	20679	39	180	371	720	720	97.23	0.18	0.85	1.74
H ₂ O ₂ 3h	20767	0	103	366	1077	714	97.79	0.00	0.49	1.72
H ₂ O ₂ 4h	19620	0	464	438	651	746	95.60	0.00	2.26	2.13
CH ₃ COO ⁻ 1h	16054	920	0	415	602	557	92.32	5.29	0.00	2.39
CH ₃ COO ⁻ 2h	15605	1087	0	463	536	336	90.96	6.34	0.00	2.70
CH ₃ COO ⁻ 3h	16007	1368	0	436	431	315	89.87	7.68	0.00	2.45
CH ₃ COO ⁻ 4h	16102	1230	0	447	452	504	90.57	6.92	0.00	2.51

tabel 22 : XRD analyseresultaten op monster 2 voorbehandeld met HCl, CH₃COONa en H₂O₂

*1 C₂H_{4,5}CaO_{6,25} of CaC₂O₄.25H₂O

*2 KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂

*3 NaAlSi₃O₈

*4 KAlSi₃O₈

7.2.4.3 Besluit XRD analyse

Voor de verwijdering van de carbonaten (calciet) met HCl wordt voor beide monsters een positief resultaat bekomen na 4 uur. In het ene monster is de verwijdering na 3 uur volledig in het andere monster na 4 uur. Gebruik van natriumacetaat geeft na 4 uur slechts een geringe verwijdering van de calciumcarbonaten onder de gegeven experimentele condities. Opmerkelijk is ook het resultaat van de behandeling met H₂O₂ zonder voorafgaandelijke verwijdering van de carbonaten. Uit de XRD analyse blijkt dat een partiële verwijdering van de calciumcarbonaten wordt bekomen, maar dat een neerslag van calciumoxalaat hydraat ontstaat als gevolg van de reactie van het vrijgekomen calcium met organische afbraakproducten. Hieruit blijkt dat een voorafgaandelijke verwijdering van de carbonaten gevolgd door spoelen ter verwijdering van de alkali- en aardalkali-ionen noodzakelijk is alvorens het organisch materiaal te verwijderen.

Uit de relatieve intensiteitverhoudingen kan worden vastgesteld dat geen van de drie monstervoorbehandelingen een effect heeft op de resulterende kleisamenstelling m.a.w. de monster voorbehandeling heeft geen fysico-chemische invloed op de kleipartikels.

7.2.5 Besluit invloed van reagentia en reactietijd

Omwille van het onvolledig verwijderen van de carbonaten met natriumacetaat dient worden overgestapt naar HCl. Verder werd vastgesteld dat bij het gebruik van HCl en H₂O₂ respectievelijk reactietijden van 2 uur en 3 uur volstaan voor een voldoende verwijdering van carbonaten en organisch materiaal. Uit de XRD analyse komt naar voor dat het verwijderen van het organisch materiaal na de verwijdering van de carbonaten dient te gebeuren. Zoniet kan neerslag van calciumoxalaat hydraat ontstaan als gevolg van de reactie van het vrijgekomen calcium met organische afbraakproducten.

7.3 ISO 11277 standaard

Samenlopend met het onderzoek naar een verkorting van de voorbehandelingsprocedure werd in het kader van uniformisering van analysemethoden de bestaande internationale normering geëvalueerd. Voor de bepaling van het kleigehalte wordt verwezen naar volgende standaard :

- ISO 11277:1998 : Soil Quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation

De belangrijkste verschillen tussen de AAC 2/II/A.6 methode en de ISO11277 zijn

- volgorde van verwijdering carbonaten en organisch materiaal (ISO 11277 eerst organisch materiaal)
- gebruik van HCl 1 M (ISO 11277) om carbonaten te verwijderen i.p.v. CH₃COONa (AAC 2/II/A.6)
- uitvoerig wassen om aanwezige zouten en gipsen te verwijderen (ISO 11277), omdat deze ook een coagulerende werking hebben op de bodemdeeltjes
- centrifugeren van het monster (ISO 11277) in plaats van overnacht laten bezinken.
- Afzeven op 63 µm (ISO 11277) ofwel 50 µm (AAC 2/II/A.6)

7.3.1 Beschrijving ISO 11277 standaard

In wat volgt wordt een kort overzicht gegeven van de voorbehandelingsprocedure

7.3.1.1 Zeven over 2 mm

Het gedroogde en gehomogeniseerde monster wordt gezeefd over een 2 mm zeef. Van het gezeefde materiaal neemt men ongeveer 30g voor zanderige bodems en ongeveer 10g voor bodems met een hoog kleigehalte. Met dit gezeefde monster werkt men verder. Er wordt op een beetje van het gezeefde monster getest of er carbonaten aanwezig zijn door er enkele druppels HCl 2M op te druppelen. Indien bruising optreedt zijn carbonaten aanwezig. Het monster wordt vervolgens in een hoge beker van 1 liter of in een centrifugebuis van 300 ml gebracht.

7.3.1.2 Verwijdering van het organisch materiaal

- Voeg ongeveer 30 ml MQ-water toe en bevochtigt het monster.
- Voeg 30 ml 30% H₂O₂ toe en meng rustig, dek af en laat overnacht staan. Een te hevige bruising kan onder controle gehouden worden door ethanol toe te voegen.

- Plaats de beker op een verwarmingsplaat en verwarm de oplossing rustig, af en toe schudden.
- Breng de suspensie zachtjes aan de kook en verwarm tot er geen luchtbelllen, veroorzaakt door de ontbinding van het H_2O_2 , meer vrijkomen. Let erop dat de suspensie niet droogkookt, voeg indien nodig MQ-water toe.
- Indien er nu nog organisch materiaal aanwezig is laat men de beker afkoelen en herhaalt men de behandeling met H_2O_2 . De bruine tot zwarte kleur van de suspensie moet verdwenen zijn. (Monsters met veel organisch materiaal zullen verschillende behandelingen nodig hebben, in dit geval dienen de reactieproducten om de 2 à 3 behandelingen verwijderd te worden)
- Breng het monster in een centrifugebuis en leng aan met MQ-water tot 150 à 200 ml.
- Centrifugeer en verwijder de bovenstaande vloeistof. Herhaal het wassen tot de bovenstaande vloeistof geheel of toch praktisch kleurloos is.

7.3.1.3 Verwijdering van de opgeloste zouten, gips en carbonaten

De oplosbare zouten en gips moeten verwijderd worden. De verwijdering van carbonaten is facultatief, maar wordt hier toch uitgevoerd, indien er carbonaten aanwezig waren (zie test met HCl 2M).

- Het monster in de centrifugebuis wordt aangelengd met MQ-water tot de monster/water-verhouding volumetrisch tussen 1/4 en 1/6 ligt.
- Schud 1 uur.
- Centrifugeer en meet de geleidbaarheid van de bovenstaande vloeistof. Indien de geleidbaarheid $> 0,4 \text{ mS/cm}$ is verwijder dan de bovenstaande vloeistof en herhaal de bovenstaande stappen. Is de geleidbaarheid $< 0,4 \text{ mS/cm}$ ga dan gewoon verder.
- Verwijderen carbonaten:
 - Carbonaatconcentratie $> 2 \text{ m/m\%}$:
 - Voeg 4 ml HCl 1M toe per % carbonaten, plus nog een overmaat van 25 ml.
 - Leng aan tot 250 ml met MQ-water.
 - Plaats 15' in een warm water bad (80°C), af en toe schudden.
 - Haal de buis na 15' uit het warmwaterbad en laat overnacht staan.
 - Verwijder de bovenstaande vloeistof (eventueel centrifuger).
 - Was en centrifugeer tot de geleidbaarheid van de bovenstaande vloeistof $< 0,4 \text{ mS/cm}$
 - Carbonaatconcentratie $< 2 \text{ m/m\%}$:
 - Voeg enkel 25 ml HCl 1M toe en ga verder zoals hierboven.
- Droog het monster bij 105°C .

7.3.1.4 Dispersie

Voor de bepaling met de pipetmethode, weeg ongeveer nauwkeurig 20g van het monster af en breng het in een fles van 250 ml met schroefdop. Voeg MQ-water toe tot het totale volume 150 à 200 ml is. Voeg 25 ml dispergeermiddel toe en schud vervolgens minstens 18 uur.

7.3.1.5 Bepaling van de zand-, leem- en kleifracties

Als het monster 18 uur geschud heeft worden de zand-, leem- en kleifractie bepaald via de pipetmethode.

7.4 Verkorte voorbehandeling volgens ISO 11277

De combinatie van de ISO 11277 voorbehandeling met de reeds geteste ultrasoonbad (70°C) opstelling en verkorting van de procedure werd verder onderzocht als mogelijke adequate en versnelde voorbehandeling. Volgende werkwijze werd gehanteerd voor de versnelde voorbehandeling (de kenmerken van de ISO 11277 standaard blijven evenwel behouden; d.w.z. eerst wordt het organisch materiaal verwijderd en dan de carbonaten).

7.4.1 Werkwijze “verkorte” ISO 11277

- Er wordt 20 tot 25 g monster in een centrifugebuis van 250 ml gebracht.
- Het monster wordt bevochtigd met MQ-water en de buis wordt in het verwarmde (70°C) ultrasoonbad geplaatst.
- Vervolgens wordt er, gespreid over 3 uur, om het half uur 12,5 ml H₂O₂ (30 %) toegevoegd. Op die manier wordt er in totaal 75 ml H₂O₂ toegevoegd.
- Na deze 3 uur wordt er 50 ml 1 M HCl aan het monster toegevoegd, 2 uur laten reageren.
- Leng aan met MQ-water en centrifugeer.
- Decanteer de bovenstaande vloeistof af en voeg 150 tot 200 ml MQ-water toe.
- Plaats een rubberen stop op de centrifugebuis en schud een half uur op de schudmachine.
- Na een half uur wordt gecentrifugeerd en de geleidbaarheid van de bovenstaande vloeistof gemeten, indien deze < 0,4 mS/cm, is er voldoende gewassen, zoniet wordt het wassen herhaald.
- Het monster wordt gedroogd bij 105°C.
- Voor de bepaling met de pipetmethode : weeg van het gedroogde monster vervolgens ongeveer 20 g nauwkeurig af en breng het in een fles van 250 ml met schroefdop. Voeg 25 ml dispergeermiddel toe en schud minstens 18 uur. Na het schudden worden de zand-, leem- en kleifracties bepaald.

7.5 Vergelijking ISO 11277 en “verkorte” ISO 11277

Een 20-tal monsters werden in drievoud onafhankelijk geanalyseerd volgens de ISO 11277 standaard (zie § 7.3.1) enerzijds en volgens de “verkorte” voorbehandeling (zie § 7.4.1) anderzijds. In tabel 23 zijn de resultaten weergegeven van deze analyses uitgevoerd met pipet (na afzeven op 50 µm). De resultaten van de verschillende metingen zijn eveneens terug te vinden in bijlage 2.

Monster	ISO 11277						“Verkorte” ISO 11277					
	%zand	RSD	%leem	RSD	%klei	RSD	%zand	RSD	%leem	RSD	%klei	RSD
20007848	88.1	1.0%	6.3	27.8%	5.6	16.0%	88.9	0.6%	6.5	12.0%	4.6	8.7%
20007849	60.5	1.4%	15.6	5.9%	23.9	0.3%	60.0	1.4%	15.1	3.1%	24.9	3.7%
20007850	31.9	1.3%	45.5	0.8%	22.6	0.9%	31.3	1.4%	45.6	2.5%	23.1	6.7%
20007851	37.3	0.3%	38.2	3.0%	24.5	4.9%	34.9	4.1%	40.0	9.6%	25.1	11.0%
20007852	21.5	1.5%	54.5	1.3%	24.0	3.2%	20.4	3.2%	59.3	3.8%	20.2	8.6%
20007853	10.0	2.6%	61.4	1.4%	28.6	2.3%	9.3	3.9%	65.4	3.4%	25.3	7.4%
20007854	44.8	2.1%	39.9	2.0%	15.3	2.0%	41.4	1.0%	44.5	1.5%	14.1	2.1%
20008009	61.2	0.6%	26.0	1.9%	12.8	2.1%	58.6	1.6%	27.7	3.7%	13.7	1.1%
20008010	64.3	0.6%	23.7	2.0%	12.0	3.0%	65.5	1.2%	21.9	4.8%	12.7	2.3%
99RAN086	87.7	0.1%	10.6	1.1%	1.6	3.5%	87.3	0.5%	10.7	2.5%	2.0	15.5%
99RAN087	44.6	0.4%	42.1	0.8%	13.3	2.2%	44.8	1.6%	41.3	1.3%	13.9	1.8%
99RAN088	19.3	4.8%	69.5	1.3%	11.2	1.5%	18.2	0.8%	70.9	1.2%	10.8	6.7%
99RAN089	55.3	1.1%	13.0	4.6%	31.7	0.7%	55.0	2.2%	11.3	16.9%	33.6	9.1%
99RAN090	88.3	0.5%	8.0	5.4%	3.7	1.5%	87.9	0.3%	8.0	5.7%	4.2	16.3%
99RAN091	91.7	0.5%	7.7	7.1%	0.6	16.7%	91.0	0.4%	7.2	3.5%	1.8	13.1%
99RAN092	91.2	0.3%	6.5	7.2%	2.2	11.3%	91.3	0.2%	6.4	1.8%	2.3	2.5%
99RAN093	77.9	0.4%	13.2	2.7%	8.9	0.7%	78.2	0.3%	12.5	2.0%	9.3	4.9%
99RAN116	65.1	1.0%	12.7	2.4%	22.2	1.8%	65.8	1.9%	10.9	14.6%	23.3	12.0%
99RAN117	73.4	0.8%	9.6	5.7%	17.0	5.9%	71.2	3.6%	10.0	8.7%	18.7	9.2%

tabel 23 : granulometrie bepaling met pipet volgens ISO11277 en “verkorte” ISO 11277

Een gepaarde t-test op gemiddelden werd uitgevoerd (zie bijlage 3) om na te gaan of een significant verschil bestond tussen de kleigehalten bepaald volgens ISO 11277 en “verkorte” ISO 11277. Uit deze statistische test kon geen verschil worden aangetoond op een 95% confidentie niveau. Vergelijking van de granulometriebepaling volgens ISO 11277 met de conventionele methode AAC/II/A.6 leverde wel significante verschillen op (zie resultaten bijlage 2). Zoals reeds eerder gemeld is dit voornamelijk te wijten aan de het zorgvuldig wassen ter verwijdering van de zouten in de ISO 11277 methode met als gevolg een accuratere granulometriebepaling. Bovendien kan gesteld worden dat het toevoegen van HCl een efficiëntere verwijdering van carbonaten tot gevolg heeft.

Uit de precisie op de drie onafhankelijk uitgevoerde analyses kan eveneens worden afgeleid dat de methode reproduceerbaar is wat een voorwaarde is voor opname als referentiemethode waarbij met het oog op vergelijkbaarheid de tussen laboratorium spreiding zo laag mogelijk dient te zijn.

7.6 Verkorte voorbehandeling volgens ISO 11277 (eerst verwijdering carbonaten)

Zoals blijkt uit de resultaten van de XRD-analyse (zie § 7.2.4) dient het verwijderen van het organisch materiaal na de verwijdering van de carbonaten te gebeuren. Zoniet kan neerslag van calciumoxalaat hydraat ontstaan als gevolg van de reactie van het vrijgekomen calcium met organische afbraakproducten. Om deze reden werd verder getest met de “verkorte” ISO 11277 methode waarbij de voorbehandelingsstappen werden omgekeerd. Bovendien veronderstelt een goede werking van waterstofperoxide een zuur milieu. Hoge concentraties aan carbonaten in een bodem geven aanleiding bij oplossen tot een alkalisch milieu. Bij monsters met een hoge concentratie aan carbonaten kan de verwijdering van het organisch materiaal mogelijk niet optimaal verlopen wanneer het organisch materiaal voor de carbonaten verwijderd wordt, zoals voorgeschreven in de ISO 11277 standaard.

		“verkorte” ISO 11277 (1. CO ₃ , 2. OM)	“verkorte” ISO 11277				ISO 112277			
			x 1	x 2	x 3	gem	x 1	x 2	x 3	gem
20007848	%zand	89.4	88.4	89.4	88.8	88.9	87.3	87.9	89.0	88.1
	%leem	6.7	6.9	5.6	7.0	6.5	8.1	6.2	4.6	6.3
	%klei	3.9	4.7	5.0	4.2	4.6	4.6	5.9	6.4	5.6
20007853	%zand	9.4	9.0	9.7	9.2	9.3	10.2	10.1	9.7	10.0
	%leem	59.3	67.4	63.0	65.8	65.4	60.4	61.6	62.1	61.4
	%klei	31.3	23.6	27.3	25.0	25.3	29.4	28.3	28.2	28.6
20007854	%zand	43.1	40.9	41.5	41.7	41.4	44.9	43.8	45.7	44.8
	%leem	42.1	45.3	44.1	44.2	44.5	39.5	40.8	39.3	39.9
	%klei	14.8	13.8	14.4	14.1	14.1	15.6	15.4	15.0	15.3

tabel 24: vergelijking resultaten granulometrie, eerste kolom zijn resultaten van verkorte ISO 11277 waarbij in de voorbehandeling eerst carbonaten en nadien het organisch materiaal werd verwijderd.

De resultaten van de “verkorte” ISO 11277 waarbij in de voorbehandeling eerst carbonaten en nadien het organisch materiaal werd verwijderd zijn terug te vinden in de eerste kolom van tabel 24. Vergelijking van de resultaten met de andere voorbehandelingsmethoden toont aan dat op de geanalyseerde monsters geen significante verschillen werden waargenomen.

7.7 *Besluit verkorten voorbehandeling*

In het onderzoek naar de verkorting van de voorbehandeling werd gestreefd een adequate voorbehandeling te ontwikkelen die kan uitgevoerd worden binnen de termijn van één werkdag.

Uit de resultaten met het gebruik van een gethermostatiseerd ultrasoonbad kon worden besloten dat het uitvoeren van de voorbehandeling in deze opstelling een aanzienlijke versnelling van de verwijdering van carbonaten en organisch materiaal oplevert. Verder werd tijdens het centrifugeren, dat werd ingevoerd om de methode verder te verkorten, het belang van het spoelen van het voorbehandelde monster aangetoond. Extra aandacht werd in het vervolg van het onderzoek besteed aan het zorgvuldig en meermaals spoelen van het monster na de verwijdering van de carbonaten. Uit deze experimenten bleek dat de huidige gebruikte methode AAC/II/A.6 door het monster in te dampen na de voorbehandeling kan afwijken aangezien de zouten niet systematisch worden verwijderd. XRD-analyse op de ultrasoon voorbehandelde monsters toonde verder aan dat langdurige ultrasone voorbehandeling niet tot systematische wijzigingen leidt in de kleimineralogie. Ook de kwarts/klei- en veldspaat/klei-verhouding werden niet gewijzigd. Bij de XRD-analyse werd echter in de lutumfractie van de twee ultrasoon voorbehandelde stalen calciëet waargenomen. Dit mineraal zou tijdens de voorbehandeling moeten verwijderd worden, waaruit werd besloten dat tijdens de versnelde ultrasone procedure de reactietijd te kort was om het aanwezige calciëet op te lossen.

Gezien zowel ISO 11277 als o-NEN 5753 het gebruik van zoutzuur voorschrijven ter verwijdering van de carbonaten werd onderzocht of het gebruik van HCl een efficiëntere voorbehandelingsstap was in vergelijking met acetaat. Hierbij werd de invloed van de reactietijd nagegaan en werd vastgesteld dat bij het gebruik van HCl en H₂O₂ respectievelijk reactietijden van 2 uur en 3 uur volstaan voor een voldoende verwijdering van carbonaten en organisch materiaal wanneer de voorbehandeling wordt uitgevoerd in een ultrasoonbad (70°C). Uit de XRD analyse komt naar voor dat het verwijderen van het organisch materiaal na de verwijdering van de carbonaten dient te gebeuren. Zoniet kan neerslag van calciumoxalaat hydraat ontstaan als gevolg

van de reactie van het vrijgekomen calcium met organische afbraakproducten. Om deze reden werd verder getest met de “verkorte” ISO 11277 methode waarbij de voorbehandelingsstappen werden omgekeerd (eerste verwijdering carbonaten nadien verwijdering organisch materiaal). Bovendien veronderstelt een goede werking (oxidatie) van waterstofperoxide een zuur milieu. Hoge concentraties aan carbonaten in een bodem geven bij oplossen aanleiding tot een verhoging van de pH. Bij monsters met een hoge concentratie aan carbonaten kan de verwijdering van het organisch materiaal hierdoor mogelijk niet optimaal verlopen wanneer het organisch materiaal voor de carbonaten verwijderd wordt, zoals voorgeschreven in de ISO 11277 standaard.

Als gevolg van dit onderzoek werd de AAC/II/A.6 methode gereviseerd waarbij vooral de nadruk lag op de uniformisering met ISO11277 enerzijds en een verkorting van de methode anderzijds. De methode is als bijlage opgenomen en verder wordt in § 9 een overzicht gegeven van de belangrijkste wijzigingen.

8 Vergelijking van detectiemethoden

Bij het vergelijken van de verschillende detectie methoden wordt de pipet-methode als vergelijkingsbasis gehanteerd aangezien deze de standaard referentie methode is voor de bepaling van het kleigehalte.

8.1 *Vergelijking van Pipet-methode versus laserdiffractie*

8.1.1 *Literatuuroverzicht*

Algemeen kan men stellen dat laserdiffractie analyse een "gemiddelde" diameter weergeeft terwijl de sedimentatie methoden een maat zijn voor de breedte van de deeltjes. Hieruit volgt dat afwijkingen tussen laserdiffractie en sedimentatie afhankelijk zijn van de deeltjesvorm en omgekeerd dat op basis van deze afwijking een schatting van de bolvormigheid van de deeltjes kan worden gemaakt.

Klei deeltjes met een "Stokes" diameter van rond de 2 μm kunnen een lengte (diameter) hebben van 10 μm en een dikte van 0,4 μm , dit komt overeen met een volume equivalente bol met een diameter van ongeveer 3.9 μm .

In de literatuur wordt voor de vergelijking tussen de pipet methode en de laserdiffractie twee verschillende methoden beschreven :

- vergelijkmethode 1 : er wordt een correlatie gelegd op experimentele basis tussen de fractie < 2 μm , bekomen met de pipet methode, en de fractie < 2 μm bekomen met de laserdiffractie methode
- vergelijkmethode 2 : er wordt een correlatie gelegd op experimentele basis tussen de fractie < 2 μm , bekomen met de pipet methode, en een gelijkwaardige overeenkomstige fractie bekomen met de laserdiffractie methode.

Om verwarring te vermijden, als gevolg van de vorm van de kleideeltjes in relatie tot de bepalingstechniek, wordt aangeraden niet de 2 μm fractie bij uitlezing van laserdiffractie analyse te hanteren zoals beschreven in vergelijkmethode 1. Ideaal zou voor elke groep van sedimenten de exacte correlatie dienen gelegd te worden tussen de fractie < 2 μm met de pipet-methode en de laserdiffractie analyse.

Op basis van het voorgaande kan gesteld worden dat laser deeltjesgrootte bepaling altijd zal verschillen van pipetanalyse wanneer de deeltjes vorm afwijkt van een bol en de deeltjesdichtheid heterogeen is. Desalniettemin is de kennis van de eigenschappen van de bepalingstechniek en de fysische eigenschappen van de deeltjes zinvol voor de vergelijking en het gebruik van verschillende methoden.

Op basis van vergelijkmethode 2 werden in de literatuur onder andere volgende correlaties vastgelegd :

- < 2 μm fractie pipetmethode komt overeen met < 8 μm fractie laserdiffractie (analyse van 158 onderwaterbodems, Nederland)¹⁰
- < 2 μm fractie pipetmethode komt overeen met < 6 μm fractie laserdiffractie (analyse van 104 bodems, Vlaanderen)¹¹

Hieruit blijkt dat meetresultaten die zijn verkregen met methoden, gebaseerd op verschillende diameters, niet met elkaar rechtstreeks kunnen worden vergeleken voor niet-bolvormige deeltjes (klei). Echter ongeacht de bepalingsmethode is de

¹⁰ Martin Konert and Jef Vandenberghe, comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis : a solution for the underestimation of the clay fraction, *Sedimentology*, **44**, 1997, 523 -535.

¹¹ Bart Vandecasteele en Bruno De Vos, relationship between soil textural fractions determined by the sieve-pipette method and laser diffractometry, 2001, Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Instituut voor Bosbouw en wildbeheer, IBW Bb R 2001.003.

voorbereiding van cruciaal belang om een adequate granulometriebepaling uit te voeren.

8.1.2 Resultaten STOWA studie

In wat volgt wordt een samenvatting gegeven van de STOWA¹² studie met betrekking tot bepaling van de lutumfracties in waterbodems.

De meting verloopt het best als de suspensie van te voren wordt uitgezeefd over 63 of hooguit 100 µm. De suspensie wordt tijdens de meting intensief geschud en soms ultrasoon getrild. Soms wordt aan de suspensie ook een peptisatiemiddel toegevoegd zoals bij de sedimentatietechnieken gebruikelijk is. Of de korrelgrootteverdeling in de meetcel dezelfde is als die in het trilbad is afhankelijk van de dimensionering van bad, meetcel en aansluitingen, en van de instelling van de ultrasoonfrequentie en het toerental van de roermotor. De meting zelf verloopt, afhankelijk van het gewenste meetbereik, snel tot zeer snel. De meettijd is, in verhouding tot de tijd die nodig is voor de monsteropwerking, verwaarloosbaar.

De benodigde monsterhoeveelheid is betrekkelijk klein, afhankelijk van het apparaat is maximaal vijf gram nodig (volgens opgave van de leveranciers).

Het meetbereik is apparaatafhankelijk (tot 1800 µm) bovendien wordt gemeten in één of meer meetbereiken. De meetbereiken kunnen worden gewijzigd door aanpassing van de brandpuntsafstand van de lens die zich tussen het meetvat en de detector bevindt. De ondergrens is verschillend volgens de instrumentspecificatie (vanaf 0,1 µm). Het detectiesignaal wordt door middel van een computerberekening omgezet in een meetresultaat. Soms kan het computerprogramma worden aangepast aan de brekingsindex van het monstermateriaal. De procentuele korrelgrootteverdeling (v/v) van de gehele suspensie wordt berekend. Het meetresultaat geeft dus het percentage 0,1 - 2 µm in de gemeten suspensie. Wanneer voorafgaand aan de meting een grove fractie is afgezeefd moet deze apart gravimetrisch worden bepaald en bij de berekening van het oorspronkelijke monster worden betrokken.

De apparaten zijn alle eenvoudig te bedienen. De noodzakelijke handelingen worden stap voor stap voorgeschreven via een computerprogramma. De lasertechniek is geen z.g. absolute techniek. Daarom wordt de apparatuur van fabriekswege gekalibreerd, meestal met latexbolletjes, soms ook met de BCR-standaarden. In enkele laboratoria wordt de laserdiffractie gebruikt voor metingen van waterbodems. Vaker wordt de techniek toegepast in industriële laboratoria. Enige ervaring is bekend van twee verschillende apparaten, de Malvern Mastersizer en de Sympatec Helos. De apparaten worden gebruikt voor de controle van industriële processen en meten de korrelgrootteverdeling van bijvoorbeeld anorganische zouten of vliegashoudende stof. Het oordeel is positief, zowel over de eenvoud en de snelheid van de meting als over het meetresultaat. De metingen worden in het algemeen steeds in dezelfde matrix uitgevoerd. Opmerkelijk is het feit dat zusterbedrijven van een onderneming alle met eenzelfde merk en type apparaat moeten werken, omdat anders de resultaten onderling niet meer vergelijkbaar zouden zijn.

Er bestaan nog geen algemene voorschriften voor de bepaling van de korrelgrootteverdeling van (water)bodemmonsters met behulp van laserdiffractie.

Punten van aandacht in een dergelijk voorschrift zouden kunnen zijn:

- een natte zeping tijdens de monsteropwerking om de breedte van de korrelgrootteverdeling te verkleinen;

¹² STOWA (Stichting toegepast onderzoek Waterbeheer), bepaling van de lutumfractie in waterbodems, 92-02, p. 67

- de wijze en tijdsduur van schudden c.q. ultrasoon trillen;
- het gebruik van een peptisatiemiddel.

8.1.3 *Resultaten Vito laboratorium*

In het Vito laboratorium werden reeds volgende onderzoeken uitgevoerd

- Christa Cornelis, vergelijking tussen twee methoden voor granulometriebepaling, Vito, 1993, MIE/DI9331
- Kurt Vanderheyden, vergelijking tussen twee methoden voor granulometrie bepaling van sedimenten, Industriële hogeschool van het Gemeenschappelijk onderwijs Limburg, afstudeerwerk uitgevoerd op Vito, 1995

Deze onderzoeken bevestigen dat meetresultaten die zijn verkregen met methoden gebaseerd op verschillende diameters voor niet-bolvormige deeltjes (klei) niet met elkaar kunnen worden vergeleken.

8.2 *Vergelijking van Pipet-methode versus sedigraph (fotosedimentatie)*

8.2.1 *Literatuuroverzicht*

Geen wetenschappelijke publicaties met betrekking tot fotosedimentatie werden gevonden. In een studie uitgevoerd door het RIZA (Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en afvalwaterbehandeling) waarbij in parallel korrelgrootteverdeling met pipet en Sedigraph zijn uitgevoerd werd vast gesteld dat bij analyse van sediment de $<2 \mu\text{m}$ fractie zoals berekend door sedigraph 20 % hogere resultaten gaf dan bepaald volgens pipet.

8.2.2 *Resultaten STOWA studie*

In wat volgt wordt een samenvatting gegeven van de STOWA studie met betrekking tot bepaling van de lutumfracties in waterbodems.

Fotosedimentatieapparaten werken het best als de suspensie geen deeltjes $> 100 \mu\text{m}$ bevat. Daarom wordt de suspensie in het algemeen nat gezeefd over 100 of $63 \mu\text{m}$. Vaak wordt een peptisatiemiddel toegevoegd. De suspensie wordt intensief geschud en soms ultrasoon getrild kort voordat de eigenlijke meting begint. De meting zelf verloopt, afhankelijk van het gewenste meetbereik, snel tot zeer snel en is, in verhouding tot de tijd die nodig is voor de monsteropwerking, verwaarloosbaar. De benodigde monsterhoeveelheid is betrekkelijk klein, afhankelijk van het apparaat is 0,1 tot 4 gram nodig (volgens opgave van de leveranciers).

Het detectiesignaal wordt door middel van een computerberekening omgezet in een meetresultaat. De procentuele korrelgrootteverdeling (v/v) van de gehele suspensie wordt berekend; niet alleen de fractie $< 2 \mu\text{m}$. Het meetresultaat geeft dus het percentage $< 2 \mu\text{m}$ in de gemeten suspensie. Wanneer voorafgaand aan de meting een grove fractie is afgezeefd moet deze apart gravimetrisch bepaald en bij de berekening van het oorspronkelijke monster worden betrokken. De fotosedimentatietechniek wordt toegepast bij de deeltjesgroottebepaling in enkele milieulaboratoria in Nederland. Experimenten zijn bekend van de Sedigraph 5100 van Micromeritics, een fotosedimentatieapparaat waarbij de detectie over de hele hoogte van de meetcel plaatsheeft. Gedurende vier maanden zijn monsters geanalyseerd zowel met de pipetmethode als met fotosedimentatie. Hieruit is gebleken, dat de lutumfractie, bepaald met fotosedimentatie systematisch hoger uitkomt dan met de pipetmethode, en relatief meer naarmate de lutumfractie groter is. Vermoedelijk kunnen deze verschillen worden toegeschreven aan de invloed van de Brownse beweging en het

wall-effect. Er bestaan nog geen algemene voorschriften voor de bepaling van de korrelgrootteverdeling van (water)bodemmonsters met behulp van fotosedimentatietechnieken.

Punten van aandacht in een dergelijk voorschrift zouden kunnen zijn:

- de maaswijdte van de zeef voor de natte zeping;
- wijze en tijdsduur van schudden c.q. ultrasoon trillen;
- noodzaak om een peptisatiemiddel toe te voegen.

8.2.3 Resultaten Vito laboratorium

Een 20-tal monsters werden in drievoud onafhankelijk geanalyseerd volgens de ISO 11277 standaard (zie § 7.3.1) enerzijds en volgens de “verkorte” voorbehandeling (zie § 7.4.1) anderzijds. In tabel 25 zijn de resultaten weergegeven van deze analyses uitgevoerd met pipet (na afzeven op 50 µm).

Monster	ISO 11277						“Verkorte” ISO 11277					
	%zand	RSD	%leem	RSD	%klei	RSD	%zand	RSD	%leem	RSD	%klei	RSD
20007848	88.1	1.0%	6.3	27.8%	5.6	16.0%	88.9	0.6%	6.5	12.0%	4.6	8.7%
20007849	60.5	1.4%	15.6	5.9%	23.9	0.3%	60.0	1.4%	15.1	3.1%	24.9	3.7%
20007850	31.9	1.3%	45.5	0.8%	22.6	0.9%	31.3	1.4%	45.6	2.5%	23.1	6.7%
20007851	37.3	0.3%	38.2	3.0%	24.5	4.9%	34.9	4.1%	40.0	9.6%	25.1	11.0%
20007852	21.5	1.5%	54.5	1.3%	24.0	3.2%	20.4	3.2%	59.3	3.8%	20.2	8.6%
20007853	10.0	2.6%	61.4	1.4%	28.6	2.3%	9.3	3.9%	65.4	3.4%	25.3	7.4%
20007854	44.8	2.1%	39.9	2.0%	15.3	2.0%	41.4	1.0%	44.5	1.5%	14.1	2.1%
20008009	61.2	0.6%	26.0	1.9%	12.8	2.1%	58.6	1.6%	27.7	3.7%	13.7	1.1%
20008010	64.3	0.6%	23.7	2.0%	12.0	3.0%	65.5	1.2%	21.9	4.8%	12.7	2.3%
99RAN086	87.7	0.1%	10.6	1.1%	1.6	3.5%	87.3	0.5%	10.7	2.5%	2.0	15.5%
99RAN087	44.6	0.4%	42.1	0.8%	13.3	2.2%	44.8	1.6%	41.3	1.3%	13.9	1.8%
99RAN088	19.3	4.8%	69.5	1.3%	11.2	1.5%	18.2	0.8%	70.9	1.2%	10.8	6.7%
99RAN089	55.3	1.1%	13.0	4.6%	31.7	0.7%	55.0	2.2%	11.3	16.9%	33.6	9.1%
99RAN090	88.3	0.5%	8.0	5.4%	3.7	1.5%	87.9	0.3%	8.0	5.7%	4.2	16.3%
99RAN091	91.7	0.5%	7.7	7.1%	0.6	16.7%	91.0	0.4%	7.2	3.5%	1.8	13.1%
99RAN092	91.2	0.3%	6.5	7.2%	2.2	11.3%	91.3	0.2%	6.4	1.8%	2.3	2.5%
99RAN093	77.9	0.4%	13.2	2.7%	8.9	0.7%	78.2	0.3%	12.5	2.0%	9.3	4.9%
99RAN116	65.1	1.0%	12.7	2.4%	22.2	1.8%	65.8	1.9%	10.9	14.6%	23.3	12.0%
99RAN117	73.4	0.8%	9.6	5.7%	17.0	5.9%	71.2	3.6%	10.0	8.7%	18.7	9.2%

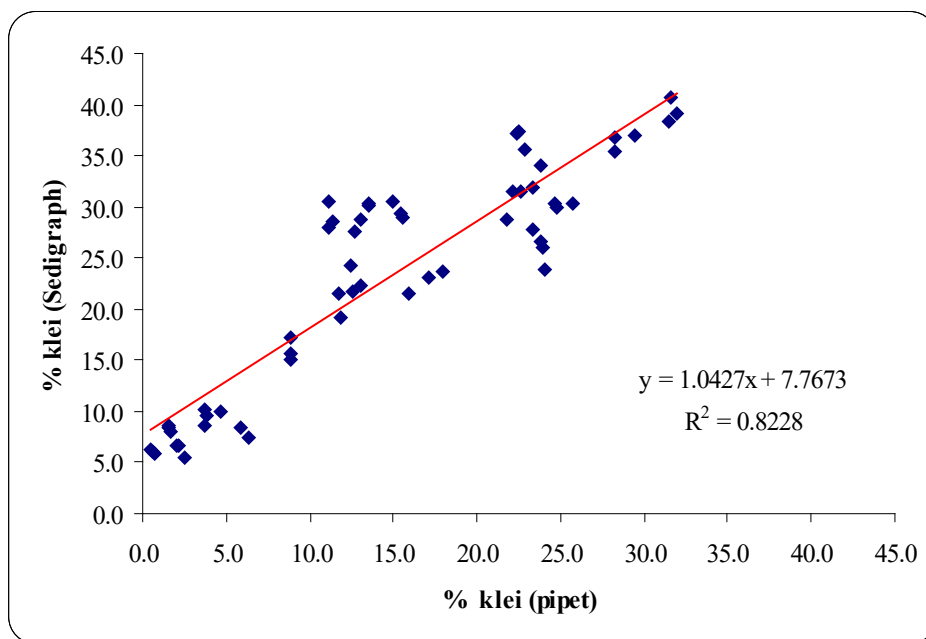
tabel 25 : granulometrie bepaling met pipet volgens ISO11277 en “verkorte” ISO 11277

Dezelfde monsters werden eveneens in drievoud geanalyseerd met fotosedimentatie (na afzeven op 50 µm). In tabel 26 zijn de resultaten weergegeven van deze analyses.

Monster	ISO 11277						“Verkorte” ISO 11277					
	%zand	RSD	%leem	RSD	%klei	RSD	%zand	RSD	%leem	RSD	%klei	RSD
20007848	88.0	1.0%	3.3	25.0%	8.6	15.1%	88.7	0.2%	2.6	35.3%	8.6	11.7%
20007849	60.6	0.5%	13.9	8.9%	25.5	5.9%	60.3	0.4%	12.5	8.8%	27.2	5.0%
20007850	31.5	2.0%	31.8	4.0%	36.7	2.4%	31.5	0.8%	33.3	2.0%	35.2	1.7%
20007851	35.7	0.3%	34.9	4.1%	29.5	5.2%	34.8	2.5%	35.0	1.4%	30.2	2.7%
20007852	20.7	5.1%	47.4	5.7%	31.9	6.4%	20.6	3.2%	49.9	4.3%	29.5	8.7%
20007853	10.2	3.5%	53.4	1.7%	36.4	2.2%	9.8	5.7%	55.6	5.1%	34.6	7.7%
20007854	45.1	1.1%	25.3	5.1%	29.6	2.8%	41.0	1.3%	32.8	3.4%	26.2	3.0%
20008009	60.4	1.2%	15.7	15.9%	23.9	13.1%	58.4	1.3%	16.2	16.2%	25.4	7.5%
20008010	64.3	0.2%	14.1	18.9%	21.7	12.0%	64.7	0.8%	12.7	9.7%	22.6	7.1%
99RAN086	87.3	0.8%	4.3	25.1%	8.4	4.3%	87.5	0.5%	4.3	39.1%	8.2	16.6%
99RAN087	44.3	0.9%	25.9	2.0%	29.8	2.8%	44.7	0.6%	25.9	3.7%	29.4	3.7%
99RAN088	19.6	1.3%	51.4	2.6%	29.0	4.6%	18.8	5.7%	50.2	1.7%	31.1	6.1%
99RAN089	54.4	1.0%	6.2	9.1%	39.4	2.8%	55.1	2.7%	6.5	9.4%	38.4	2.4%
99RAN090	88.0	0.4%	2.6	20.4%	9.4	8.5%	87.7	1.0%	2.3	15.1%	10.0	5.6%
99RAN091	91.7	0.2%	2.2	15.7%	6.0	2.5%	90.4	0.4%	1.4	4.0%	8.1	4.7%
99RAN092	91.3	0.3%	2.4	20.8%	6.3	10.6%	91.5	0.4%	1.8	22.2%	6.7	0.9%
99RAN093	78.6	1.2%	5.5	5.3%	15.9	7.1%	78.6	1.0%	6.0	10.9%	15.4	8.4%
99RAN116	64.1	2.3%	5.3	3.3%	30.6	5.1%	64.3	2.6%	5.0	16.9%	30.6	3.8%
99RAN117	72.9	1.1%	4.3	20.7%	22.7	4.9%	70.7	2.8%	3.4	37.8%	25.9	6.4%

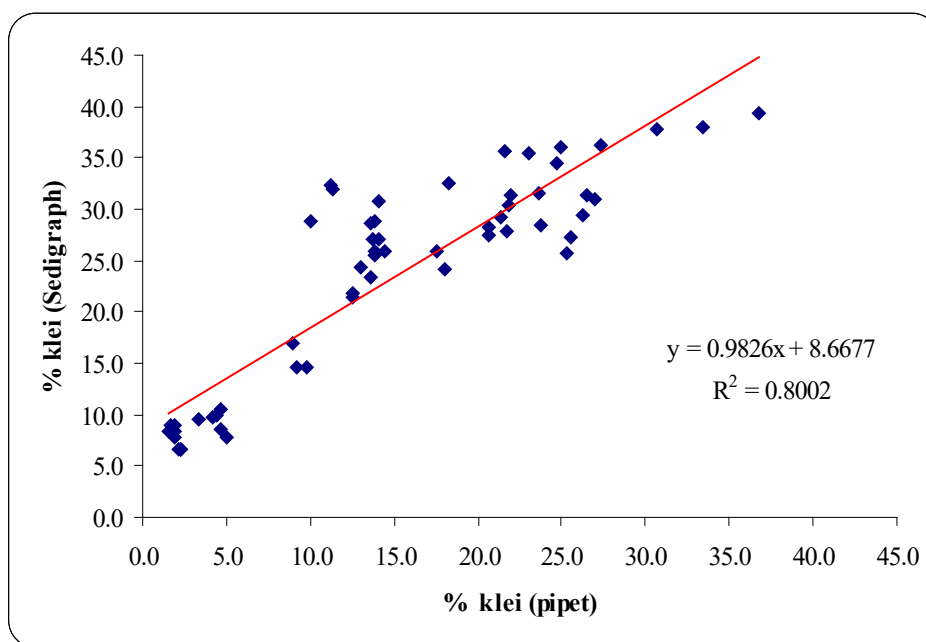
tabel 26 : granulometrie bepaling met fotosedimentatie volgens ISO11277 en “verkorte” ISO 11277

In figuur 12 zijn de resultaten weergegeven van de analyse met Sedigraph en pipet na voorbehandeling volgens ISO 11277. Uit deze grafiek kan men afleiden dat de kleifractie bepaald met Sedigraph systematisch hoger ligt dan deze bepaald met pipet.



figuur 12 : correlatie tussen pipet en Sedigraph methode voor de bepaling van het kleigehalte (ISO11277)

In figuur 13 zijn de resultaten weergegeven van de analyse met Sedigraph en pipet na voorbehandeling volgens “verkorte” ISO 11277. Uit deze grafiek kan men afleiden dat de kleifractie bepaald met Sedigraph systematisch hoger ligt dan deze bepaald met pipet



figuur 13 : correlatie tussen pipet en Sedigraph methode voor de bepaling van het kleigehalte (verkorte ISO11277)

8.3 *Besluit vergelijking van detectiemethoden*

Bij het vergelijken van de verschillende detectie methoden werd de pipet-methode als vergelijkingsbasis gehanteerd aangezien deze de standaard referentie methode is voor de bepaling van het kleigehalte.

Op basis van literatuur en onderzoek kan gesteld worden dat laser deeltjesgrootte bepaling altijd zal verschillen van pipet analyse wanneer de deeltjes vorm afwijkt van een bol en de deeltjes dichtheid heterogeen is. Desalniettemin is de kennis van de eigenschappen van de bepalingstechniek en de fysische eigenschappen van de deeltjes zinvol voor de vergelijking en het gebruik van verschillende methoden.

Eenzelfde opmerking kan geformuleerd worden voor de kleibepaling met Sedigraph. Zowel eigen onderzoek als onderzoek uitgevoerd door STOWA duiden op een systematisch hogere kleifractie gevonden met Sedigraph.

9 Wijzigingen in compendiummethode AAC/II/A.6

De nieuwe compendiummethode werd enerzijds gebaseerd op ISO 11277 (Soil quality – determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation) en anderzijds op het onderzoek naar verkorte voorbehandeling van de monsters (gethermostatiseerd ultrasoonbad op 70°C).

De wijzigingen in de compendiummethode situeren zich op 4 gebieden :

1. De voorbehandeling
2. Het wassen van het monster na de voorbehandeling
3. Eerste staalname met de Robinson-Köhn-pipet onder roeren
4. De berekening van de fracties

9.1 Voorbehandeling

9.1.1 Ultrasoonbad (70°C) en verkorten van de voorbehandeling (zie § 7.1)

Het monster wordt in een centrifugebuis van 300 ml gebracht en vervolgens in een verwarmd ultrasoonbad geplaatst. De verwijdering van de carbonaten en het organische materiaal vindt plaats in het ultrasoonbad.

Het ultrasoonbad zorgt voor een betere reactie van het monster met de reagentia (de ultrasone golven geven een betere menging en energie wordt toegevoegd aan de reactie door de ultrasone golven en de temperatuur). Hierdoor kan de reactietijd van de twee voorbehandelingsstappen verkort worden. Experimenteel werd vastgesteld dat 2 uur voldoende is om carbonaten te verwijderen en 3 uur een voldoende verwijdering van het organisch materiaal tot gevolg heeft.

De tijdsduur van de voorbehandeling wordt op die manier teruggebracht van minstens 5 dagen voor de conventionele compendiummethode tot 5 uur.

9.1.2 HCl in plaats van CH₃COONa (zie § 7.2)

In de nieuwe methode wordt HCl 1M gebruikt om de aanwezige carbonaten te verwijderen (cfr. ISO 11277) in plaats van CH₃COONa 1M (pH 5).

9.2 Wassen van het monster na de voorbehandeling

Na de voorbehandeling wordt extra aandacht besteed aan het zorgvuldig wassen van het monster. Dit om de aanwezige opgeloste zouten en gipsen uit het monster te verwijderen.

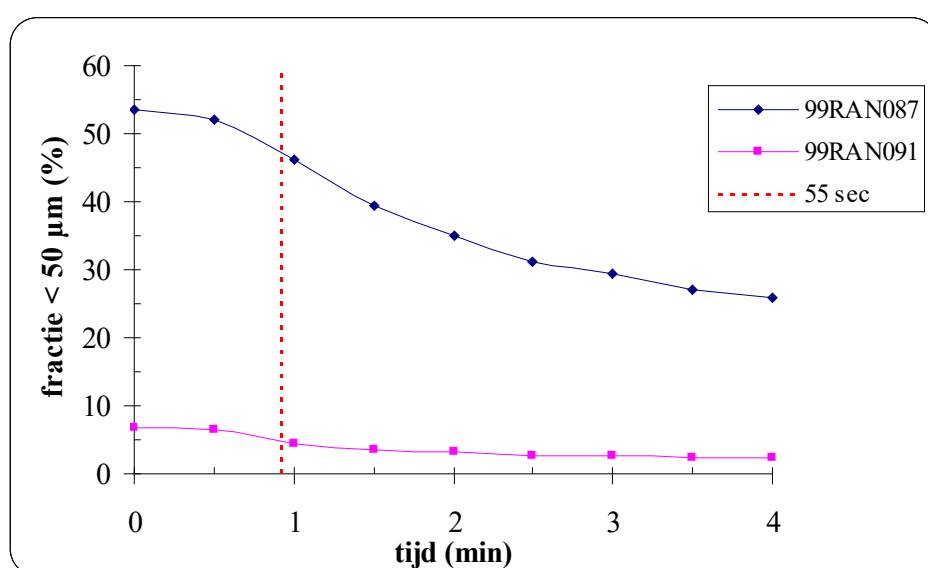
Na de voorbehandeling wordt het monster gecentrifugeerd en vervolgens wordt de geleidbaarheid gemeten in de bovenstaande vloeistof. Is deze geleidbaarheid < 0,4 mS/cm dan kan besloten worden dat spoelen voldoende was en er geen significante hoeveelheden gipsen en oplosbare zouten aanwezig waren. Is de geleidbaarheid echter > 0,4 mS/cm dan moet verder gewassen worden. Dit door eerst de bovenstaande vloeistof af te hevelen en vervolgens 200 ml MQ-water toe te voegen, de centrifugebuis wordt dan afgesloten met een rubberen stop en gedurende een half uur geschud. Vervolgens wordt nogmaals gecentrifugeerd en de geleidbaarheid van de bovenstaande vloeistof gemeten. Deze stappen worden herhaald tot de geleidbaarheid van de bovenstaande vloeistof < 0,4 mS/cm bedraagt.

In de nieuwe methode is de hierboven beschreven procedure opgenomen.

9.3 Roeren bij de eerste staalname met de Robinson-Köhn pipet

In de conventionele methode staat beschreven dat voor de eerste staalname met de pipet de inhoud van de sedimentatiecilinder gehomogeniseerd moet worden door deze om te schudden en vervolgens terug in het warmwaterbad te plaatsen om het staal op te zuigen. Bij het uitvoeren van dergelijke analyses¹³ is gebleken dat de tijd die verloopt tussen het homogeniseren en het opzuigen van de eerste fractie (dit is gemiddeld ongeveer 55 sec.) oorzaak is van systematische afwijkingen.

Tijdens deze periode sedimenteert reeds een gedeelte van de leemfractie met als gevolg een onderschatting van de leemfractie bij de eerste staalname. Dit fenomeen werd op twee monsters verder bestudeerd door volgens de conventionele methode te homogeniseren en vervolgens om de halve minuut 20 ml te pipetteren. Het percentage van de fractie < 50 μm (leem- en kleifractie) werd voor elke staalname bepaald. De resultaten zijn terug te vinden in figuur 14.



figuur 14 : invloed tijd op eerste staalname pipet

In deze figuur is duidelijk waarneembaar dat bij de eerste staalname (voor de bepaling van de fractie < 50 μm) na 55 seconden reeds een fractie (voornamelijk leem) is gesedimenteerd.

In de gereviseerde compendiummethode wordt voorgesteld om tijdens de eerste staalname het monster te roeren (magnetische roerder). Op deze manier vindt geen sedimentatie plaats van de leemfractie en is het monster homogeen in de sedimentatiecilinder.

9.4 Berekening

9.4.1 Berekeningswijze conventionele methode

In de compendiummethode werd van het voorbehandelde, gedroogde monster een bepaalde hoeveelheid genomen die men vervolgens nat ging zeven, dispergeren en pipetteren. De beginmassa werd gelijkgesteld aan G. De zand-, leem- en kleifracties werden als volgt berekend:

¹³ Kris Westhovens, vergelijking tussen drie methoden voor granulometriebepaling van bodems, Katholieke Hogeschool Limburg, 2000, eindwerk ter bekomen van diploma gegradueerde in de chemie

$$\% \text{ zand} = m_z / G * 100$$

$$\% \text{ leem} = [(m_{k+l+d}) - (m_{k+d})] * (V_c/V_p) * 100 / G$$

$$\% \text{ klei} = [(m_{k+d}) - m_r] * (V_c/V_p) * 100 / G$$

Waarbij:

m_z = massa zand in het weegflesje.

m_{k+l+d} = massa klei, leem en disperseermiddel in één volume-eenheid van de pipet.

m_{k+d} = massa klei en disperseermiddel in één volume-eenheid van de pipet.

m_r = massa disperseermiddel in één volume-eenheid van de pipet.

V_c = volume van de suspensie in de sedimentatiecilinder (= 1000 ml).

V_p = werkelijke volume van de pipet, bepaald door de calibratie van de pipet.

De fracties zand, leem en klei zijn uitgedrukt ten opzichte van de beginmassa G.

9.4.2 Berekeningswijze ISO 11277

In de ISO 11277 worden de verschillende fracties berekend op basis van de teruggevonden hoeveelheden. De massa van het voorbehandeld, gedroogd monster dient op voorhand niet exact bepaald te worden. De zand-, leem- en kleifracties worden berekend op basis van volgende gegevens:

m_z = massa zand in het weegflesje.

m_{k+l+d} = massa klei, leem en disperseermiddel in één volume-eenheid van de pipet.

m_{k+d} = massa klei en disperseermiddel in één volume-eenheid van de pipet.

m_r = massa disperseermiddel in één volume-eenheid van de pipet.

V_c = volume van de suspensie in de sedimentatiecilinder (= 1000 ml).

V_p = werkelijke volume van de pipet, bepaald door de calibratie van de pipet.

$$mf_1 = m_{k+l+d} * (V_c/V_p)$$

$$mf_2 = m_{k+d} * (V_c/V_p)$$

$$m_d = m_r * (V_c/V_p)$$

mf_1 = massa klei, leem en disperseermiddel in 1 liter suspensie.

mf_2 = massa klei en disperseermiddel in 1 liter suspensie.

m_d = massa disperseermiddel in 1 liter suspensie.

$$m_L = mf_1 - mf_2$$

$$m_K = mf_2 - m_d$$

m_L = massa leem in 1 liter suspensie.

m_K = massa klei in 1 liter suspensie.

$$m_t = m_z + m_L + m_K$$

m_t = totaal van de gevonden massa zand, leem en klei.

Dan worden de verschillende fracties gegeven door:

$$\% \text{ zand} = (m_z / m_t) * 100$$

$$\% \text{ leem} = (m_L / m_t) * 100$$

$$\% \text{ klei} = (m_K / m_t) * 100$$

De fracties zijn berekend ten opzichte van de afgewogen massa zand, leem en klei. Enkel in het geval geen verliezen zijn opgetreden zijn beide berekeningswijzen gelijk, m.a.w. is $G = m_L + m_K + m_z$.

In de nieuwe methode is de hierboven beschreven berekeningswijze conform ISO 11277 opgenomen.

10 Literatuur

- STOWA (Stichting toegepast onderzoek Waterbeheer), bepaling van de lutumfractie in waterbodems, 92-02, p. 67
- *ISO 11277:1998* : Soil Quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation
- Martin Konert and Jef Vandenberghe, comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis : a solution for the underestimation of the clay fraction, *Sedimentology*, 44, 1997, 523 -535.
- Bart Vandecasteele en Bruno De Vos, relationship between soil textural fractions determined by the sieve-pipette method and laser diffractometry, 2001, Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Instituut voor Bosbouw en wildbeheer, IBW Bb R 2001.003.
- R. Saly, Use of ultrasonic vibration for dispersing of soil samples, *So. Soil Sci.*, 1967, 1547 – 1559
- G. W. Kunze, Pretreatment for mineralogical analysis, *Methods of soil analysis : Part 1 - Physical and Mineralogical methods*, p. 569 - 577, 1986
- F.T. Blank, the use of acetic acid and hydrochloric acid for the determination of particle size distribution in mineral soil, BLGG, niet gedateerd
- G. W. Gee and J. W. Bauder, Particle size analysis, *Methods of soil analysis : Part 1 - Physical and Mineralogical methods*, p. 383 - 411, 1986

Eerder uitgevoerd onderzoek door Vito :

- Christa Cornelis, vergelijking tussen twee methoden voor granulometriebepaling, Vito, 1993, MIE/DI9331
- Kurt Vanderheyden, vergelijking tussen twee methoden voor granulometriebepaling van sedimenten, Industriële hogeschool van het Gemeenschappelijk onderwijs Limburg, afstudeerwerk uitgevoerd op Vito, 1995.
- Kris Westhovens, vergelijking tussen drie methoden voor granulometriebepaling van bodems, Katholieke Hogeschool Limburg, eindwerk ter bekomen van diploma gradueerde in de chemie, uitgevoerd op Vito, 2000

Evaluatie van de invloed van ultrasone voorbehandeling van bodemstalen op de kleimineralogie (B. Laenen, M. Mertens, MAT, Vito)

Doelstelling

De bedoeling van het onderzoek was een antwoord te vinden op de vraag of een langdurige ultrasone voorbehandeling van bodemstalen in aanmerking komt als alternatief voor de trage standaard desintegratietechniek bij bepaling van de fractie $< 2\mu\text{m}$ (lutumfractie). Er werd nagegaan in hoeverre een langdurige ultrasone voorbehandeling leidt tot wijzigingen in de samenstelling van de lutumfractie. Theoretisch kunnen grofkorrelige mineralen immers door de ultrasone voorbehandeling uiteengetrild worden. Deze fysische verkleining kan leiden tot een verhoging van het lutumgehalte. Ze zou tevens gepaard kunnen gaan met wijzigingen in de mineralogische samenstelling van de lutumfractie, daar in doorsnee bodems en sedimenten de mineralogie van de kleifractie ($< 4\mu\text{m}$) duidelijk verschilt van deze van de grove fractie ($> 8\mu\text{m}$). De eenvoudigste methode om een beeld te krijgen van de mineralogische samenstelling is door middel van X-stralen diffractometrie (XRD).

Methodologie

Er werd uitgegaan van 1 bodemstaal. Om het effect van een langdurige ultrasone voorbehandeling op de mineralogie na te gaan, werd het bodemstaal opgedeeld in 3 deelstalen. De deelstalen werden onderworpen aan verschillende desintegratieprocedures:

- B Normaal voorbehandeld
- C Ultrasoon voorbehandeld
- D Ultrasoon voorbehandeld + O_2 doorborreling

Na desintegratie werd de lutumfractie afgescheiden. Dit gebeurde door middel van sedimentatie van de fractie groter dan $4\mu\text{m}$. Voor het berekenen van de snelheid werd uitgegaan van de wet van Stokes:

$$u = \frac{1}{18} \frac{(\rho_s - \rho_f) g D^2}{\eta}$$

Waarin:

- ρ_s dichtheid van de vaste stof ($2,65\text{g/cm}^3$ voor kwarts)
- ρ_f dichtheid van water (bij 20°C : $1,00\text{g/cm}^3$)
- g valversnelling ($9,81\text{m/s}^2$)
- D diameter van de sedimentkorrel
- η viscositeit van water (bij 20°C : $1\text{cpoise} = 1 \times 10^{-2}\text{g/cms}$)

Er werd gekozen voor $4\mu\text{m}$ in plaats van $2\mu\text{m}$ omdat de sedimentatietijd afneemt met het kwadraat van de korreldiameter. Daarenboven vormt de kleifractie in een doorsnee sediment een van de leem- en zandfractie gescheiden korrelgroottepopulatie. De grens tussen beide populaties wordt gevormd door een minimum in de korrelgrootteverdeling tussen $16\mu\text{m}$ en $4\mu\text{m}$. Mineralogisch is er bijgevolg weinig verschil te verwachten tussen de fracties $< 4\mu\text{m}$ en $< 2\mu\text{m}$.

Ook de fractie $> 38\mu\text{m}$ werd afgescheiden. Dit gebeurde door een natte zeping. Een studie van de grove silt- en zandfractie laat toe een beeld te krijgen van de homogeniteit van de drie deelstalen.

Resultaten

De kleifractie bestaat uit zwellende kleien (smectiet en mixed layers), illiet, kaolinit en een kleine hoeveelheid chloriet (fig. 1). Daarnaast bevatten alle stalen een ondergeschikte hoeveelheid kwarts en spoorhoeveelheden veldspaten. De opnames van stalen C en D vertonen daarnaast nog reflecties van calciet. Calciet werd niet gedetecteerd in staal B.

De verschillen in kleimineralogie vastgesteld tussen de drie deelstalen zijn klein. Ze doen zich voor in de reflecties van de zwellende kleien en dan nog vooral in de (001)-reflectie rond 12Å. De exacte positie en vorm van deze reflectie hangen sterk af van de 'interlayer'-kationen, de vochtigheid van het staal en de relatieve luchtvochtigheid tijdens de meting. Daarnaast is de intensiteit van de reflecties functie van de dikte van de kleifilm aangebracht op de staaldrager.

Om de relatieve verschillen in kleimineralogie tussen de drie deelstalen te accentueren werd de hoogte van de (001)-reflectie van kaolinit in de drie diffractogrammen gelijkgesteld. Kaolinit is aanwezig in de meeste Tertiaire sedimenten en bodems in Vlaanderen. Het is stabiel en doorgaans goed kristallijn. Dit maakt het een goed referentiemineraal om de relatieve verschillen in kleimineralogie tussen stalen met een gelijkaardige samenstelling tegen af te wegen. De verschillen tussen de drie deelstalen zijn klein. Staal C heeft de laagste smectiet/kaolinit- (Sm/K) en illiet/kaolinite-verhouding (I/K). De hoogste Sm/K-verhoudingen worden aangetroffen in staal B, de hoogste I/K in staal D (fig. 1).

De verschillende kleimineralen kunnen niet door ultrasone behandeling in elkaar omgezet worden. Fysische verkleining van grote muscovietblaadjes ($> 4\mu\text{m}$) zou eventueel tot een verhoogde mica-inhoud van de lutumfractie en dus I/K-verhouding kunnen leiden in de ultrasoon voorbehandelde deelstalen (fig. 1). De I/K-verhouding ligt echter niet systematisch hoger in de ultrasoon voorbehandelde stalen. De vastgestelde verschillen zijn dan ook hoogst waarschijnlijk niet het gevolg van fysische verkleining maar van heterogeniteit in het uitgangsmateriaal voor de drie deelstalen.

Belangrijker dan de kleine verschillen in kleimineralogie zijn eventuele verschillen in de kwarts/kaolinite- en de veldspaat/kaolinit-verhouding (fig. 1). Kwarts en veldspaten behoren tot de grove sedimentfractie. Ze zouden door de ultrasone voorbehandeling uiteengetrild kunnen worden waardoor hun aandeel in de lutumfractie toeneemt. In de lutumfractie van de drie deelstalen komen zeer kleine hoeveelheden veldspaten voor. De hoeveelheid veldspaten neemt niet toe in de ultrasoon voorbehandelde stalen. Ook de kwarts/kaolinit-verhouding blijft dezelfde. Hieruit kan besloten worden dat er geen fysische verkleining optreedt van de grove sedimentfractie ten gevolge van de ultrasone voorbehandeling.

De fractie $> 38\mu\text{m}$ bestaat voor het grootste deel uit kwarts (fig. 2). Veldspaten komen voor als nevenfasen. Er worden twee types veldspaten aangetroffen. De reflectie rond $3,19\text{\AA}$ wijst op de aanwezigheid van albiet. De piek rond $3,24\text{\AA}$ komt van anorthiet of microclien. De onderlinge verhouding van de twee veldspaten verschilt in de drie stalen. De verschillen zijn toe te schrijven aan heterogeniteit in het uitgangsmateriaal. Ze kunnen immers niet voortvloeien uit de ultrasone voorbehandeling, daar er geen toename vast te stellen is van één van de twee types in de lutumfractie van stalen C en D, en daar de twee mineralen door ultrasone behandeling niet in elkaar omgezet kunnen worden.

In tegenstelling tot staal B, bevatten de ultrasoon voorbehandelde stalen calciet (fig. 1 & fig. 2). Calciet wordt tijdens de normale voorbehandeling verwijderd met O_2 . De

reactie is traag. Tijdens de versnelde ultrasone procedures is de reactietijd blijkbaar te kort om al het calciëet op te lossen. Aanzuren met HCl zou dit euvel kunnen verhelpen.

Besluit

Langdurige ultrasone voorbehandeling leidt niet tot systematische wijzigingen in de kleimineralogie van de lutumfractie. Ook de kwarts/klei- en veldspaat/klei-verhouding wordt niet gewijzigd. De vastgestelde verschillen zijn klein. Ze kunnen toegeschreven worden aan heterogeniteit in het uitgangsmateriaal van de drie deelstalen.

De fractie $> 38\mu\text{m}$ vertoont verschillen in de relatieve verhoudingen van de veldspaten. De verschillen zijn echter niet het gevolg van de verschillende voorbehandeling van de drie deelstalen. Ze wijzen op heterogeniteit in het uitgangsmateriaal.

De lutumfractie van de twee ultrasoon voorbehandelde stalen bevat calciëet. Dit mineraal zou tijdens de voorbehandeling moeten verwijderd worden. In de normale procedure (staal B) wordt hiervoor gebruik gemaakt van O_2 . De reactie verloopt echter traag. Tijdens de versnelde ultrasone procedures is de reactietijd te kort om al het calciëet op te lossen

bijlage 2 : samenvatting analysesresultaten granulometrie volgens verschillende bepalingsmethoden

In deze bijlage wordt een overzicht gegeven van de uitgevoerde analyses bekomen na voorbehandeling volgens :

- ISO 11277
- “Verkorte” ISO 11277
- conventionele methode volgens AAC/II/A.6
- “verkorte” conventionele methode

En na bepaling volgens :

- Pipet
- Fotosedimentatie (Sedigraph)

1. Resultaten granulometrie volgens ISO 11277

		<i>pipet</i>				<i>sedigraaf</i>			
		meting 1	meting 2	meting 3	Gemiddeld	meting 1	meting 2	meting 3	Gemiddeld
20007848	%zand	87.3	87.9	89.0	88.07	87.6	87.5	89.0	88.03
	%leem	8.1	6.2	4.6	6.29	2.4	4.0	3.6	3.33
	%klei	4.6	5.9	6.4	5.64	10.0	8.5	7.4	8.64
20007849	%zand	60.1	61.5	60.0	60.53	60.4	60.9	60.4	60.57
	%leem	16.1	14.5	16.1	15.57	12.9	15.3	13.6	13.94
	%klei	23.8	24.0	23.9	23.89	26.7	23.8	26.0	25.49
20007850	%zand	32.4	31.6	31.8	31.93	32.2	31.1	31.1	31.47
	%leem	45.2	45.9	45.4	45.49	30.7	31.6	33.2	31.82
	%klei	22.4	22.5	22.8	22.58	37.1	37.3	35.7	36.71
20007851	%zand	37.3	37.2	37.4	37.30	35.6	35.6	35.8	35.67
	%leem	37.0	38.2	39.3	38.18	34.0	34.1	36.5	34.84
	%klei	25.7	24.6	23.3	24.52	30.4	30.3	27.7	29.49
20007852	%zand	21.9	21.3	21.4	21.53	21.7	20.7	19.6	20.67
	%leem	54.3	53.9	55.3	54.53	44.3	49.4	48.5	47.37
	%klei	23.8	24.8	23.3	23.94	34.0	29.9	31.9	31.97
20007853	%zand	10.2	10.1	9.7	10.00	10.5	10.2	9.8	10.17
	%leem	60.4	61.6	62.1	61.38	52.5	54.3	53.5	53.41
	%klei	29.4	28.3	28.2	28.62	37.0	35.5	36.7	36.42
20007854	%zand	44.9	43.8	45.7	44.80	44.5	45.2	45.5	45.07
	%leem	39.5	40.8	39.3	39.86	26.6	25.4	24.0	25.34
	%klei	15.6	15.4	15.0	15.34	28.9	29.4	30.5	29.59
20008009	%zand	61.4	60.8	61.4	61.20	60.4	59.7	61.2	60.43
	%leem	25.5	26.5	26.0	25.98	17.2	12.8	17.0	15.67
	%klei	13.1	12.7	12.6	12.82	22.4	27.5	21.8	23.90
20008010	%zand	64.1	64.8	64.1	64.33	64.4	64.3	64.1	64.27
	%leem	23.5	23.3	24.2	23.69	11.3	16.6	14.3	14.08
	%klei	12.4	11.9	11.7	11.98	24.3	19.1	21.6	21.66
99RAN086	%zand	87.8	87.7	87.7	87.73	86.5	87.6	87.9	87.33
	%leem	10.5	10.7	10.7	10.63	5.5	3.7	3.6	4.27
	%klei	1.7	1.6	1.6	1.64	8.0	8.7	8.5	8.39
99RAN087	%zand	44.6	44.4	44.8	44.60	44.7	44.3	43.9	44.30
	%leem	42.4	42.1	41.7	42.05	26.5	25.5	25.8	25.93
	%klei	13.0	13.5	13.5	13.35	28.8	30.2	30.3	29.77
99RAN088	%zand	18.5	19.0	20.3	19.27	19.8	19.3	19.6	19.57
	%leem	70.4	69.6	68.6	69.55	52.2	52.2	49.9	51.42
	%klei	11.1	11.4	11.1	11.18	28.0	28.5	30.5	29.01
	%zand	54.9	55.0	56.0	55.30	54.9	54.4	53.8	54.37

99RAN089	%leem	13.6	13.1	12.4	13.04	6.7	6.4	5.6	6.24
	%klei	31.5	31.9	31.6	31.66	38.4	39.2	40.6	39.39
99RAN090	%zand	87.8	88.6	88.4	88.27	88.2	87.6	88.1	87.97
	%leem	8.5	7.7	7.8	8.02	3.2	2.2	2.4	2.58
	%klei	3.7	3.7	3.8	3.71	8.6	10.2	9.5	9.45
99RAN091	%zand	92.2	91.4	91.4	91.67	91.5	91.9	91.8	91.73
	%leem	7.1	8.1	8.0	7.73	2.6	1.9	2.2	2.22
	%klei	0.7	0.5	0.6	0.61	5.9	6.2	6.0	6.04
99RAN092	%zand	91.1	91.1	91.5	91.23	91.4	91.0	91.6	91.33
	%leem	6.9	6.7	6.0	6.52	1.9	2.4	2.9	2.42
	%klei	2.0	2.2	2.5	2.24	6.7	6.6	5.5	6.25
99RAN093	%zand	77.8	78.3	77.7	77.93	79.2	79.1	77.5	78.60
	%leem	13.3	12.8	13.5	13.20	5.8	5.3	5.3	5.44
	%klei	8.9	8.9	8.8	8.86	15.0	15.6	17.3	15.96
99RAN116	%zand	65.5	65.5	64.4	65.13	65.8	63.4	63.1	64.10
	%leem	12.7	12.4	13.0	12.68	5.4	5.1	5.4	5.29
	%klei	21.8	22.1	22.6	22.19	28.8	31.5	31.5	30.61
99RAN117	%zand	73.0	74.1	73.1	73.40	72.1	73.7	73.0	72.93
	%leem	9.9	10.0	9.0	9.62	4.9	4.8	3.3	4.33
	%klei	17.1	15.9	17.9	16.98	23.0	21.5	23.7	22.74

2. Resultaten granulometrie volgens “verkorte” ISO 11277

		<i>pipet</i>				<i>sedigraaf</i>			
		meting 1	meting 2	meting 3	Gemiddeld	meting 1	meting 2	meting 3	Gemiddeld
20007848	%zand	88.4	89.4	88.8	88.87	88.6	88.9	88.7	88.73
	%leem	6.9	5.6	7.0	6.52	2.9	3.4	1.6	2.62
	%klei	4.7	5.0	4.2	4.61	8.5	7.7	9.7	8.65
20007849	%zand	59.9	59.2	60.9	60.00	60.3	60.6	60.1	60.33
	%leem	14.6	15.5	15.3	15.15	12.5	13.6	11.4	12.49
	%klei	25.5	25.3	23.8	24.85	27.2	25.8	28.5	27.18
20007850	%zand	30.8	31.5	31.6	31.30	31.5	31.8	31.3	31.53
	%leem	44.5	45.5	46.8	45.60	34.0	32.7	33.1	33.27
	%klei	24.7	23.0	21.6	23.10	34.5	35.5	35.6	35.19
20007851	%zand	36.5	34.5	33.7	34.90	35.8	34.4	34.2	34.80
	%leem	37.2	38.5	44.4	40.05	34.8	34.6	35.5	34.96
	%klei	26.3	27.0	21.9	25.05	29.4	31.0	30.3	30.24
20007852	%zand	20.4	19.8	21.1	20.43	20.4	20.0	21.3	20.57
	%leem	57.9	61.9	58.2	59.35	51.7	47.5	50.5	49.88
	%klei	21.7	18.3	20.7	20.22	27.9	32.5	28.2	29.55
20007853	%zand	9.0	9.7	9.2	9.30	9.7	10.4	9.3	9.80
	%leem	67.4	63.0	65.8	65.41	58.8	53.4	54.7	55.64
	%klei	23.6	27.3	25.0	25.29	31.5	36.2	36.0	34.56
20007854	%zand	40.9	41.5	41.7	41.37	40.4	41.4	41.1	40.97
	%leem	45.3	44.1	44.2	44.54	34.0	32.6	31.8	32.78
	%klei	13.8	14.4	14.1	14.09	25.6	26.0	27.1	26.25
20008009	%zand	57.6	59.5	58.6	58.57	57.7	59.2	58.3	58.40
	%leem	28.8	26.8	27.5	27.72	19.0	13.8	15.8	16.19
	%klei	13.6	13.7	13.9	13.71	23.3	27.0	25.9	25.41
20008010	%zand	66.2	65.6	64.6	65.47	64.3	65.3	64.6	64.73
	%leem	20.8	21.9	22.9	21.90	11.3	13.2	13.6	12.68
	%klei	13.0	12.5	12.5	12.64	24.4	21.5	21.8	22.59
99RAN086	%zand	86.8	87.7	87.5	87.33	87.2	87.4	88.0	87.53
	%leem	10.9	10.4	10.8	10.68	6.2	3.7	3.0	4.30

	%klei	2.3	1.9	1.7	1.98	6.6	8.9	9.0	8.16
99RAN087	%zand	45.4	45.1	44.0	44.83	45.0	44.5	44.5	44.67
	%leem	41.0	41.0	41.9	41.33	26.3	26.6	24.8	25.90
	%klei	13.6	13.9	14.1	13.84	28.7	28.9	30.7	29.43
99RAN088	%zand	18.2	18.4	18.1	18.23	18.1	18.2	20.0	18.77
	%leem	70.6	70.3	71.9	70.93	49.5	49.9	51.1	50.15
	%klei	11.2	11.3	10.0	10.84	32.4	31.9	28.9	31.08
99RAN089	%zand	54.7	54.0	56.4	55.03	55.9	53.4	56.1	55.13
	%leem	11.9	9.2	12.9	11.37	6.1	7.2	6.2	6.50
	%klei	33.4	36.8	30.7	33.60	38.0	39.4	37.7	38.37
99RAN090	%zand	87.8	87.6	88.2	87.87	86.9	87.6	88.6	87.70
	%leem	7.5	8.0	8.4	7.94	2.5	2.5	1.9	2.30
	%klei	4.7	4.4	3.4	4.19	10.6	9.9	9.5	10.00
99RAN091	%zand	91.1	90.6	91.3	91.00	90.8	90.2	90.3	90.73
	%leem	7.0	7.5	7.2	7.24	1.5	1.4	1.4	1.45
	%klei	1.9	1.9	1.5	1.76	7.7	8.4	8.3	8.12
99RAN092	%zand	91.2	91.2	91.5	91.30	91.2	91.5	91.9	91.53
	%leem	6.5	6.5	6.3	6.42	2.2	1.8	1.4	1.80
	%klei	2.3	2.3	2.2	2.28	6.6	6.7	6.7	6.67
99RAN093	%zand	77.9	78.6	78.3	78.17	78.7	79.3	77.8	78.60
	%leem	12.3	12.5	12.8	12.51	6.6	6.1	5.3	5.98
	%klei	9.8	9.2	8.9	9.32	14.7	14.6	16.9	15.42
99RAN116	%zand	66.9	66.0	64.4	65.77	66.0	64.3	62.7	64.33
	%leem	11.7	12.0	9.1	10.92	4.7	4.4	6.0	5.06
	%klei	21.4	22.0	26.5	23.31	29.3	31.3	31.3	30.61
99RAN117	%zand	72.2	68.3	73.2	71.23	71.6	68.5	72.1	70.73
	%leem	9.8	11.0	9.3	10.05	4.2	4.0	1.9	3.34
	%klei	18.0	20.7	17.5	18.71	24.2	27.5	26.0	25.93

3. Resultaten granulometrie volgens conventionele methode AAC/II/A.6

	<i>pipet</i>			<i>sedigraaf</i>		
	%zand	%leem	%klei	%zand	%leem	%klei
20007848	82.6	7.1	10.3	82.0	8.5	9.5
20007849	55.7	16.8	27.5	58.2	16.9	24.9
20007850	19.6	38.6	41.8	20.0	49.6	30.4
20007851	33.8	35.6	30.6	34.5	33.0	32.5
20007852	19.9	54.4	25.7	20.2	45.2	34.6
20007853	6.6	49.6	43.8	6.9	50.9	42.2
20007854	36.3	40.5	23.2	37.2	36.4	26.4
20008009	61.6	21.0	17.4	61.4	20.1	18.5
20008010	57.1	27.5	15.4	58.2	21.4	20.4

		<i>pipet</i>				<i>sedigraaf</i>			
		meting 1	meting 2	meting 3	Gemiddeld	meting 1	meting 2	meting 3	Gemiddeld
99RAN087	%zand	43.1	42.0	42.5	42.53	43.3	42.6	43.5	43.13
	%leem	42.0	42.7	42.1	42.27	33.2	33.0	33.3	33.16
	%klei	14.9	15.3	15.4	15.20	23.5	24.4	23.2	23.70
99RAN088	%zand	17.7	17.9	18.5	18.03	18.1	18.3	18.6	18.33
	%leem	70.1	70.2	69.8	70.00	60.0	63.1	59.6	60.91
	%klei	12.2	11.9	11.7	11.97	21.9	18.6	21.8	20.76
	%zand	90.8	92.5	92.8	92.03	90.5	91.6	92.0	91.37

99RAN091	%leem	7.6	6.3	5.7	6.51	5.8	4.8	2.9	4.48
	%klei	1.6	1.2	1.5	1.46	3.7	3.6	5.1	4.15
99RAN116	%zand	65.7	66.4	67.8	66.63	64.5	64.7	68.2	65.80
	%leem	10.7	11.7	10.8	11.07	6.3	6.1	6.6	6.36
	%klei	23.6	21.9	21.4	22.30	29.2	29.2	25.2	27.84

4. Resultaten granulometrie volgens verkorte conventionele methode

	<i>pipet</i>			<i>sedigraaf</i>		
	%zand	%leem	%klei	%zand	%leem	%klei
20007848	88.2	6.7	5.1	88.9	3.8	7.3
20007849	58.3	20.8	20.9	59.7	17.6	22.7
20007850	30.1	50.1	19.8	29.3	46.5	24.2
20007851	32.5	49.4	18.1	34.3	45.8	19.9
20007852	18.2	67.8	14.0	19.6	61.7	18.7
20007853	9.2	71.9	18.9	10.1	63.3	26.6
20007854	41.2	47.9	10.9	41.4	43.7	14.9

		<i>pipet</i>				<i>sedigraaf</i>			
		meting 1	meting 2	meting 3	Gemiddeld	meting 1	meting 2	meting 3	Gemiddeld
99RAN086	%zand	84.1	86.0	85.7	85.3	85.1	86.5	87.9	86.5
	%leem	13.5	11.5	12.1	12.4	10.5	9.9	6.1	8.8
	%klei	2.4	2.5	2.2	2.4	4.4	3.6	6.1	4.7
99RAN087	%zand	43.9	43.9	44.1	44.0	44.1	44.3	44.4	44.3
	%leem	41.3	41.5	41.3	41.3	36.0	31.3	32.6	33.3
	%klei	14.8	14.6	14.6	14.7	19.9	24.4	23.0	22.4
99RAN088	%zand	19.0	18.0	17.9	18.3	18.5	17.6	18.6	18.2
	%leem	69.4	70.2	70.2	69.9	59.3	59.6	58.6	59.2
	%klei	11.6	11.8	11.9	11.8	22.2	22.8	22.8	22.6
99RAN089	%zand	53.1	53.9	55.2	54.1	53.0	53.2	52.6	52.9
	%leem	14.9	11.3	13.5	13.2	9.2	6.1	8.3	7.9
	%klei	32.0	34.8	31.3	32.7	37.8	40.7	39.1	39.2
99RAN090	%zand	86.7	86.9	86.6	86.7	85.9	87.2	85.6	86.2
	%leem	8.1	8.4	8.4	8.3	3.5	5.5	5.5	4.8
	%klei	5.2	4.7	5.0	5.0	10.6	7.3	8.9	8.9
99RAN091	%zand	90.4	90.7	90.9	90.7	90.4	91.7	90.8	91.0
	%leem	7.4	6.9	7.1	7.1	4.5	2.9	5.0	4.1
	%klei	2.2	2.4	2.0	2.2	5.1	5.4	4.2	4.9
99RAN092	%zand	91.9	91.5	91.5	91.6	92.2	91.3	91.6	91.7
	%leem	5.7	6.7	6.1	6.2	4.8	5.2	4.1	4.7
	%klei	2.4	1.8	2.4	2.2	3.0	3.5	4.3	3.6
99RAN093	%zand	79.7	79.7	79.3	79.6	79.9	79.7	78.9	79.5
	%leem	11.2	11.6	13.2	12.0	8.7	8.9	7.5	8.4
	%klei	9.1	8.7	7.5	8.4	11.4	11.4	13.6	12.1
99RAN116	%zand	67.6	68.3	67.1	67.7	66.5	67.9	66.1	66.8
	%leem	12.6	12.5	11.8	12.3	6.4	5.5	6.8	6.2
	%klei	19.8	19.2	20.1	19.7	27.1	26.6	27.1	26.9
99RAN117	%zand	75.4	74.2	72.3	74.0	74.1	73.9	72.3	73.4
	%leem	10.0	10.3	10.7	10.3	5.4	6.4	6.1	6.0
	%klei	14.6	15.5	17.0	15.7	20.5	19.7	21.6	20.6

bijlage 3 : significantie test kleigehalte

vergelijking van gemiddelden van gepaarde metingen (t-test)

	Nr.	ISO	verk. ISO	Vershil			Gemid.	Vershil	
	1	4.6	4.7	-0.1			Gemid.	-0.09188	
	2	5.9	5.0	0.9			St Dev	1.934889	
	3	6.4	4.2	2.2			N	57	
	4	23.8	25.5	-1.7					
	5	24.0	25.3	-1.3	Gepaarde T test				
	6	23.9	23.8	0.1					
	7	22.4	24.7	-2.3		1 of 2 zijdig testen (1/2)			2
	8	22.5	23.0	-0.5		Signifikantieniveau			5%
	9	22.8	21.6	1.2		Berekende p waarde			72.131%
	10	25.7	26.3	-0.6		Resultaat		Niet signifikant	
	11	24.6	27.0	-2.4					
	12	23.3	21.9	1.4					
	13	23.8	21.7	2.1					
	14	24.8	18.3	6.5					
	15	23.3	20.7	2.6					
	16	29.4	23.6	5.8					
	17	28.3	27.3	1					
	18	28.2	25.0	3.2					
	19	15.6	13.8	1.8					
	20	15.4	14.4	1					
	21	15.0	14.1	0.9					
	22	13.1	13.6	-0.5					
	23	12.7	13.7	-1					
	24	12.6	13.9	-1.3					
	25	12.4	13.0	-0.6					
	26	11.9	12.5	-0.6					
	27	11.7	12.5	-0.8					
	28	1.7	2.3	-0.6					
	29	1.6	1.9	-0.3					
	30	1.6	1.7	-0.1					
	31	13.0	13.6	-0.6					
	32	13.5	13.9	-0.4					
	33	13.5	14.1	-0.6					
	34	11.1	11.2	-0.1					
	35	11.4	11.3	0.1					
	36	11.1	10.0	1.1					
	37	31.5	33.4	-1.9					
	38	31.9	36.8	-4.9					
	39	31.6	30.7	0.9					
	40	3.7	4.7	-1					
	41	3.7	4.4	-0.7					
	42	3.8	3.4	0.4					
	43	0.7	1.9	-1.2					
	44	0.5	1.9	-1.4					
	45	0.6	1.5	-0.9					
	46	2.0	2.3	-0.3					
	47	2.2	2.3	-0.1					
	48	2.5	2.2	0.3					
	49	8.9	9.8	-0.9					
	50	8.9	9.2	-0.3					
	51	8.8	8.9	-0.1					
	52	21.8	21.4	0.4					
	53	22.1	22.0	0.1					
	54	22.6	26.5	-3.9					
	55	17.1	18.0	-0.9					
	56	15.9	20.7	-4.8					
	57	17.9	17.5	0.4					

bijlage 4 : kleigehalte ontwerp AAC 2/II/A.6 versie juli 2001