

Rechten voorbehouden

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

Emissiespectrografisch onderzoek van
enkele Noordzee sedimenten

door

R. Misdorp

Intern verslag

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN:

nummer 1975 -- 6

Emissiespectrografisch onderzoek van
enkele Noordzee sedimenten

door

R. Misdorp

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als doctorale studie

in het tijdvak 1970 - 1971

aan

het NIOZ te Texel

onder supervisie van

Dr. D. Eisma



NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN

nummer 1975 - 6

Emissiespectrografisch onderzoek van
enkele Noordzee sedimenten

door

R. Misdorp

Intern verslag

Inhoud:

I. Summary	1
Samenvatting	2
II. Inleiding	3
III. De analyse methode	4
IV. Resultaten van kwalitatief en kwantitatief onderzoek	9
3.1. Het kwalitatieve onderzoek	9
3.2. Het kwantitatieve onderzoek	14
V. Geraadpleegde literatuur	28

I. SUMMARY

Since it is likely that sediments of different origin can be characterized by their chemical composition, the possibilities of emission spectrography were explored by analyzing the silt fraction. Thus the 25-37 μ and 37-63 μ fractions of a number of bottom samples from the Southern North Sea were analyzed. The distribution of Zr, Hf, Cr, V, Y and Mn in the various sampling areas was studied together with the influence of heavy minerals on this distribution. For a better characterization

of the different sampling areas more samples per area should be studied.

SAMENVATTING

Uitgaande van de mogelijkheid sedimenten van verschillende herkomst te karakteriseren met behulp van hun chemische samenstelling werd van een aantal Noordzee sedimenten nagegaan welke de mogelijkheden zijn van emissiespectrografisch onderzoek van de silt-fractie. Onderzocht werden de fracties 25-37 μ en 37-63 μ van een aantal bodemonsters uit de Zuidelijke Noordzee. Daarbij is gekeken naar de verdeling van Zr, Hf, Cr, V, Y en Mn over de verschillende monstergebieden en is nagegaan welke de invloed op deze verdeling is van de z.g.n. zware mineralen in deze fracties. Voor een duidelijker karakterisering van de verschillende monstergebieden dienen meer monsters per monstergebied te worden onderzocht.

II. INLEIDING

Het in dit verslag beschrevene vormt een deel van een onderzoek, dat tot doel heeft het recent slib transport in het zuidelijk deel van het Noordzee-bekken met behulp van sporeelementen te bestuderen. Daartoe zijn zowel sediment monsters van een aantal slibrijke plaatsen in de Noordzee als in de belangrijkste, in de Noordzee uitstromende rivieren genomen. Door het Kanaal wordt jaarlijks circa $2 \cdot 10^6$ ton droog stof in noordelijke richting vervoerd (Terwindt 1967) en wel voornamelijk dicht langs de kust. Vandaat dat er ook enkele Normandische kust monsters zijn genomen. Deze monsters zijn op die plaatsen genomen waar het slib kan sedimenteren en voornamelijk tijdens laag water. De invloed van bijmenging van materiaal afkomstig van de klifkust is niet ondenkbaar.

Wil men de verdeling van spore-elementen in slib van diverse monstergebieden bestuderen, dan kan men wat betreft de korrelgrootte een keuze maken tussen de siltfracties (63-37 en 37-25 μ), de klei-fractie (kleiner dan 2 μ) en de tussenliggende fractie (25-2 μ). De keuze is gevallen op de siltfracties, die zodanig zijn voorbereid (5 minuten koken met gec. HCl en daarna met gec. HNO_3), dat eventueel aanwezige, plaatselijk gevormde coatings verwijderd zijn. Het voordeel van de op deze manier voorbereide siltfracties is, dat ze niet afhankelijk zijn van storende, plaatselijk optredende invloeden. Dit in tegenstelling tot de kleideeltjes, die in afhankelijkheid van transport en sedimentatie milieu verschillende kationen kunnen opnemen en uitwisselen. Tevens zijn de kleideeltjes gevoeliger voor vroeg-diagenetische processen, die verandering in chemische samenstelling kunnen veroorzaken.

De kleideeltjes, althans in marien milieu, worden als gecoaguleerde deeltjes ter grootte van siltdeeltjes vervoerd. Dus met betrekking

tot het hydrodynamisch aspect van het transport is er vrijwel geen onderscheid tussen silt- en kleideeltjes, in marien milieu.

De overgangsfraction 25-2 μ bevat zowel silt als kleideeltjes en komt daardoor niet in aanmerking.

Naast het onderzoek naar de gehalten van de spore-elementen werden van de sedimenten ook bepaald:

- de granulometrische samenstelling
- de morfoscopische samenstelling
- het kalkgehalte
- kleur van het sediment
- het zware mineralen gehalte.

Tevens zal worden getracht, maar dit valt buiten het bestek van dit verslag, een synthese op te stellen met behulp van de resultaten van de bovengenoemde analyses waarbij rekening zal worden gehouden met factoren zoals:

de diepte waarop de monsters zijn genomen,
de meest voorkomende stroomrichting en stroomsnelheid,
de kustnabijheid en de geografische posities van de monsterplaatsen.

In dit verslag worden achtereenvolgens behandeld:

de analyse methode en de resultaten van de kwalitatieve en
de kwantitatieve emissiespectrografische analyses.

III. DE ANALYSE METHODE

In dit hoofdstuk worden enige aspecten van de emissiespectrografie beschreven.

2.1. Algemeen

De emissie-spectraal analyse biedt de mogelijkheid om kwalitatief en kwantitatief element-onderzoek te verrichten. Daartoe wordt het monster

in dampvorm gebracht, hetgeen geschiedt onder invloed van hoge temperatuur. De energie toevoer is daarbij zodanig dat de atomen van een groot aantal elementen worden aangeslagen. De moleculen zijn door de hoge temperatuur reeds gedissocieerd, zodat deze geen bandspectra doen ontstaan. Vrije atomen geven een lijn spectrum.

Een atoom van een element gaat straling uitzenden, indien voldoende energie (aanslag-energie) wordt toegevoerd. Deze energie wordt in het atoom omgezet in potentiële energie van de electronen t.o.v. de kern. De electronen worden daarbij verder van de kern gebracht in toestanden waar zij enige tijd (10^{-7} - 10^{-8} sec.) kunnen verblijven. De afstanden waarop de electronen zich kunnen "vestigen" zijn discreet. Elk atoomsoort bezit een aantal energieniveaus, het atoom kan de toegevoerde energie weer verliezen in de vorm van straling welke als spectraallijnen kunnen worden waargenomen. De genoemde discrete afstanden geven aanleiding tot het ontstaan van een serie spectraallijnen behorend bij een atoomsoort.

De bij de overgang van hogere naar lagere energietoestanden vrijgekomen energie bepaalt de golflengte der straling volgens:

$$E_1 - E_2 = h \cdot c / \lambda = h \cdot \nu \text{ waarbij}$$

E_1 = de energie begintoestand

E_2 = de lagere energie van de eindtoestand

c = de voortplantingsnelheid van het licht

λ = de golflengte

ν = de frequentie der straling

h = constante van Planck

Een spectrograaf is een instrument dat de samengestelde straling in zijn bestanddelen kan ontmengen en rangschikken naar golflengte. Het spectrum kan worden gebruikt voor kwalitatieve en kwantitatieve analyses.

Voor het aantonen van de aanwezigheid van een element is het van

belang om een aantal ongestoorde spectraallijnen, waaronder de hoofd-analyse lijn, waar te nemen. Is de spectraallijn met de grootste intensiteit niet aanwezig, dan kan men met zekerheid stellen dat het betreffende element niet of althans in een te geringe concentratie aanwezig is. De golflengte van de spectraallijnen worden bepaald met behulp van ijzerreferentie-spectra.

Kwantitatieve analyses berusten op de evenredigheid tussen de intensiteit der straling van een element en zijn concentratie in de damp. Bij kwantitatief onderzoek wordt de zwarting van een spectraallijn van een monster vergeleken met de zwarting van de overeenkomstige spectraallijn van een standaard.

2.2. De elektrische boog

Om de atomen in aangeslagen toestand te brengen maakt men bij de emissiespectrografie gebruik van een elektrische boog, die een zodanige temperatuur bezit dat ook elementen met een hoge aanslag-energie exciteren. Alle metalen en enige metalloïden kunnen met behulp van de boog tot straling worden gebracht. Niet alle metalloïden kunnen "zichtbaar" gemaakt worden, doordat zij in het algemeen een veel grotere aanslag-energie bezitten dan metalen.

De boog ontstaat door een elektrische ontlading tussen twee elektroden. De kathode bestaat uit een koolstof staafje, de anode uit een gedeeltelijk hol koolstofstaafje, dat gevuld wordt met 30 mgr mengsel, bestaande uit:

- 5 mgr LiF
- 10 mgr monster
- 15 mgr grafiet.

Deze electrode vulling wordt met een laagje grafiet afgedekt. De verhouding van de componenten in de electrodevulling kiest men in afhankelijkheid tot de concentraties der elementen in het monster. Hoe

hoger de concentratie hoe kleiner de hoeveelheid in het mengsel. De drie componenten kunnen hetzij mechanisch hetzij in een agaat mortier onder toevoeging van enkele druppels alcohol gemengd worden.

Het grafiet in de electrode-vulling is nodig voor een goede geleiding in het mengsel. LiF is een buffer, die zorgt dat de temperatuur in de boog (ongeveer 5500°C) en de electronendruk constant blijft. Het constant houden van de excitatie-omstandigheden is van groot belang voor de reproduceerbaarheid. De elektroden worden in elektrodenhouders geklemd, die men t.o.v. elkaar kan bewegen, zodat gedurende de gehele opname de afstand tussen de elektroden ($= 4 \text{ mm}$) constant blijft.

De boog komt tot stand doordat de elektroden verbonden worden met de polen van een stroomketen en men de elektroden kortsluit. Bij de analyses wordt gelijkstroom gebruikt, de stroomsterkte draagt gedurende de opname 10 A., de spanning 40 V. De ijzerreferentie-spectra worden met 3 A. opgenomen.

Tijdens de opnamen worden de electrodehouders met water gekoeld en de boog omgeven door twee stromende gassen. Het ene gas, een mengsel van zuurstof en argon, dient ter stabilisatie van de boog; het tweede gas, argon, om het optreden van storende C-N molecuulbanden in het op te nemen spectrum te voorkomen. De zuurstof voorkomt diffusie van stikstof uit de lucht naar de koolstof uit het grafiet.

2.3. De spectrograaf

Bij de gebruikte roosterspectrograaf (Jarrah Ash 3,4 m. Ebert-Fasti) wordt een reflectie rooster als dispergerend medium gebruikt.

De straling, ontstaan door de aangeslagen atomen in de boog, valt via een condensor, een voorspleet (de breedte $= 3 \text{ mm}$ van deze spleet bepaalt de grondzwarting) en een draaiende trapsector op de spleet. De gebruikte spleetbreedte en -hoogte zijn resp. 15 mm en $4,5 \text{ mm}$.

De draaiende trapsector verdeelt de spectraallijn in drie trappen. De belichtingstijden van deze trappen verhouden zich als 1:3:20.

Nadat de stralen de spleet verlaten hebben vallen ze via een collimator op het draaibare reflectie rooster en worden daarna vastgelegd op een fotografische plaat. De stand van het draaibare reflectie-rooster bepaalt het golflengte gebied, dat men wil bestuderen. Bij de meeste opnamen werd het golflengtegebied 2400-3600 Å ingesteld, een enkele maal 3500-4700 Å.

Het scheidend vermogen van een roosterspectrograaf is recht evenredig met het aantal strepen of het rooster (hier 30.000/inch) en de orde van het spectrum. Het rooster is zodanig geconstrueerd, dat wij alleen de eerste orde van het spectrum kunnen waarnemen.

Naast het scheidend vermogen van het rooster is ook de vergroting van de camera van belang om de spectraallijnen gescheiden waar te nemen. De vergroting van de camera bepaalt de afstand van de spectraallijnen in het brandvlak. De lineaire dispersie is de afstand van de spectraallijnen voor een gegeven verschil in golflengte, bij onze analyses bedraagt de dispersie 2,5 Å/mm.

2.4. De fotografische plaat

De fotografische plaat is een glasplaat bedekt met een emulsielaag. Deze emulsie laag bestaat uit fijnverdeeld zilverhalogenide en gelatine.

Naarmate er meer straling op de plaat is gevallen wordt er meer halogenide ontwikkelbaar, zodat de hoeveelheid metallisch zilver na ontwikkeling de hoeveelheid ontvangen straling weergeeft.

Voor een goede reproduceerbaarheid is het nodig dat, tijdens het ontwikkelen van de platen, de ontwikkelaar constante pH en temperatuur bezit. De fotografische platen (gebruikt zijn Ilford N 40 platen) worden precies vier minuten ontwikkeld, daarna gefixeerd tot de platen helder zijn. Nadat de platen gedroogd zijn kunnen ze met behulp van een

comparator (vergroting 20 x) worden bestudeerd.

Om het verband tussen plaatselijk gevormde hoeveelheid metallisch zilver en de op die plaats ontvangen stralingsenergie vast te stellen moet men beschikken over een maat voor dit gevormde zilver = de ondoorzichtbaarheid van de ontwikkelde plaat. Capaciteit = ondoorzichtbaarheid
 $= O = I_0 / I$

$$\text{Zwarting} = \log. O$$

$$\text{Transmissie} = I / I_0 .$$

Voor de meting van de zwarting m.b.v. een microfotometer, vergelijkt men niet met de intensiteit van de oorspronkelijke bundel I_0 , maar met de intensiteit welke de oorspronkelijke bundel heeft nadat deze een niet belicht plaatgedeelte heeft gepasseerd. Hierdoor compenseert men, voor de verzwakking door de emulsie-laag. De intensiteit van het licht, dat door de plaat is gegaan wordt met behulp van foto-elementen gemeten. Bij gegeven calibratie-constanten is de transmissie een maat voor de intensiteits-verhoudingen der spectraallijnen dus ook de te meten concentraties.

IV. RESULTATEN VAN KWALITATIEF EN KWANTITATIEF ONDERZOEK

3.1. Het kwalitatieve onderzoek

3.1.1. Ter verkrijging van een inzicht in de aanwezigheid en de verdeling van de elementen over de monster van diverse monstergebieden, is er in eerst instantie een kwalitatief onderzoek verricht. Dit onderzoek werd nogal bemoeilijkt door de aanwezigheid van de elementen ijzer en titaan in de sediment-monsters. Deze elementen geven een lijnen-rijk spectrum, zodat door hun storende invloed de aanwezigheid van enkele elementen niet kon worden aangetoond. Dit ondanks de grote dispersie van de spectrograaf.

In de beide siltfracties en de kleifractie van een aantal monsters

zijn de volgende elementen wel aanwezig:

silicium, aluminium, magnesium, ijzer, calcium, natrium, kalium en

titaan als hoofdelementen en als spore-elementen zijn aanwezig:

vanadium, zirkonium, hafnium, yttrium, mangaan, chroom, koper, beryllium,

kobalt, nikkel, indium, lood, borium, zink en ytterbium, en zilver.

Afwezig of in zulke kleine hoeveelheden aanwezig, dat ze niet aan te tonen zijn: thorium, germanium, platina, tantalium, rhenium, ruthenium, tin, wolframium, iridium, osmium, bismuth, molybdenium, fosfor, cerium, barium, goud, tellurium, dysprosium, holmium, terbium, erbium, europium, kwikzilver, antimoon, lutetium, americium en in sommige monsters zink en koper.

Door storing moeilijk aantoonbaar: gallium, palladium, scandium, neodymium, niobium, samarium en uranium.

3.1.2. Bekijken we de klei- en de beide siltfracties van een aantal monsters dan is het resultaat van een semi-kwantitatief (de op 't oog geschatte intensiteiten, gebruikmakend van de drie spectraallijn trappen) onderzoek:

	63 - 37 mμ	37 - 25 mμ	< 2 mμ
Si	++	++	+
Al	+	+	++
Na	++	++	+
Ca	++	++	+
Fe	+	+	++
Co	+	+	+
Ni	+	+	+
Zr	+++	++	<u>+</u>
Hf	+	+	--
Y	++	++	+
V	+	+	++
Pb	+	+	++

Het mangaan en chroom verloop over de verschillende fracties is nogal wisselvallig; het gehalte van beide elementen neemt in sommige monsters af, in andere juist toe in de richting van de fijnere silt- en kleifractie.

3.1.3. Er is een opname gemaakt om de invloed van de HCl , HNO_3 voorbewerking na te gaan. Hieruit blijkt, dat door de behandeling het ijzer, lood, magnesium, calcium en in mindere mate ook het mangaan-gehalte enigszins is verminderd.

3.1.4. Gedurende het onderzoek rees het vermoeden, dat de verdeling van de elementen in verband zou staan met het voorkomen van zware mineralen in de monsters. Dit vermoeden werd voor een deel bevestigd door RANKAMA & SAHAMA (1950) in het tweede deel, handelende over de wijze van voorkomen van de elementen. Echter DOEGLAS, FAVEJEE, NOTA & VAN DER PLAS (1965) vermelden: "However, the clay fraction and the light fraction may well be a much larger source of minor elements such as copper, manganese, magnesium and borium than the negligible amounts of such elements present in the heavy fraction".

Getracht werd van een aantal monsters de zware mineralen af te scheiden d.m.v. de vloeistof bromoform (s.g. 2,89). Maar gezien de geringe deeltjes grootte van de siltfracties voldeed de normale wijze van zware mineralen scheiding m.b.v. een scheitrechter slecht. Deze wijze is eigenlijk ook alleen bedoeld voor deeltjes groter dan 50 μ .

Door de grotere oppervlakte spanning, namelijk klonterden deze kleine silt deeltjes te samen. Door enkele druppels benzylamine (naar FAVEJEE, benzylamine is een vloeistof die oppervlakte-spanning verlagend werkt) toe te voegen werd de scheidings methode ietwat verbeterd.

Het is ons (de heer N. Donker= assistent Fys. Geogr. Lab. en mij)

pas medio 1969 gelukt om een enigszins betrouwbare scheiding tot stand te brengen.

Na verscheidene experimenten bleek dat de beste methode bestaat uit het centrifugeren van het in de bromoform aanwezige monster. Zonodig kunnen, vóór het centrifugeren, ultrasonaire trillingen de deeltjes in de bromoform, goed dispergeren. Na het centrifugeren (een kwartier bij 1500 omw./min.) ziet men op de bodem van de puntige centrifuge-buis de zware mineralen liggen, de lichte bevinden zich in het bovenste laagje bromoform. De tussen de zware en licht mineralen aanwezige kolom is geheel helder. Dit in tegenstelling tot de situatie bij de scheitrechter.

De punt van de centrifuge-buis wordt enige ogenblikken in vloeibare stikstof gehouden, daarna wordt het vloeibare deel van de bromoform met de lichte mineralen voorzichtig afgeschonken en de scheiding is tot stand gebracht.

Er zijn kunstmatig mengsels gemaakt van kwarts (s.g. ca 2,6) en augiet (s.g. 2,95-3,50) met een korrelgrootte van 63-37 en 37-25 μ . Bij aanwezigheid van 5% augiet in het te scheiden mengsels is naar de scheiding minder dan 0,3% augiet aangetoond in de lichte minerale fractie. Dit aantonen is gebeurd met behulp van een Guinier-de Wolff camera, nadat eerst een kwarts-augiet standaardreeks was opgenomen. De experimenteer omstandigheden zijn ongunstiger dan de natuurlijke:

- 1- de kwarts en augietmineralen zijn fijngemalen tot de silt-grootte. Dit geeft hoekige componenten, die de neiging hebben minder goed te bezinken dan de meer afgeronde natuurlijke mineraal korrels in de sedimenten.
- 2- in het algemeen zullen in de monsters meer mineralen met hogere s.g. voorkomen.

Van een aantal monsters zijn emissiespectrografische opnamen gemaakt van lichte en zware mineralen. Hieruit bleek dat de elementen zirkonium, yttrium, niobium, borium en mangaan heel duidelijk in de zware minerale fracties aanwezig waren en niet aantoonbaar waren in de lichte fractie. De elementen, die in de zware fractie in een grotere concentratie voorkomen dan in de lichte, zijn: ijzer, kobalt, magnesium, vanadium, calcium, lood, nikkel, en chroom.

Het element hafnium was niet aantoonbaar aanwezig in de lichte fractie en nauwelijks aantoonbaar in de zware fractie. Dit laatste hangt samen met de gering hoeveelheid zware mineralen, die beschikbaar was voor de opnamen.

Het gehalte van silicium en aluminium in de lichte en zware fractie is ongeveer even groot.

Het element, dat vrijwel uitsluitend in de lichte minerale fractie voorkwam, was natrium.

3.1.5. Uit het kwalitatief onderzoek bleek dat de gehalten van de volgende elementen niet of nauwelijks varieerden in afhankelijkheid van monsterplaats: borium, lood, nikkel, magnesium en kobalt, de hoofdelementen silicium, aluminium en natrium.

De volgende elementen gaven wel verschillen te zien: ijzer, zirkonium, hafnium, mangaan, titaan, chroom, vanadium en yttrium.

3.1.6. Samenvattend kan men stellen, dat uit het kwalitatief onderzoek is gebleken dat:

- 1- de verschillende monster-gebieden zich niet onderscheiden van elkaar door het voorkomen van een, voor ieder gebied karakteristiek element, dat niet of nauwelijks voorkomt in de andere monster-gebieden.

2- de verdeling van de elementen over de drie korrelgrootte fracties:

- in de korrelgrootte fractie <2 μ de elementen komen ijzer, aluminium, vanadium en lood in hogere concentraties voor dan in de siltfracties.
- de kobalt en nikkel gehalten in de drie fracties ongeveer even hoog zijn.
- de gehalten van de elementen silicium, titaan, calcium, natrium en yttrium in de siltfracties hoger zijn dan in de kleifractie.
- zirkonium en hafnium nauwelijks voorkomen in de kleifractie, de gehalten in de 25- 37 μ fractie zijn hoger, de grootste concentraties vindt men in de 37 - 63 μ fractie.

3- het zware mineralen gehalte van de monsters is een belangrijke factor bij de beschouwingen over de verdeling van de elementen in de sedimenten. Hoe groot de invloed van de zware mineralen fractie is, kan slechts blijken nadat er kwantitatieve opnamen gemaakt zijn en nadat er een betrouwbare mineraal-scheidings-procedure is ontwikkeld.

4- de gehalten van de elementen zirkonium, hafnium, mangaan, yttrium, vanadium, chroom, ijzer en titaan variëren zo op 't oog nogal van monstergebied tot monstergebied. Daarom is besloten om de spore-elementen zirkonium, hafnium, mangaan, yttrium, vanadium en chroom van een aantal monsters afkomstig uit verschillende monstergebieden kwantitatief te gaan bepalen.

3.2. Het kwantitatieve onderzoek

3.2.1. Alvorens de resultaten van het kwantitatieve onderzoek te bespreken, volgt eerst een beschrijving van de geochemische kenmerken en het voorkomen van de elementen zirkonium, hafnium, chroom, mangaan,

vanadium en yttrium (RANKAMA & SAHAMA 1950).

Zirkonium:

Gezien de ionstraal van het Zr^{4+} -ion (0,87 kX) kan in de natuur het orthosilikaat zirkoon: $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$ met coördinatiegetal:8 worden gevormd. Dit mineraal is zeer resistent tegen mechanische en chemische verwerking en is het enig zirkonium mineraal, dat geochemisch van belang is.

Het coördinatiegetal: 8 is echter te hoog voor de grootte van zirkonium-ion. Hierdoor zijn de zirkonium verbindingen in een vroeg stadium van de kristallisatie niet stabiel en worden daarom ook niet gevormd gedurende de eerste stadia van kristallisatie.

Zirkonium komt verder in de vorm van ZrO_2 =baddeleyiet voor, dit is een zeldzaam mineraal. Eveneens van weinig geochemisch belang zijn de vormen van zirkonium in alkali-gesteenten en in het bijzonder in hun pegmatieten (bijv. nefelien-syeniet pegmatiet).

Hafnium:

Qua chemische eigenschappen en ionstraal (Hf^{4+} : 0,84 kX) lijkt het element hafnium, dankzij de lanthanide-contractie, zeer veel op zirkonium. Hafnium begeleidt zirkonium altijd en vormt geen onafhankelijke mineralen. Zirkonium en hafnium vormen een uitgesproken coherent paar, waarbij zirkonium een zeer sterk "Schutzelement" van hafnium is. De Zr/Hf verhouding neemt af bij voortschrijdende magma differentiatie (ESSON 1968). Het is zeer waarschijnlijk, dat hafnium zirkonium ook in alle opzichten tijdens de verwerking volgt. D.w.z. dat hafnium eveneens sterk geconcentreerd wordt in de restprodukten van de verwerking.

Chroom:

Wat betreft het voorkomen van chroom in de bovenste lagen van de lithosfeer vormt dit element een uitzondering op de regel van ODDO & HARKINS: chroom (Z=24) komt minder veelvuldig voor dan zijn buurman in het P.S. mangaan (Z=25). Dit in tegenstelling tot het chroom-voorkomen in meteorieten.

Chroom wordt sterk aangerijkt gedurende de vroege kristallisatiestadia en vormt dan ook een bestanddeel van de vroeg uitgekristalliseerde olivijn-rijke gesteenten

IJzerchroomsteen (chromiet = FeCr_2O_4) is het eerste mineraal, dat zich afscheidt gedurende de normale kalk-alkali magma kristallisatie en dit mineraal vormt samen met MgCr_2O_4 (magnesiochromiet) de enige onafhankelijke primaire chroom mineralen.

Chroom, als spore-element in de structuren van silikaat mineralen vormt het belangrijkste voorkomen in de bovenste lagen van de lithosfeer: augieten, hornblende en biotoeten kunnen 1000-1400 ppm chroom bevatten.

Het Cr^{3+} -ion (0,64 kX) kan het Fe^{3+} -ion (0,67 kX) en Al^{3+} -ion (0,57 kX) diadochisch vervangen en wel, die aluminium en ijzer-ionen, die zich buiten het netwerk van het silicium-zuurstof complex bevinden. Chroom komt dan niet voor in veldspaten en andere mineralen, waarin het silicium (aanwezig als centraal-ion van de Si-O tetraeders) wordt vervangen door aluminium. Ondanks het valentieverschil is chroom ook in staat ferro en magnesium ionen in vele mineralen te vervangen.

Onder invloed van de verwerking komt dat deel van het chroom vrij, dat zich bevindt in de gemakkelijk verwerende mineralen zoals de pyroxenen, amfibolen en biotieten. Het chroom daarentegen, dat aanwezig is in de resistente oxyden, zoals chromiet, magnetiet en ilmeniet, concentreert zich in de resistente mineraal fractie.

Mangaan:

Mangaan is verwant met ijzer met betrekking tot de chemische eigenschappen. Speciaal in de magmatische gesteenten begeleidt mangaan het ijzer.

Mangaan vormt een aantal eigen mineralen, zoals:

pyrochroiet (= $\text{Mn}(\text{OH})_2$), hausmanniet = Mn_3O_4 , rhodoniët = $(\text{Mn Fe Ca})\text{SiO}_3$, manganiët = MnOOH , pyrolusiet = MnO_2 , en rhodochrosiet = MnCO_3 . De laatste drie mineralen komen gewoonlijk voor in sedimentaire afzettingen van

mangaan. Over het algemeen echter zijn de genoemde mineralen zeldzaam. In de onafhankelijke silicaat mineralen komt mangaan vrijwel uitsluitend voor als Mn^{2+} -ionen. In mangaan-oxyden komt mangaan echter vaak voor als Mn^{3+} -ionen en nog frequenter als Mn^{4+} -ionen.

Vrijwel alle mineraal groepen van enige petrografische betekenis bevatten mangaan, dat zich soms als eigen mineraal manifesteert.

In de basische gesteente komt mangaan veel voor, in de zuurdere is het, zij het in mindere mate, ook aanwezig.

Mangaan wordt niet genoeg aangerijkt in het hoofdstadium van kristallisatie om vaak voorkomende, onafhankelijke mineralen te vormen. Er vindt een aanzienlijk concentratie van mangaan plaats in de eindstadiën van magmatische differentiatie: pegmatieten en pneumatolitische gesteenten. De $\text{MnO} : \text{FeO}$ verhouding neemt dan ook sterk toe in de pegmatieten.

Mangaan komt in drie oxydatie-toestanden (Mn^{2+} : 0,91 kX, Mn^{3+} : 0,70 kX en Mn^{4+} : 0,52 kX) voor in vulkanisch gesteente meestal uitsluitend als Mn^{2+} , gezien de lage redoxpotentiaal van de natuurlijk silicaat smelten, Mn^{3+} komt dan ook zelden voor in vulkanisch gesteente. Mn^{3+} komt wel voor in enige pneumatolitische en hydrothermale mineralen zoals mangaanandalusiet, waarin het mangaan gedeeltelijk het ijzer, aluminium en chroom kan vervangen. Fe^{2+} is de belangrijkste van de vervangingsmogelijkheden.

De donkere silicaat mineralen, die hydroxyl groepen bezitten, bevatten het hoogste mangaan gehalte. De biotieten kunnen 1% mangaan, hoornblende 0,3 % bevatten. Hoge gehalten kunnen ook voorkomen in andere mineralen zoals: 2% in toermalijn, 0,4 % in augiet, 0,1 % in muscoviet en van de granaat groep: 0,6 % in pyroop en 0,3 % in almandien.

Vanadium

In magmatische gesteenten komt vanadium voor in drie stabiele oxydatie toestanden: als drie-, vier-, en vijfwaardig kation; alle, in het bijzonder V^{5+} , vertonen neigingen met zuurstof en ook gedeeltelijk met zwavel complexen te vormen. Dit verklaart het relatief grote aantal vanadium mineralen en de verschillende mogelijkheden van diadochische vervangingen.

Het hoogste vanadium gehalte in vulkanische gesteenten wordt gevonden in die gesteenten, die gevormd worden gedurende de eerste fase van het hoofdstadium der kristallisatie.

Vanadium vormt met uitzondering van ardenniet, een zeldzaam mineraal, geen onafhankelijke mineralen.

Het driewaardige vanadium is een sterk reductiemiddel, het vierwaardige komt in vulkanisch gesteente voor en kan Ti^{4+} , Fe^{3+} en Al^{3+} vervangen, het vijfwaardige ion is aanwezig in sedimenten en sediment-gesteente, alwaar de redox-potentiaal hoger is dan in de vulkanische gesteente. Het kan aluminium in kleimineralen vervangen.

Vanadium komt vrijwel niet voor in veldspaten, wel echter in pyroxenen, amphibolen en mica's, waarin Al^{3+} en Fe^{3+} vervangen kan worden door V^{4+} en V^{5+} -ionen, verder komt vanadium voor in rutiel en ilmeniet.

Alhoewel er geen onafhankelijk vanadium mineralen in de vulkanische gesteenten voorkomen is dit wel het geval in sedimenten (doordat de redox-potentiaal hier hoger ligt dan in de vulkanische gesteenten) in de vorm van vanadaten. Zij zijn echter door hun zeldzaam voorkomen van weinig geochemisch belang. Tot slot, vanadium is een typisch voorbeeld van een biofiel element.

Yttrium:

De zeldzame aard-metalen en yttrium lijken in chemisch opzicht veel op elkaar, zij komen vaak met scandium te samen voor als groep. Door hun grotere ionstraal kunnen yttrium en de lanthaniden echter geen magnesium en ferro ionen vervangen, dit in tegenstelling tot scandium. Een ander gevolg van de grotere ionstraal is, dat zij worden aangerijkt in residuaire magma en zijn veelvuldig aanwezig in granieten en nefelien syennieten.

SAHAMA & VAHATALO toonden aan dat yttrium en lanthaniden ook geconcentreerd worden in de residuaire kristallisatie stadia van basische gesteenten (diabasische pegmatieten).

Yttrium en de lanthaniden vormen ook indien ze slechts in zeer geringe hoeveelheden aanwezig zijn onafhankelijk mineralen, enkele voorbeelden hiervan zijn: yttrium fluoriet: $(Ca Y)F_{2-3}$

xenotiem : $Y(PO_4)$.

Xenotiem komt voor in vele pegmatieten en muskoviet houdende granieten. In de volgende mineralen kunnen yttrium en de lanthaniden opgenomen worden:

apatiet, fluoriet, titaniet, zirkoon, granaat en soms in biotiet

Zoals andere drie-waardige metalen, kunnen yttrium en de lanthaniden, voor een groot deel geconcentreerd worden in de "hydrolyzate sediments".

Scandium, yttrium en de lanthaniden worden nauwelijks geconcentreerd in de residuaire bauxieten, omdat hun ion-potentiaal lager is dan drie van aluminium, het gevolg is dat ze via waterige oplossingen verwijnen. Het is hierdoor mogelijk, dat yttrium en de lanthaniden zich concentreren in de kalk sedimenten, alwaar ze calcium diadochisch kunnen vervangen.

3.2.2. Het maken van enkele smelt-proefopnamen vormde de inleiding tot het kwantitatieve onderzoek. Er is gewerkt met een monster-flux ($=LiBO_3$)

verhouding van 1:1, een smelttemperatuur van 1000°C en een smeltperiode van 5 minuten.

Het voordeel van het maken van emissiespectrografische smelt-opnamen, beschreven door MAESSEN & BOUMANS (1968), is het verhogen van de reproduceerbaarheid van de analyse, door de monsters en standaarden onder geheel identieke omstandigheden in de boog te laten verdampen en exciteren.

Uit de resultaten van deze proefopnamen, waarbij naast een aantal monsters ook een blanco en twee standaardmengsels, die ieder 400 ppm hafnium bevatte, aanwezig waren, blijkt dat:

- in de blanco op de plaats van de hoofd analyse lijn
van hafnium : $3399,8 \text{ \AA}$ een brede wazige lijn zichtbaar was,
- in de twee standaardmengsels was deze wazige lijn, waarop
de hafnium-lijn gesuperponeerd lag, ook zichtbaar,
- de zwakkere $2866,7$ hafnium lijn was, in de beide standaard
mengsel, in het geheel niet zichtbaar.

Na onderzoek, waarbij een opname gemaakt is van een poeder en een smelt van beide standaard, blijkt dat:

- de smelt opname hetzelfde hierboven beschreven effect
geeft, terwijl,
- in het spectrum van de poeder opname de beide hafnium lijnen,
de $3399,8$ en $2866,7 \text{ \AA}$, duidelijk zichtbaar en meetbaar waren.

Gezien de mogelijkheid, dat de Zr/Hf-verhouding (ESSON 1968) weleens informatief, met betrekking tot de verschillende herkomstgebieden der sedimentmonsters, zou kunnen zijn en daardoor het bepalen van het hafnium-gehalte van belang is, zijn er poeder-opnamen gemaakt.

Er is een standaardreeks, bestaande uit vijf standaarden en een blanco, in duplo opgenomen. De standaarden zijn zodanig verdund, dat het spore-element gehalte van iedere standaard een factor $\sqrt{10}$ lager is dan de voorgaande standaard.

Het verdunningsmiddel is een matrix bestaande uit:

SiO_2 (86,0%), Al_2O_3 (10%), Fe_2O_3 (2%) en TiO_2 (1,5%).

De blanco, die bestaat uit bovengenoemde matrix, is opgenomen om als hulpmiddel te dienen bij het vinden van ongestoorde spectraallijnen en om eventuele verontreinigen in de matrix-componenten te kunnen opsporen.

De ijkcurves werden zodanig opgesteld, dat op de x-as de logaritmen van de concentraties en op de y-as een logaritmische functie van de gemiddelde duplo waarden van de transmissie, zijn uitgezet. Zie figuren: 2 en 3.

De logaritmische functie van de transmissie van de blanco werd als stippelijn in de ijkgrafieken getekend.

Door het hoge chroomgehalte van de blanco is de detectie-grens van chroom van deze bepalingen : 30 ppm.

De resultaten van het kwantitatieve onderzoek van de totale mineraal (=lichte+zwarte mineralen) - en 63-37 μ korrelgrootte fractie van enkele sedimentmonsters staan vermeld in Tabel I. Onder de Tabel staat de gemiddelde fout vermeld. Deze is berekend over een aantal (=N) onafhankelijke duplo-waarnemingen; de duplo fout = $\frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \cdot 100\%$.

Naast het monsternummer, dat correspondeert met het nummer van de monsterplaats in figuur 1, staan de geografische positie van de monsterplaats, de diepte, waarop het monster is genomen en het zware minerale gehalte van de siltfractie 63-37 μ , vermeld. Het zware minerale gehalte van de monsters is in de winter 1969/70 bepaald, met behulp van de beschreven centrifugemethode. De gemiddelde fout van de zware minerale gehalte-bepaling bedraagt 9% en is berekend over duplo waarnemingen.

Bekijken we Tabel I, dan valt op dat:

- de monsters van de Vlaamse Banken gekarakteriseerd kunnen worden, als monsters met een gering zirkonium, mangaan, chroom, vanadium, hafnium en yttrium gehalte,

- deze monsters bezitten een geringe spreiding in alle element-gehalten.
- deze monsters hebben, alle een laag zware minerale gehalte.

Berekenen we de Zr/Hf verhouding, dan zien we:

- de Engelse, Nederlandse, en Duitse monsterplaatsen onderscheiden zich van elkaar door verschillende, gemiddelde Zr/Hf verhoudingen resp. ca 90, 120 en 75. De spreiding van de Engelse en Duitse monsters is gering, de Zr/Hf van wijkt van de andere Nederlandse monsters af.
- Bij de beschouwing van bovenstaande Tabel moet rekening met de fout in de Zr/Hf, deze bedraagt 15-20%.
- Over de Zr/Hf van de Vlaamse Bank monsters valt, door de geringe hafnium-gehalten van de monsters weinig te zeggen.

Bij nadere beschouwing van Tabel I is het vrijwel onmogelijk enige conclusies te trekken met betrekking tot eventuele groeperingen van elementen naar monstergebieden.

Gezien de samenhang tussen het zware mineralen gehalte en het voorkomen van bepaalde elementen, zoals is gebleken uit het kwalitatieve onderzoek, lijkt het zinvol om in grafiekvorm het percentage zware mineralen van 63-37 μ fractie en het gehalte van de elementen uit te zetten. Dit is dan ook gedaan, zie figuren 4 en met 9 .

3.2.3. Enige beschouwingen over de figuren 4 t/m 9

Bekijken we de figuren 4 t/m 9 dan valt het volgende op:

- 1- Monster nummer 1075 (8,3% zware mineralen)-afkomstig uit het Nederlands kustgebied- moet als een uitschieter beschouwd worden. Dit gezien het feit dat dit monster in alle zes figuren en afwijkende positie inneemt, gaan de gedachten uit naar een grove fout in de bepaling van het zware minerale gehalte.

In figuur 8 is het monster nummer 1103 (2,4% zware min.)--Engels gebied- als uitschieter te beschouwen, dit waarschijnlijk t.g.v. een fout in de vanadium gehaltebepaling.

- 2- De monsters van de Vlaamse Banken onderscheiden zich ook hier duidelijk van de andere monstergebieden.
- 3- Men kan stellen, dat er een positieve correlatie bestaat tussen het zware minerale gehalte enerzijds en de gehalten van de hier beschouwde elementen anderzijds.
- 4- Deze correlatie manifesteert zich het eenduidigst bij het element mangaan. Uit figuur 4 blijkt, dat de symbolen van de vijf monstergebieden, alle binnen een nogal nauwe zone liggen.
- 5- Het zal eventueel voor de elementen zirkonium, hafnium, yttrium, chroom en in minder mate voor vanadium en mangaan, met grote voorzichtigheid mogelijk zijn, zodanige lijnen te construeren, die de symbolen van één herkomst gebied met elkaar in betrekking brengen. Grote voorzichtigheid vanwege het geringe aantal monsters per monster gebied en de soms grote spreiding der punten. Deze lijnen zou men karakteristiek voor een bepaald gebied kunnen noemen.
- 6- Er is min of meer eenzelfde patroon te herkennen in de verdeling der punten in de figuren 5, 6, 7 en 9, in mindere mate ook in figuur 8, en wel zo, dat:
 - de Helgoland monsters een ietwat steiler verloop bezitten,
 - de Nederlandse monsters een wat minder steil, en
 - de Engels monsters verloop het minst steil.
- 7- Bovenstaande zou kunnen betekenen, dat de hieronder genoemde mineralen:
 - de zirkonium en hafnium houdende zirkonen,

-- de chroom houdende augrieten, hornblende en de eventueel aanwezige magnetieten, chromieten en ilmenieten,

-- de yttrium houdende fluorieten, titanieten, zirkonen, granaten en de eventueel aanwezige xenotiemen,

het minst voorkomen in het Duitse monster gebied, wat meer in het Nederlands en het meest in het Engelse monster gebied.

Bij nadere beschouwing van het element mangaan, blijkt, zowel uit het kwalitatieve onderzoek, als mede uit de figuren 4 en 10, dat mangaan voor het allergrootste deel voorkomt in de zware mineralen.

Figuur 10 is ontstaan uit de resultaten van mangaan bepalingen van Helgoland-, Elbe-, Weser-, Eems- en Nederlandse rivieren monsters, met behulp van neutronen activerings analyse (NAA) RCN-Petten.

Het mangaan gehalte van lichte mineralen van een groot aantal monsters, bepaald met NAA, blijkt nauwelijks het niveau te overschrijden, dat ontstaat als gevolg van de fout, die gemaakt wordt in de mineralen scheiding.

Tabel II geeft een illustratie van bovengenoemde voorkomen van mangaan in de zware mineralen.

De in kolom nr. 5 genoemde mangaan gehalten zijn berekend met behulp van het mangaan gehalte van de lichte (kolom 3) en zware (kolom 4) mineralen en met het percentage zware mineralen.

Het in kolom 5 genoemde gehalte vermindert met het ("schijnbare") mangaan gehalte van de lichte mineralen is goed in overeenstemming met het mangaan bepaald van het totale, ongescheiden monster, genoemd in kolom nr. 6. Mn-bepalings fout (SD%) ca 7 %.

Worden de beide mangaan figuren (oorspronkelijk op transparant papier getekend) over elkaar gefotocopyeerd, dan ziet men van de $19 + 23 = 42$ monsters, afkomstig uit tien monstergebieden, slechts drie monsters een

weinig buiten de in figuur 10 getekende zone liggen. Het monster nummer 1075 wordt buiten beschouwing gelaten.

Om een inzicht te krijgen in de graad van correlatie, is de correlatiecoëfficiënt (=cc) voor de 23 monsters van figuur 10 berekend volgens:

$$cc = \frac{1/N \sum (x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})}{\sigma_x \cdot \sigma_y} \quad \text{waarin:}$$

$\bar{x}$ en $\bar{y}$ = gemiddelde van alle x en y waarden.

σ_x en σ_y = standaarddeviaties van alle x en y waarden

N = aantal waarnemingen.

De correlatiecoëfficiënt van de 23 monsters van figuur 10 bedraagt:

$$cc = + 0,71$$

Het verloop van het mangaan in beide figuren hangt misschien samen met de wijze van voorkomen van mangaan in de natuur:

namelijk niet zo zeer als onafhankelijk mineraal, als wel voorkomend in alle mineraal groepen van enige petrografische betekenis.

Met andere woorden bij het element zirkonium (vnl in zirkoon voorkomend) is het mogelijk dat dit ene mineraal in een bepaald gebied (bijv. Helgoland ?) minder voorkomt dan in een ander, bij mangaan is deze kans kleiner, gezien de "homogenere" verdeling van dit element over de zware mineralen.

3.2.4. Met behulp van de NAA is onder andere het Al_2O_3 , het Na_2O -, K_2O - en het mangaan gehalte van een aantal monsters afkomstig uit de omgeving van Helgoland, de Elbe, Weser, Eems en het Nederlandse rivieren gebied, bepaald. Zie Tabel III.

Enkele voorbeelden van andere punten verdelingen, dan die we in de

figuren 4 t/m 10 hebben gezien, zijn de diagrammen waarin het percentage zware mineralen is uitgezet tegen het Al_2O_3 -, Na_2O - en K_2O gehalte. Zie figuren 11, 12 en 13.

In de figuren 11 en 12 is een min of meer verticaal verloop van de Helgoland monsters waar te nemen. De Eems-, Elbe-, en in figuur 11 ook de Nederlandse rivieren monsters hebben een neiging tot een negatieve correlatie.

In onderstaande Tabellen nr. 4 en 5 zijn resp. het Al_2O_3 - en het Na_2O gehalten van de lichte, zware en totale minerale fractie weergegeven.

De gemiddelde SD% ($\frac{SD}{\bar{x}} \cdot 100\%$) van de Al_2O_3 en Na_2O bepalingen bedragen resp. ca. 3,5% en 4,0%.

In figuur 13 zien we, behalve het min of meer verticaal verloop van de Helgoland monsters en de wat verspreid liggende punten van de Eems-, Weser- en Ned. rivieren monsters, die alle enigszins neigen tot negatieve correlatie, het merkwaardig verloop van de Elbe monsters. De symbolen van deze monsters vallen binnen een zone, die min of meer evenwijdig met de x-as loopt.

Er moet rekening gehouden worden, dat het K_2O -gehalte van de drie Elbe en het ene Weser monster (alle rechts onder in de fig.) mogelijk enigszins te hoog is. Als oorzaak kan het, in het KuMe verslag-RCN Petten genoemde spanningsverloop in de hoogspanning, die als voeding dient voor het plastic-scintillatie kristal, worden genoemd. De vier genoemde monsters zijn alle direkt na elkaar gemeten.

Samenvattend kan men stellen, dat het kwantitatieve onderzoek van belang is geweest:

- om een inzicht in de verdeling van de onderzochte elementen over de verschillende monstergebieden te krijgen.
- om de invloed van de zware mineralen op deze verdeling met een zekere mate van nauwkeurigheid te kunnen vaststellen. In tegen-

stelling tot wat DOEGLAS c.s. (1965) heeft gesteld, is het zeer goed mogelijk, dat zware mineralen hoge gehalten aan spore-elementen kunnen bevatten.

- om de invloed van het zware minerale gehalte te onderkennen, zeker indien men mangaan kiest als "Leit-element" voor sedimentologische problemen (A.J. DE GROOT, 1963).
- om in te zien, dat indien er meer monsters per monstergebied onderzocht zouden worden het eventueel mogelijk zou kunnen zijn om met behulp van correlatiecoëfficiënt en richtingscoëfficiënt van de zware minerale- -- spore-elementgehalte diagrammen, een duidelijker inzicht te krijgen in het karakteriseren van monstergebieden.

Appendix:

De correlatie- en richtingscoëfficiënt van de figuren 4 t/m 9 van drie monstergebieden zijn berekend, het resultaat is:

Monster gebied		Zr	Hf	Cr	V	Y	Mn
Engels kust gebied	r.c.	2164 $\pm$ 410	27 $\pm$ 5	98 $\pm$ 23	-	24	103 $\pm$ 24
	c.c.	0,97	0,97	0,95	0,4	0,78	0,95
Ned. kust gebied	r.c.	1217	17	65 $\pm$ 6	4,3	30	73 $\pm$ 9
	c.c.	0,84	0,89	0,99	0,89	0,85	0,98
Helgo-land	r.c.	493	6,8	35	4,2 $\pm$ 0,5	7,6	69 $\pm$ 15
	c.c.	0,82	0,82	0,87	0,99	0,75	0,95

V. GERAADPLEEGDE LITERATUUR

- DOEGLAS, D.J., J.CH.L. FAVEJEE, D.J.G. NOTA & L. VAN DER PLAS, 1965.
On the identification of feldspars in soils. Meded. Landb.
Hoogesch. Wageningen.
- ESSON, 1968. Determination of Hf by neutron activation and variation
in the Zr/Hf ratio of some granite masses.
- GROOT, A.J. DE, 1963. Mangaantoeestand van Nederlandse en Duitse
Holocene sedimenten in verband met slibtransport en bodem-
genese.
- MAESSEN, F.J.M.F. & P.W.J.M. BOUMANS, 1968. Critical examination of the
borate fusion technique for spectrochemical trace analysis of
geological materials using the d.c. arc. Spectrochim. Acta,
Vol23B.
- NACHTRIEB, N.H., 1950. Principles and Practice of Spectrochemical
Analysis
- RANKAMA, K. & TH.G. SAHAMA, 1950. Geochemistry.
- SAWYER, R.A., 1951. Experimental Spectroscopy.
- SCHMIDT, R., 1952. De grondslagen van de spectrochemische analyse.
- TONGEREN, W.B.C. VAN, 1938. On the occurrence of rarer elements in
the Netherlands East Indies.

Tabel I

Gehalte van zware metalen en de verhouding Zr : Hf.

Monster nummer	Geografi- sche N.B.	positie O.L.	Diepte m	Zw M %	Zr ppm	Mn ppm	Cr ppm	V ppm	Hf ppm	Y ppm	Zr/ Hf
Normandische kust monsters											
6809	49°22'45"	1°09'45" WL	--	--	305	95	30	23	2,5	4	
6811	49°39'00"	1°14'15" WL	--	--	1070	235	70	26	9,0	15	
6819	49°24'15"	1°35'45"	--	2,5	1110	190	115	25	5,5	12	200
6822	51°00'00"	2°02'15"	--	2,2	250	120	75	21	2,5	6	100
Engelse monsters											
905	52°	2°	39	2,6	350	190	115	31	3,5	7	100
954	52°14'30"	1°42'30"	18	4,1	4500	290	220	40	50	50	90
969	52°02'45"	1°44'15"	20	4,3	4700	330	320	50	60	80	80
1103	51°42'45"	1°50'00"	30	2,4	1300	90	100	100	14	40	92
Nederlandse monsters											
1075	52°12'00"	4°22'00"	7	8,3	530	80	95	20	2,5	18	210
1085	52°12'45"	4°21'00"	14	3,6	3500	310	200	40	22	40	115
1307	52°07'00"	4°13'15"	15	2,2	950	135	80	22	7,5	12	125
1323	52°00'15"	4°05'00"	13	5,9	2550	435	300	40	32	45	105
1329	52°02'15"	4°00'00"	21	7,6	9000	550	450	50	110	200	80
Vlaamse bank monsters											
1014	51°26'15"	2°59'30"	21	0,4	135	30	30	20	2,5	5	55
1038	51°21'45"	3°12'45"	9	0,8	140	85	50	22	2,5	4	55
1041	51°20'00"	3°00'00"	8	0,6	70	65	40	19	2,5	2	35
1072	51°26'30"	2°33'15"	30	0,7	60	60	40	22	2,5	15	25
Duitse monsters											
3306	54°06'00"	7°59'15"	31	1,5	200	140	30	17	2,5	4	80
3311	54°13'30"	7°49'00"	28	5,8	1300	500	200	35	12,5	19	70
3313	54°16'30"	7°42'30"	33	4,8	1750	400	190	33	19	17	80
3316	53°45'30"	8°10'45"	14	6,2	3300	400	140	40	45	55	73
Gemiddelde fout					14	10	14	10	13	11	
aantal duplo waarnemingen					14	14	7	14	7	14	

Tabel II

Voorkomen van mangaan in zware mineralen

1	2	3	4	5	6
Monster	% zware	Mangaan gehalte in (ppm)			
nummer	mineralen	L.M. +	Zw.M.	= Tot.	Tot.monster
1185	2,9	8,5	3200	105	115
1307	2,2	12,5	4700	117	125
2379	4,1	7,5	4300	190	250
3316	6,2	30,5	6700	445	415

Tabel III

Gehalte van zware metalen Al_2O_3 , Na_2O , K_2O and Mn.

Monster nummer	Geografi- sche N.B.	positie O.L.	Diepte m	Zw M %	Al_2O_3 %	Na_2O %	K_2O %	Mn ppm
Helgoland monsters								
3316	53°45'30"	8°10'45"	14	6,2	5,40	1,00	0,74	415
3313	54°16'30"	7°42'30"	33	4,8	5,75	0,95	0,76	310
3311	54°13'30"	7°49'00"	28	5,8	5,80	0,95	0,75	455
3306	54°06'00"	7°59'15"	31	1,5	5,85	0,90	0,61	110
Elbe monsters								
2430	53°53'45"	9°02'30"	--	0,9	12,50	0,95	1,25	90
2428	53°53'00"	9°15'00"	--	1,2	6,35	1,20	0,90	210
2410	53°08'15"	11°13'30"	--	1,9	9,25	1,10	1,20	145
Weser monsters								
2388	53°37'00"	8°30'30"	--	1,0	5,72	1,05	0,74	120
2386	53°27'45"	8°30'15"	--	2,9	5,65	1,10	0,80	200
2391	52°57'45"	8°29'30"	--	2,5	6,70	1,00	0,90	80
2395	52°58'00"	9°09'00"	--	1,5	6,35	1,05	1,03	80
2405	52°41'30"	9°11'15"	--	1,0	6,15	0,80	0,94	50
2407	52°10'45"	9°04'15"	--	2,2	5,25	0,85	0,94	70
Eems monsters								
2384	53°13'45"	7°03'30"	--	3,9	5,75	0,95	0,58	390
2379	52°42'45"	7°15'15"	--	4,1	4,40	0,90	0,58	250
2377	52°26'45"	7°18'30"	--	--	5,30	0,90	0,67	120
2373	52°12'45"	7°28'15"	--	3,2	6,05	1,05	0,78	250
Haringvliet monster								
2371	51°43'30"	4°23'40"	--	2,9	6,10	1,05	0,81	350
Nieuwe Merwede monster								
2359	51°47'10"	4°45'50"	--	1,8	8,70	1,00	1,00	110
Amer monster								
2360	51°43'10"	4°41'30"	--	2,2	7,10	1,00	0,84	140
Gemiddelde fout					3,5	4,5	2,1	5,6

Tabel IV

Gehalte aan Al_2O_3 in lichte, zware en totale minerale fractie.

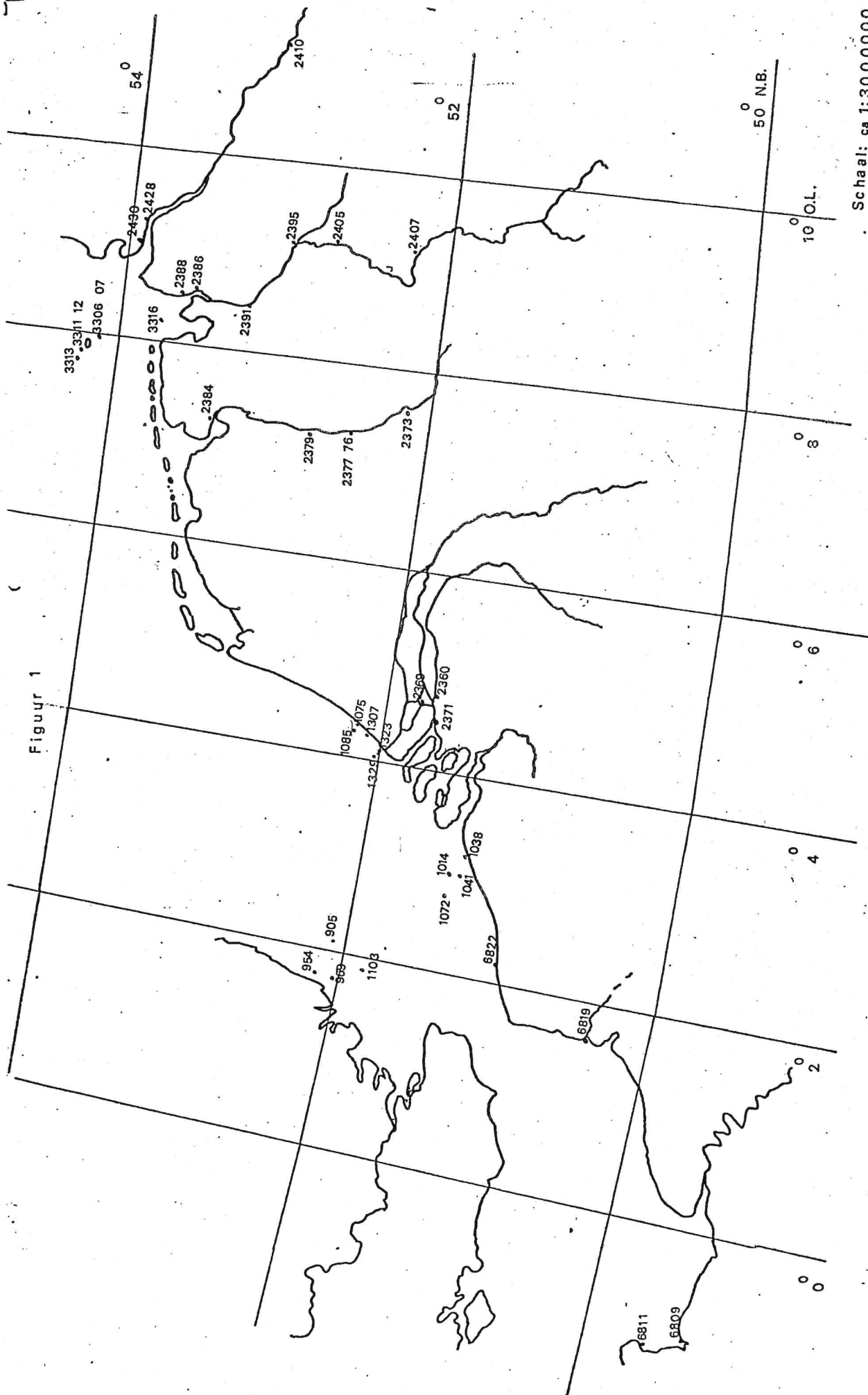
Monster nummer	% zware mineralen	Al_2O_3 gehalten in percenten			
		L.M.	+ Zw.M.	= Tot.	Tot. monster
1185	2,9	3,55	14,30	3,85	3,75
1307	2,2	4,60	12,25	4,75	4,65
2379	4,1	3,70	11,40	4,05	4,40
3316	6,2	4,80	10,00	5,15	5,40

Tabel V

Gehalte aan Na_2O in lichte, zware en totale minerale fractie.

Monster nummer	% zware mineralen	Na_2O gehalten in percenten			
		L.M.	+ Zw.M.	= Tot	Tot. monster
1185	2,9	0,68	0,20	0,68	0,64
1307	2,2	1,06	0,63	1,07	1,02
2379	4,1	0,85	0,42	0,87	0,95
3316	6,2	1,10	0,28	1,11	1,00

Figuur 1



Schaal: ca 1:30.000.000

Fig. 2

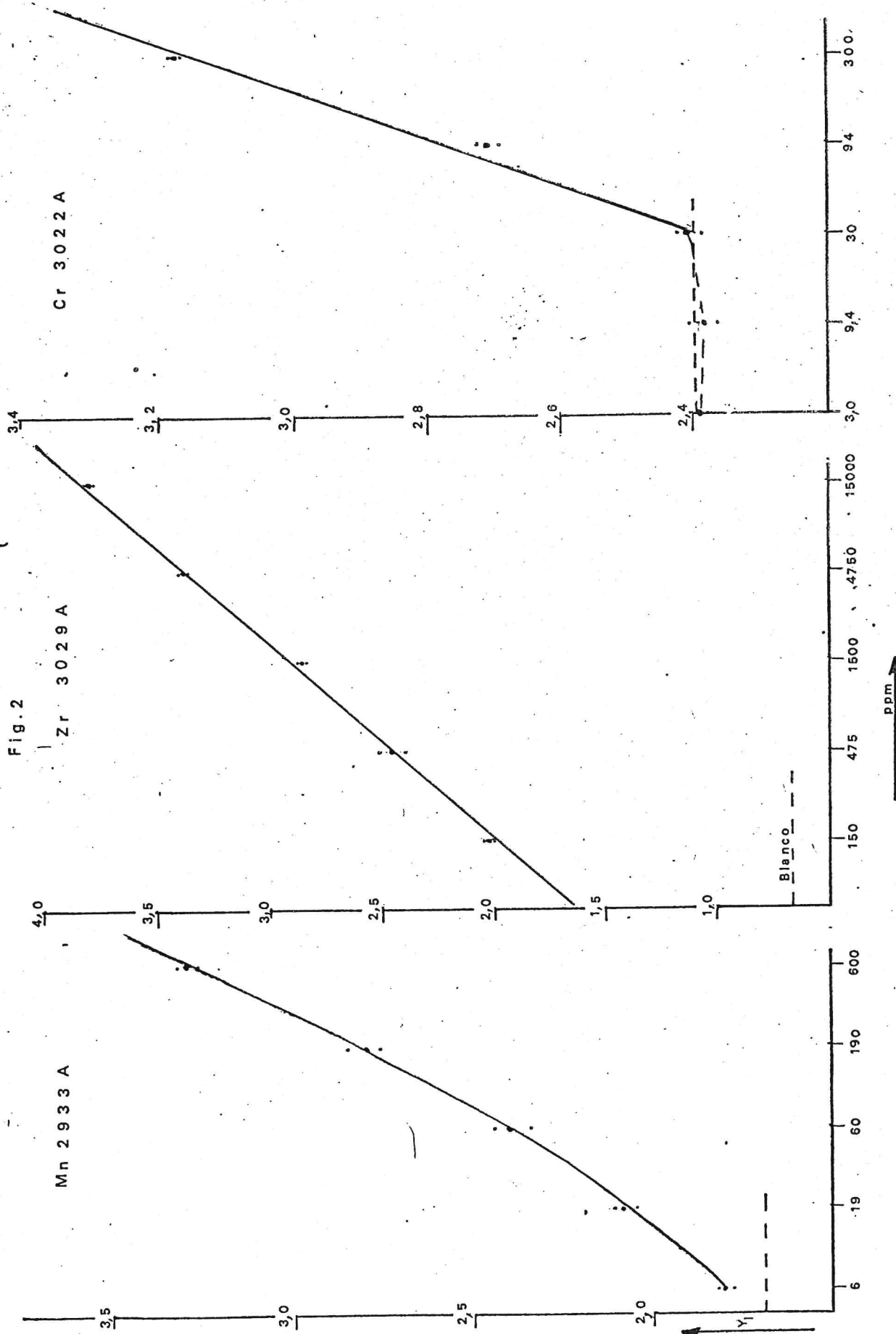
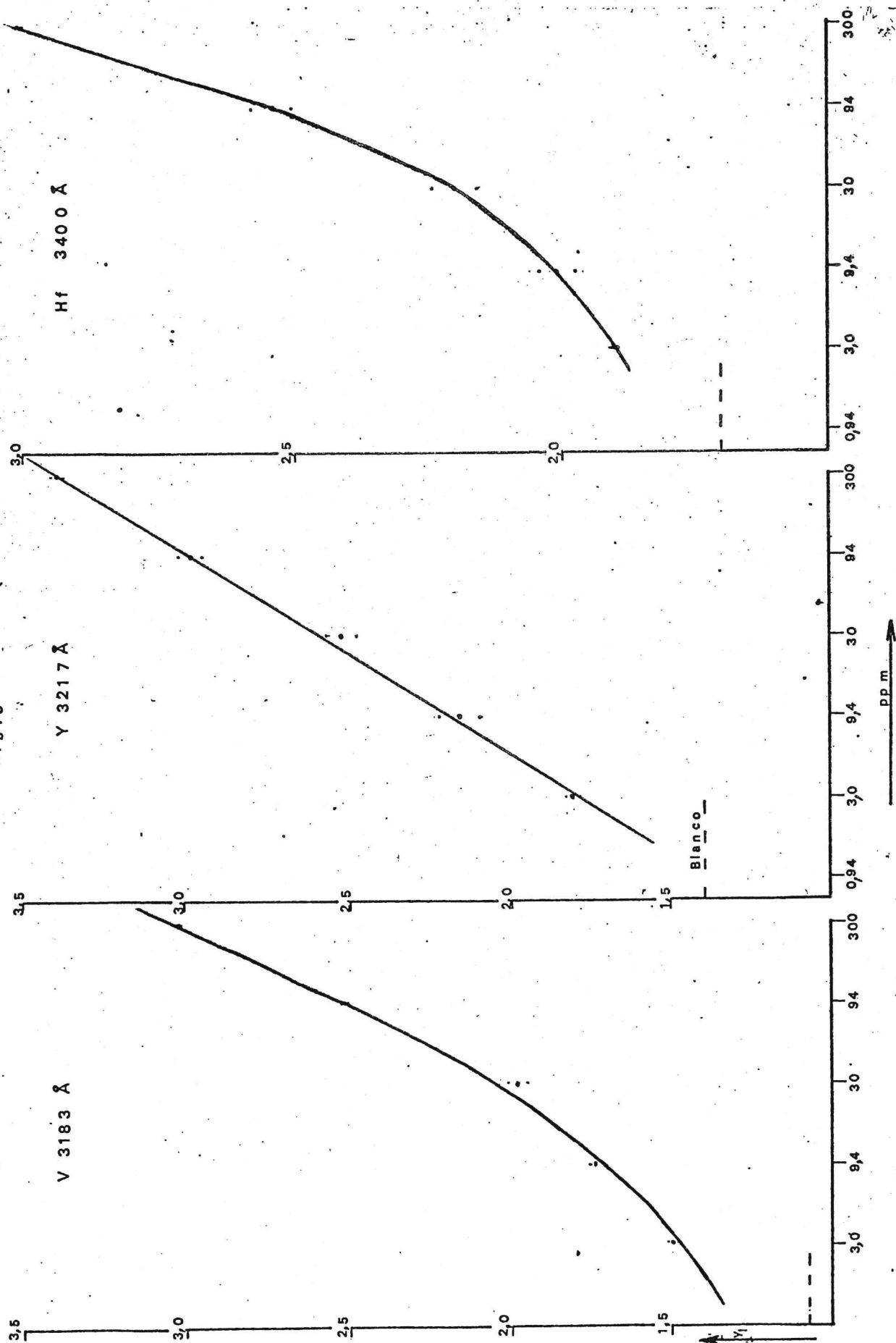


Fig. 3



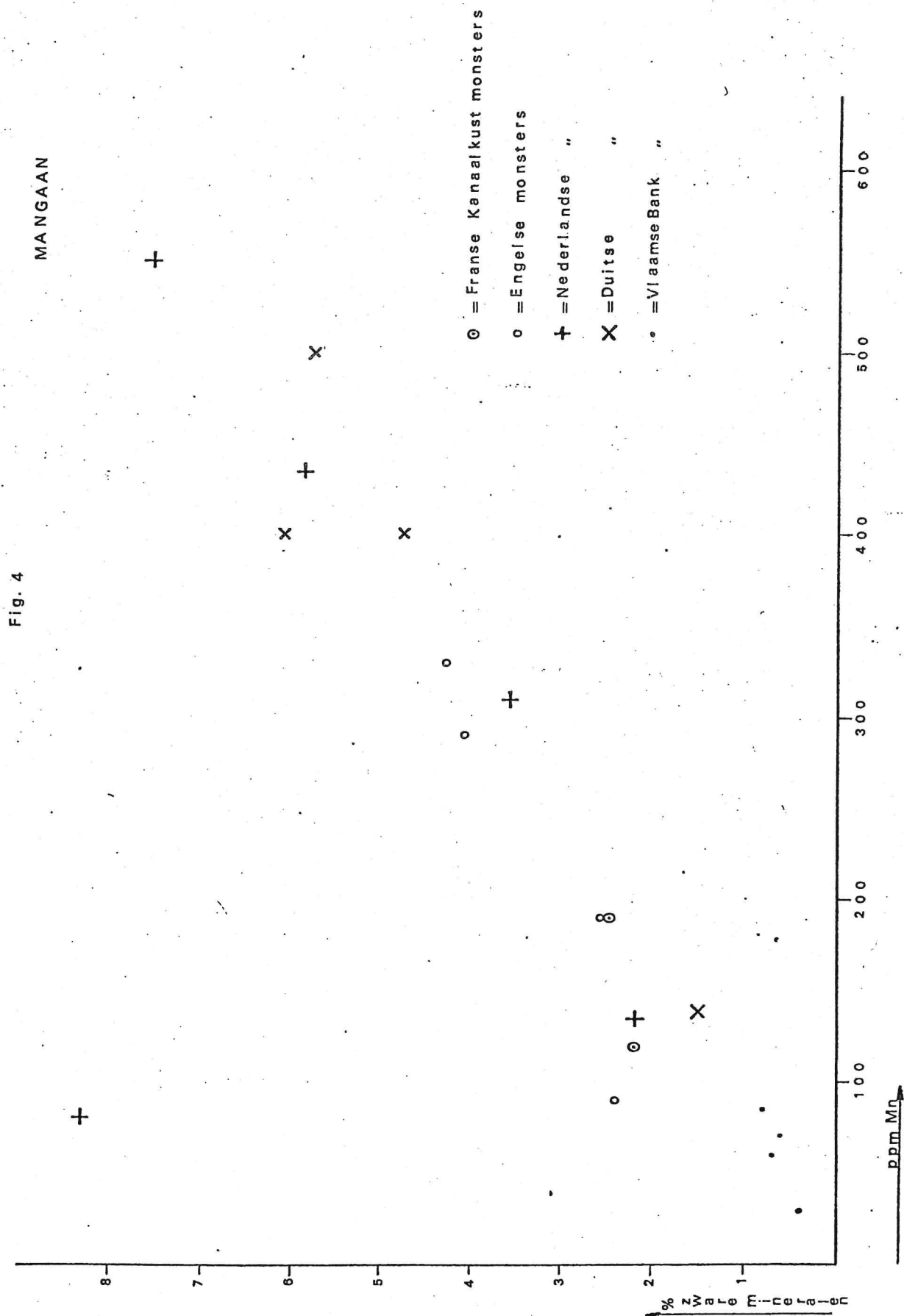


Fig.5

ZIRKONIUM

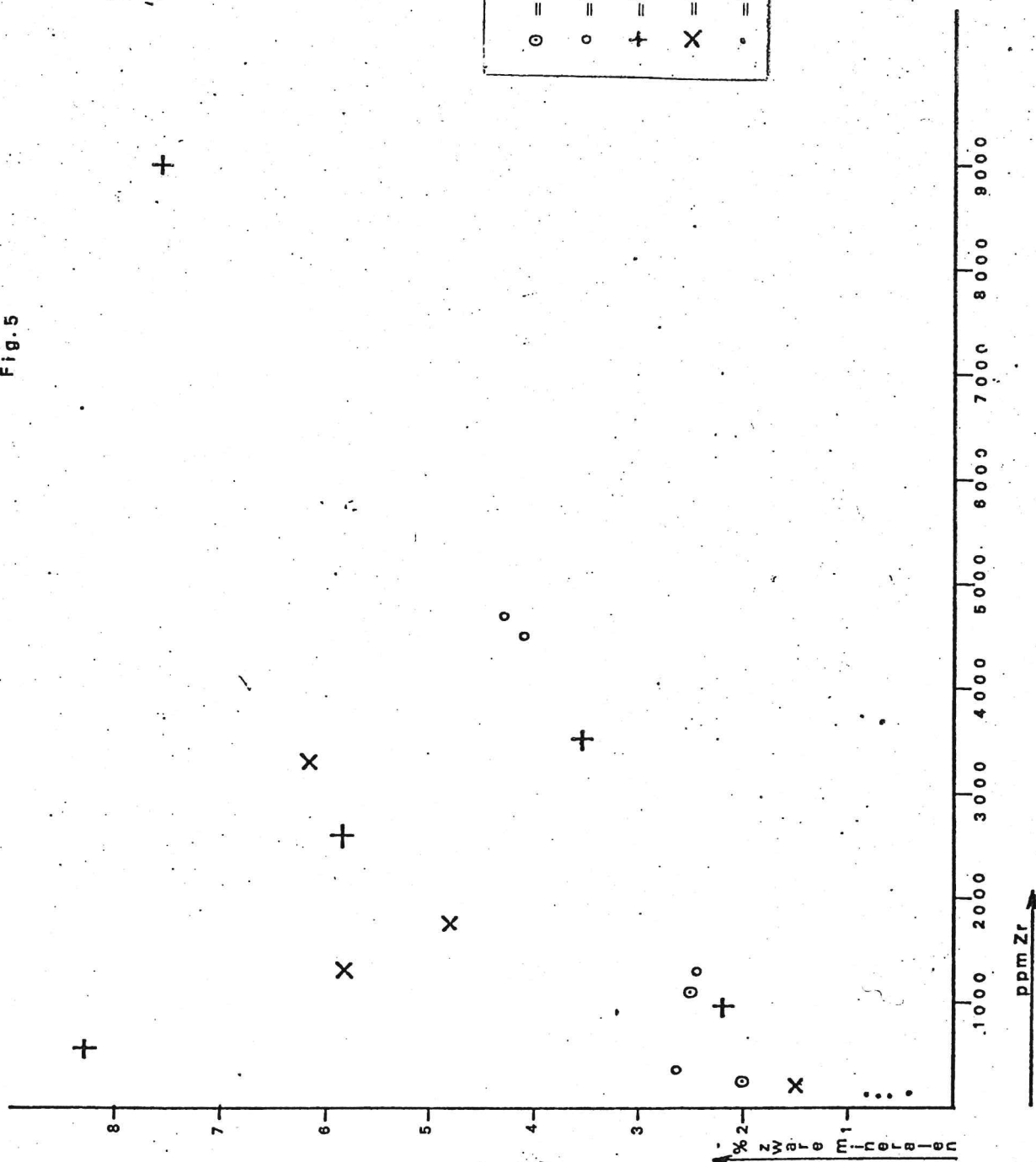
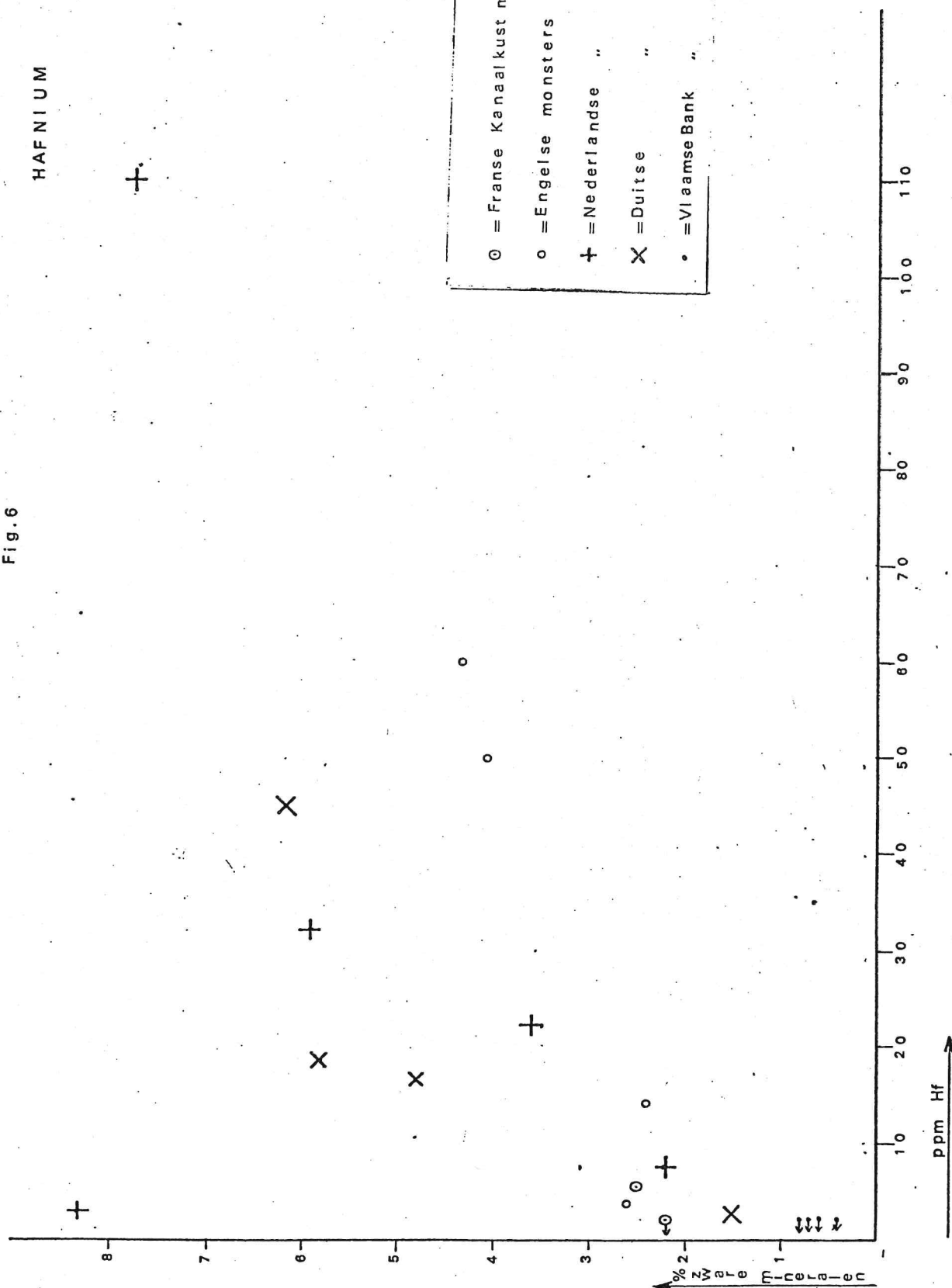
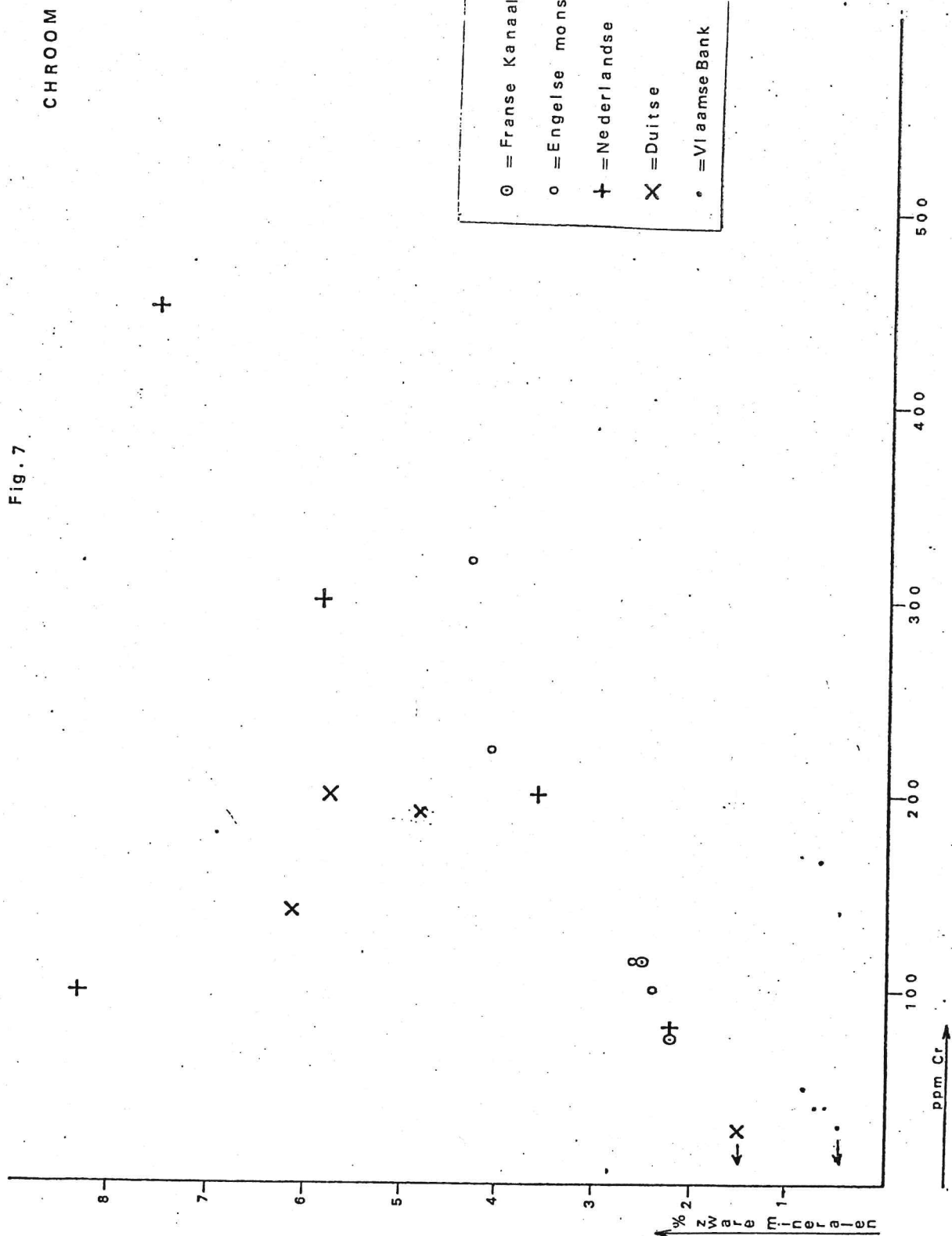


Fig. 6





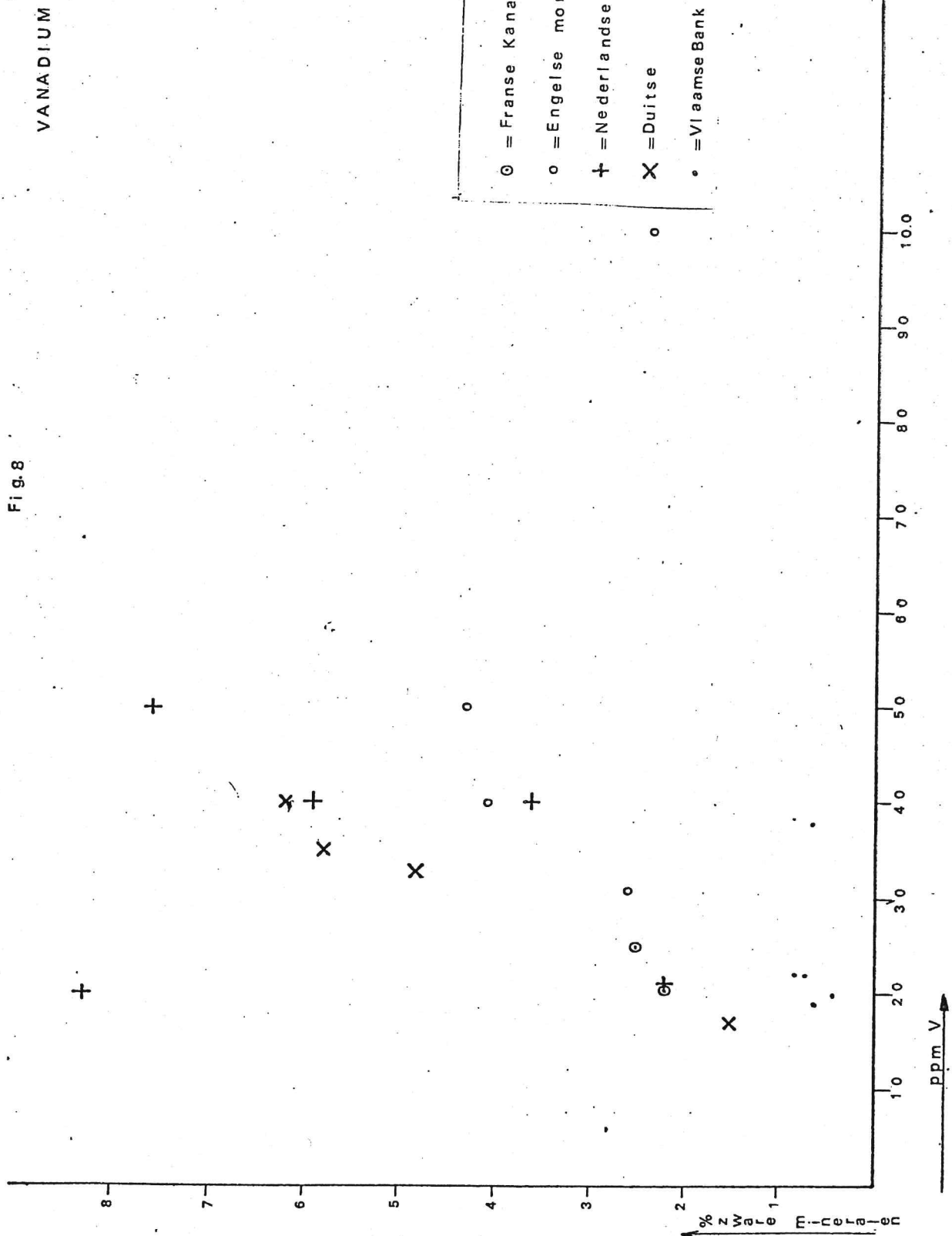
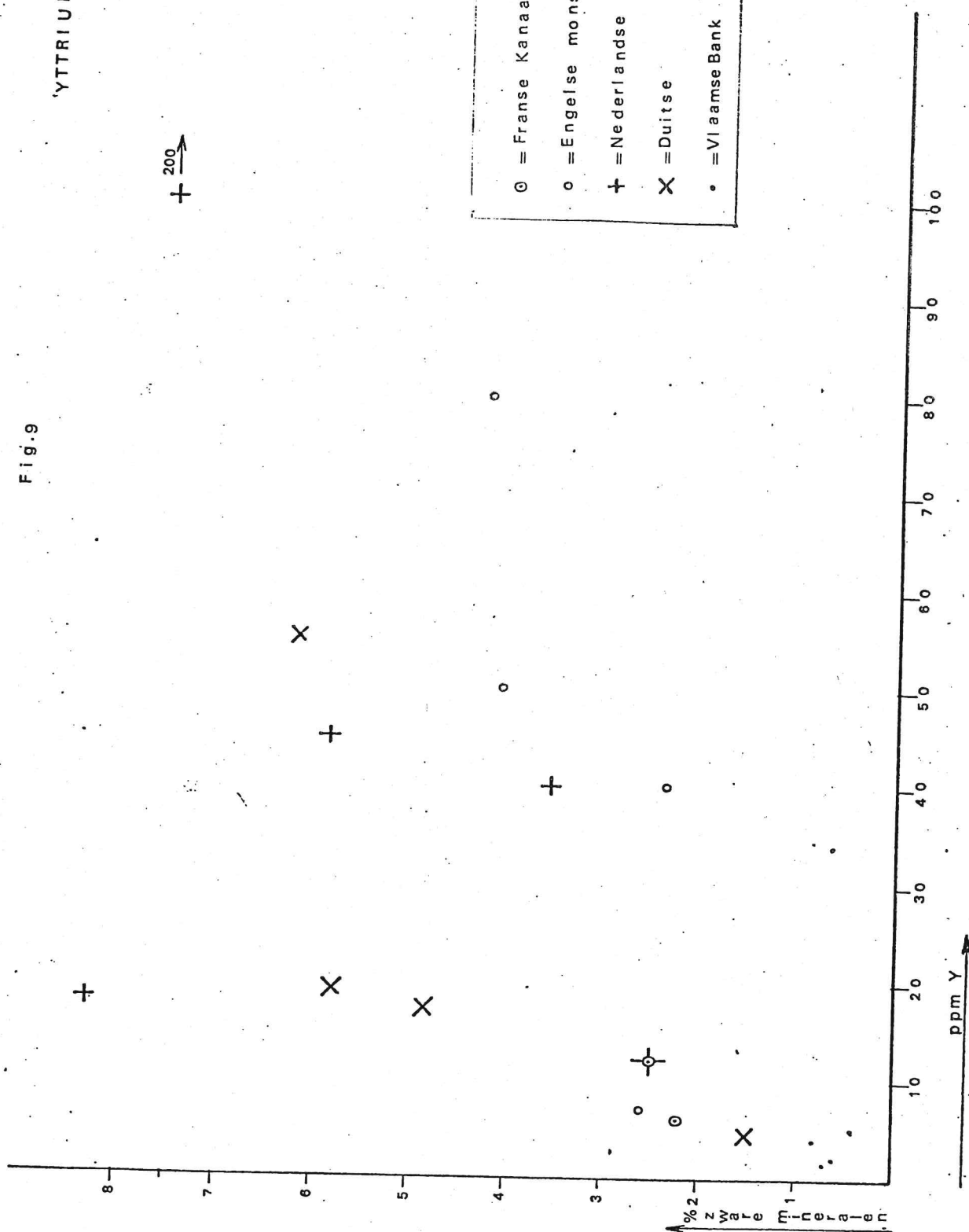


Fig. 9

YTTRIUM



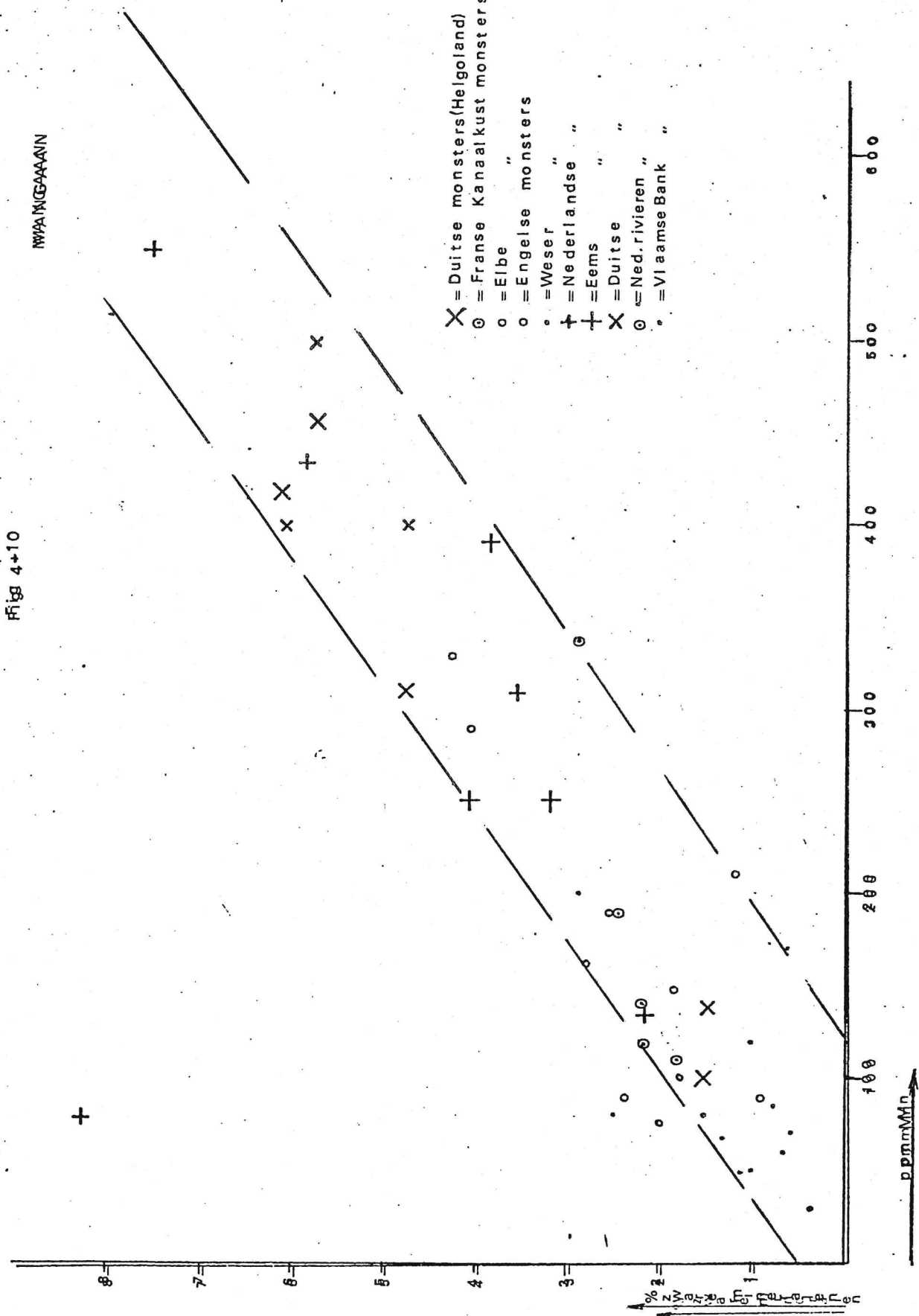


Fig 10

MANGAAN

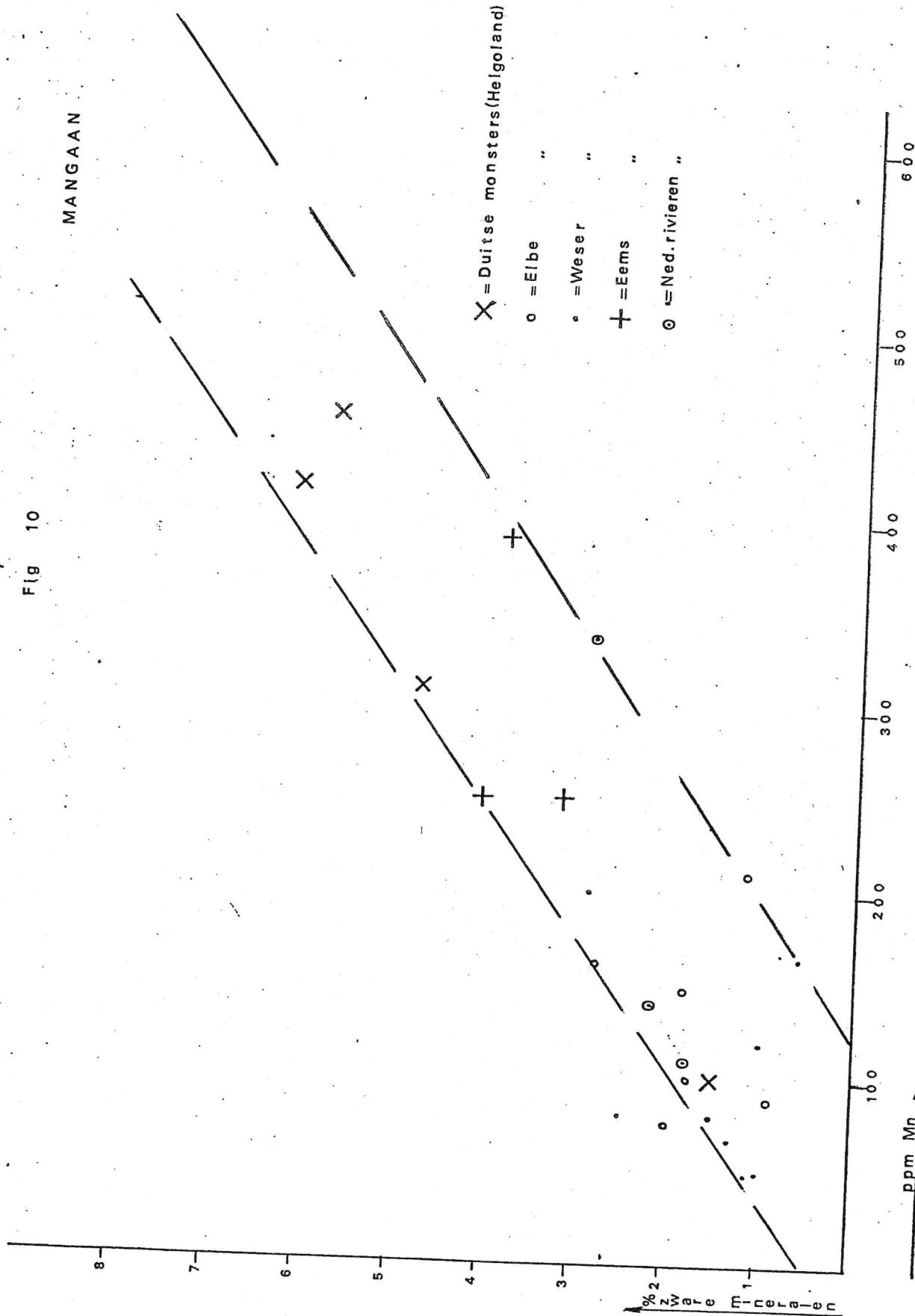


Fig 11

ALUMINIUM

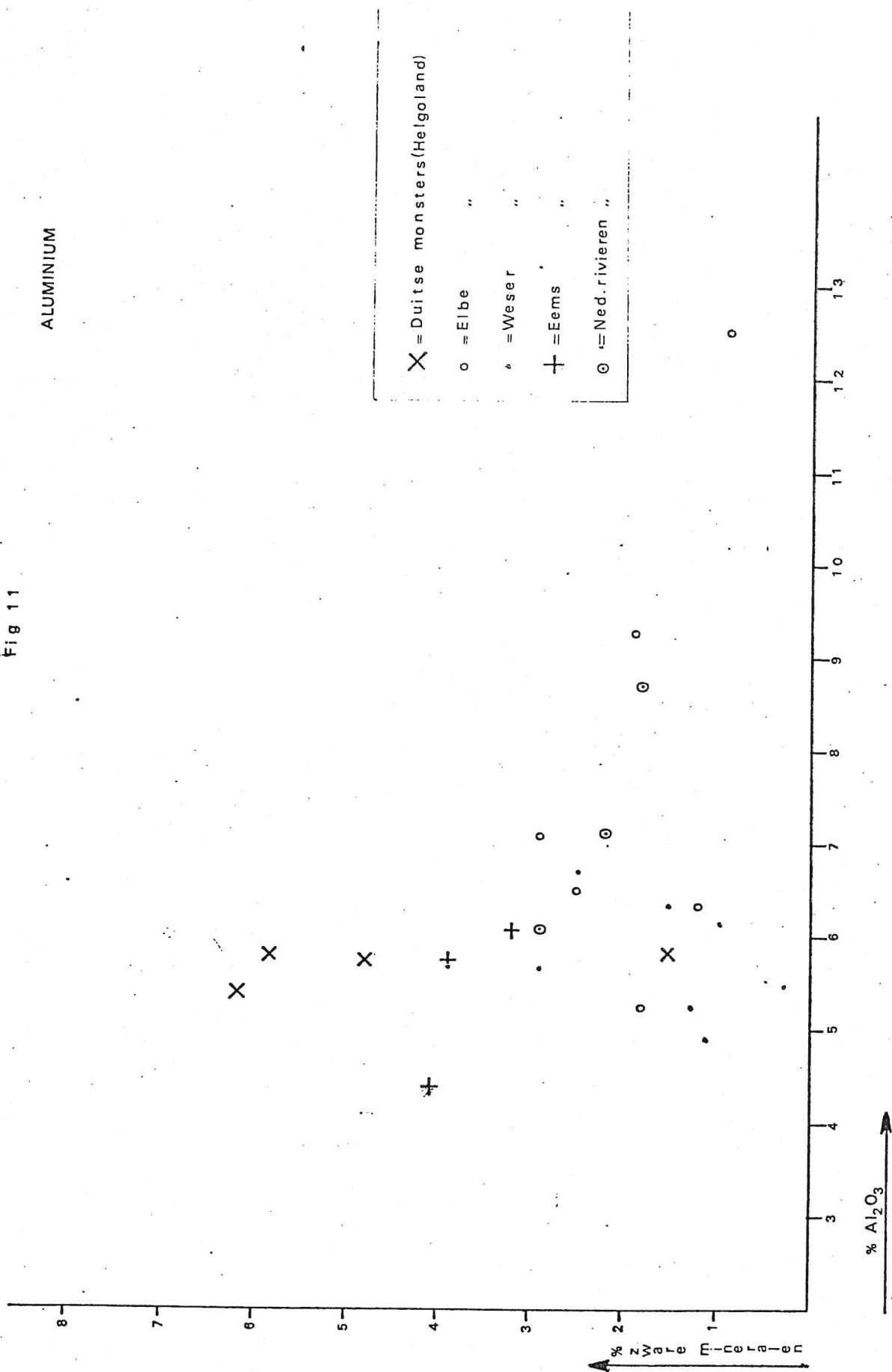
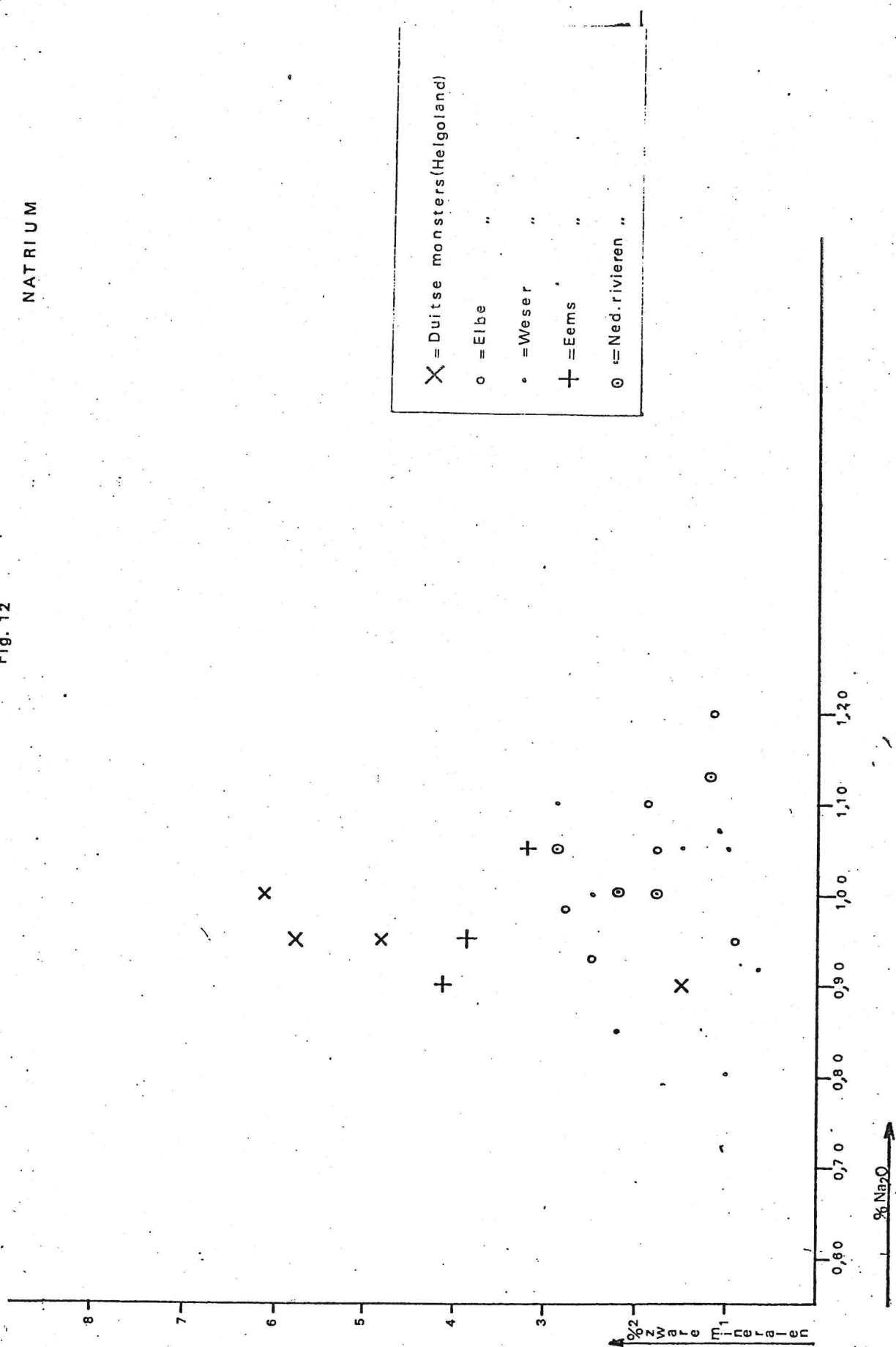


Fig. 12

NATRIUM



KALIUM

