

man foudan

Een eerste R \ddot{O} -fluorescentie-onderzoek van een
aantal suspensiemonsters uit de zuidelijke Noordzee

door

A.F. Meyboom

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN

nummer 1973 - 7

13006

Een eerste R⁰-fluorescentie-onderzoek van een
aantal suspensiemonsters uit de zuidelijke Noordzee

door

A.F. Meyboom

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als onderwerp
voor het doctoraal examen geologie
in het tijdvak juni 1972 - mei 1973

aan

het NIOZ te Texel

voor

Dr. D. Eisma

(NIOZ, Texel en Rijksuniversiteit Leiden)

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN

nummer 1973 - 7

Rechten voorbehouden

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

Een eerste R \ddot{o} -fluorescentie-onderzoek van een
aantal suspensiemonsters uit de zuidelijke Noordzee

door

A.F. Meyboom

Inhoud

I. Inleiding	2
II. Het onderzoek	2
1. Het verkrijgen van de monsters	2
2. Werkwijze in Wageningen	4
III. Resultaten	8
1. De registratie van de getallen	8
2. Het verloop der elementen (oxiden) bij de stations . .	9
IV. Slotbespreking	13
1. Nauwkeurigheid der cijfers	13
2. Aanbevelingen voor verder onderzoek op dit gebied . .	14
V. Literatuurlijst	16

I. Inleiding

De Noordzee is het onderwerp van een algemeen onderzoek, dat uitgevoerd wordt door het N.I.O.Z.* op Texel. Dit onderzoek is zowel geologisch als biologisch gericht.

In het kader hiervan is o.a. onder leiding van Dr. D. Eisma een oceanografisch onderzoek gedaan op slibmonsters. Er is geprobeerd de herkomst van anorganisch slib op verschillende locaties in de Noordzee na te gaan. Eén manier om een onderscheid te maken, is de slibsamenstelling op hoofdelementen te bepalen.

Om deze slibmonsters te verkrijgen, is in 1972 met het onderzoekingsvaartuig "Aurelia" een aantal vaartochten ondernomen voor de Engelse en Duitse kust (zie kaarten I en II).

De aan boord verkregen monsters zijn o.l.v. Drs. G. Halma** in Wageningen onderzocht met behulp van röntgenfluorescentie***.

II. Het onderzoek

1. Het verkrijgen van de monsters

Op de diverse stations (monsterplaatsen) op de Noordzee werden, aanvankelijk met behulp van Postma-waterscheppers, later met behulp van Nansen-flessen, zowel van dat punt oppervlaktewater als water van vlak boven de bodem gehaald.

Om de grofste delen in dit water te verwijderen (het ging om slib!), werden de watermonsters gezeefd met behulp van een 100 μ -zeef.

Hierbij werd het watermonster meteen verdeeld over acht maatcilinders. Zodoende verkregen wij een volgende serie waterhoeveelheden (in ml): 50-100-200-350-500-650-800-1000.

Waarom deze serie gemaakt is, zal later blijken.

Moeilijkheden bij het filtreren

Daar het hier een nieuwe methode van slibonderzoek betreft, zijn er diverse "kinderziekten" opgetreden.

- - - -

* Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee

** Landbouw Hogeschool; afdeling Bodemkunde & Geologie, Wageningen

*** M.b.v. een Philips PW 1540 - Röntgenfluorescentie apparaat

Tijdens de eerste reis werd het slib op de filters opgevangen door de waterhoeveelheid met een druk van 4 atm. door een cylinder te drukken. Het 0,45 μ (millipore-) filter zat dan onderaan de buis en lag op een keramisch filter. Maar als gevolg van lekkage bij de filters ontstonden hierop z.g. "randverschijnselen": de randen van het slibmonsters waren donkerder doordat zij meer slib bevatten; wij hadden dus een onregelmatige slibverdeling op het filter.

Zulke "randverschijnselen" traden echter niet bij alle filters op, en aangezien de eerste filters te groot waren voor het röntgenfluorescentie-apparaat (30.5 mm ϕ vereist) zouden door het "uitstansen" van de goede maat bij sommige filters veel slib met de randen verdwijnen en bij andere (zonder randverschijnselen) weer niet.

Nieuwe opstelling

Bij een volgende reis werd gebruik gemaakt van een andere opstelling en manier om het slib op te vangen.

Naast elkaar stonden acht erlenmeyers opgesteld met de mogelijkheid deze via een slangen- en kraansysteem tegelijk, of één apart, "vacuüm" te zuigen.

Iedere erlenmeyer was voorzien van een doorboorde rubber stop. Door deze stop was een glazen element gestoken (fig. 1), bestaand uit een buisje dat bovenaan breder wordt. In het bovenste deel is een glasfilter ingesmolten als "filterdrager" met daaromheen een goed geslepen rand. De cylinder die hier met een eveneens geslepen kraag op past, heeft dezelfde diameter als vereist is bij het slibneerslag op het filter papier (30.5 mm ϕ).

Voordat deze cylinder erop geplaatst werd, werd op de "filterdrager" een cellulose-nitrat-filter gelegd (0,45 μ ; Sartorius Membranfilter). Beide delen (cylinder en glas-element) werden dan "vergrendeld" met behulp van een knijper.

In iedere cylinder/erlenmeyer werden de bijbehorende maatcylinders leeggegoten. Het water zakte vrij snel door de filters ("vacuüm" in de erlenmeyers!), afhankelijk van de hoeveelheid slib die nu op het filter achterbleef.

Na afloop werden de cylinders met filter "nagespoeld" met 50 ml aqua dest om zeezouten (o.a. Na, Cl en Mg) uit te spoelen. De filters werden nu met een pincet verwijderd en in petri-schaaltjes gedaan.

De filters voor de 1000 ml-hoeveelheden waren van te voren op het land genummerd en gewogen. Dit voor een latere kwantitatieve slibbepaling

2. Werkwijze in Wageningen

De verkregen monsters zijn onder leiding van Drs. G. Halma op de afdeling Bodemkunde en Geologie van de Landbouw Hogeschool te Wageningen geanalyseerd met behulp van röntgenfluorescentie-spectroscopie (RFS).

2.1. Principe van de methode

Voor het principe van de RFS kunnen wij volstaan met te verwijzen naar een tweetal boeken, t.w. die van R. Jenkins en J.L. de Vries, 1967, en I. Adler, 1966 (voor de titels zie literatuurlijst).

De röntgenfluorescentie berust op het principe van de interactie materie-straling. Wij kunnen bij deze interactie nl. de volgende resultaten bekijken: indien dit "macro" wordt gedaan: refractie en reflectie; als dit "atomair" wordt bekeken: a) diffractie en

b) röntg. fluorescentie.

Bij a) gaat het er voornamelijk om de atomaire opbouw van een kristal te onderzoeken. Het quantum van het invallende licht/straling zal bij terugkaatsing geen energieverlies ondergaan: de golflengte is dezelfde gebleven ("Coherent scatter").

Bij fluorescentie treedt wel energieverlies op, zodat wij dan ook spreken van een "incoherent scatter".

Rö - fluorescentie

De Rö-straling (fotonen) afkomstig uit de Rö-buis, die op het monster invalt onder een gemiddelde hoek ψ (Jenkins & De Vries, blz. 20), dringt de materie binnen en zal bij atomen inwendige elektronen aanslaan.

Een elektron uit bijvoorbeeld de K-schil (de binnenste) van het atoom wordt aangeslagen en verdwijnt. Het atoom is instabiel geworden. Dit "gat" in de K-schil wordt opgevuld door een elektron uit de L- of M-schil. Hierbij zal dan a.g.v. de verplaatsing naar een lager energetisch niveau resp. K_{α} , K_{β} -straling vrijkomen (hetzelfde principe als bij het ontstaan van Rö-straling). Het gaat nu bij de Rö-fluorescentie vooral om de K_{α} -straling, omdat deze het meest vertelt over de kernlading. Deze is op zijn beurt karakteristiek voor het element (K-schil het dichtst bij de nucleus). Deze karakteristieke uitstraling gebeurt

nu als R \ddot{o} -fotonen (hoewel 99% als warmte verloren gaat); alleen die fotonen die nu in de richting van de teller gaan, dragen bij tot de te meten intensiteit per tijdseenheid.

Bij de gehaltebepaling (Jenkins & De Vries, 1967, blz. 21) is nu gewerkt met een geheel nieuwe methode. Er is nl. een nieuwe uitwerking bedacht waardoor ook met zeer weinig materiaal op het filter (< 1 mg) nauwkeuriger bepalingen van de percentage-samenstelling van het slib gedaan kunnen worden.

Deze nieuwe methode om de meetgegevens te verwerken sluit aan op hetgeen op blz. 21 van het boek van Jenkins & De Vries staat vermeld. Hier staat: "De bijdrage van de laag Δx tot de totale karakteristieke intensiteit van een element j wordt gegeven door:

$$\Delta I_j = I_o(\lambda) \exp [\dots\dots\dots] \\ = (\text{zie blz. 22}) I_o(\lambda) C_{j \cdot R_m} \cdot P \cdot \Delta x \cdot \text{cosec} \psi_1 \cdot e^{-x} \cdot \mu_m(\dots\dots\dots)$$

Dit integreren: $x \rightarrow x_1$, dan gaat $I \rightarrow I_1$ dus:

$$\int_0^{I_1} \Delta I \int_0^{x_1} \dots\dots\dots e^{-x/\mu} (\dots\dots\dots) \Delta x = \int_0^{I_1} \Delta I = I \int_0^{I_1} = I_1 = \\ \frac{I_o PC \mu \text{ cosec} \psi_1 \mu_1 \cdot e^{-x/\mu} (\dots\dots\dots)}{\mu} \int_0^{x_1} + K$$

$I = 0$ voor $x = 0$; dit substitueren geeft:

$$0 = \frac{I_o PC \mu \text{ cosec} \psi_1 \mu_1}{-\mu (\dots\dots)} + K \\ K = \frac{I_o PC \mu \text{ cosec} \psi_1 \mu_1}{+\mu (\dots\dots)}$$

$I = I_1$ voor $x = x_1$, substitutie geeft:

$$I_1 = \frac{I_o PC \mu \text{ cosec} \psi_1 \mu_1}{-\mu (\dots\dots)} e^{-x_1/\mu (\dots\dots)} + \frac{I_o PC \mu \text{ cosec} \psi_1 \mu_1}{+ (\dots\dots)} \\ I_1 = \frac{I_o PC \mu \text{ cosec} \psi_1 \mu_1}{-\mu (\dots\dots)} \left(e^{-x_1/\mu (\dots\dots)} - 1 \right)$$

Het algemene model van deze vergelijking is:

$$I = -A (e^{-Bx} - 1), \text{ waarbij } A \text{ en } B < 0.$$

De hierbij behorende grafiek is te zien in fig. 2. Het is dus een curve door het nulpunt ($x = 0$) $\rightarrow I_1 = 0$ en met een asymptoot A (bij $x \rightarrow \infty$ is dan $I = A$).

$$\text{De begin tg is ook bekend: } \frac{dI}{dx} = ABe^{-Bx}.$$

voor $x = 0$ is dit: AB

Voor het onderzoek heeft dit alles de volgende betekenis:

Bij dunne laagjes materiaal is, zoals bekend, de intensiteit evenredig met het aantal atomen dat door de Röntgenbundel wordt aangestraald en dus evenredig met de laagdikte x van het slib. Uit de grafiek is te zien dat er bij grotere x een kromming optreedt a.g.v. matrixeffecten (zowel de invallende Röntgenbundel als de geproduceerde fluorescentie Röntgenstraling ondervindt absorptie door de toenemende laagdikte; de intensiteits-toename wordt steeds kleiner zodat de kromming hol is naar de x -as). Bij grote laagdikte vlakt de curve geheel af en bereikt een asymptotische waarde. Dit is de waarde die men van een zg. ∞ -dik monster verwacht; bijv. van een 1 mm dik kleiplaatje.

- a) Door A (= asymptoot) nu te bepalen, doen wij alsof wij zeer veel materiaal ter beschikking hebben, m.a.w. wij doen alsof de geringheid van het monster voor ons niets uitmaakt; alsof wij er onafhankelijk van zijn.
- b) Door AB (begin-tg) te bepalen doen wij alsof wij met een monster te maken hebben dat oneindig dun is, hierbij zou dan, zonder benaderingen (!), het evenredige verband in een zeer ideale vorm vervuld zijn.
- c) Men zou ook alleen metingen kunnen verrichten op een klein, ongeveer recht stukje van de curve (dus in het begin ervan) (methode Cann & Winter, 1971).
Dit recht-zijn is slechts bij benadering het geval. Voorts moet men de x -as indeling kennen: deze as moet men ijkten op mg slib; dus men moet de filters eerst mét en zónder slib wegen bij verschillende laagdikten.

Bij methode a) en b) behoeft zo'n ijking echter niet uitgevoerd te worden. Hierbij is voldoende dat wij een relatieve maat hebben. Het gemakkelijkste is dan om daarvoor bijvoorbeeld ml doorgespoeld zeewater

te nemen.

Het feit dat de curve "opgebouwd" moet worden uit verschillende punten, is een zeker nadeel (bewerkelijkheid). Wij hebben daarom ook 8 punten = 8 verschillende doorgespoelde hoeveelheden per monster zeewater (zie werkmethode aan boord). De redenen dat het er zoveel moeten zijn, zijn: er zijn al twee onbekenden A en B, en er zijn minstens 5 variabelen nodig om een beetje betrouwbare curve te krijgen.

Om de curve voor een eenvoudige regressie-analyse toegankelijk te maken, passen wij een "kunstgreep" toe: de vergelijking (blz. 5) wordt gedifferentieerd en gelogarithmeerd, als volgt:

$$\frac{dI}{dx} = ABe^{-Bx} = I' \quad \log I' = \log AB - 0.4343Bx \quad (\text{zie fig. 3})$$
$$I = b + a x$$

Door differentiatie wordt het aantal variabelen één kleiner omdat wij verschilwaarden (van elkaar afgetrokken meetwaarden) als gegeven gebruiken. Wij hebben nu evenwel het grote voordeel te maken te hebben met een lineaire functie.

Het verdere meet- en werkprogramma is als volgt:

Van ieder zeewatermonster, dat is per locatie: oppervlakte- en "bodemwater", worden tien elementen bepaald. Per watermonster hebben wij acht filters, dus krijgen wij voor ieder monster acht getallen per element. De volgende elementen zijn bepaald: Mg, Al, Si, P, S, Ca, K, Ti, Mn en Fe.

Er is geen Na bepaald, daar dit veel langer duurt en daardoor met dit machinemodel onnauwkeurige resultaten geeft.

Met behulp van die getallen kunnen wij per element een grafiek opstellen (zie theorie hierboven). In deze grafiek wordt de begin-tg bepaald, d.w.z. de tg-waarde van de hoek die de zg. "beginraaklijn" maakt.

Van de zes "referentieslibben" zijn ook de tg-en bepaald. Van deze monsters weten we tevens de percentages van de verschillende elementen.

De zes begin-tg-gegevens voor een bepaald element in deze referentiemonsters leveren een lineaire ijkgrafiek op. Door nu een gevonden tg voor dat element van een onbekend monster in deze grafiek op de y-as te plaatsen, vinden wij op de x-as een punt dat het gevraagde percentage oplevert (fig. 4).

Op deze manier kunnen m.b.v. de tg-waarden de verschillende percentages van de elementen in de monsters betrouwbaar worden bepaald.

Zowel begin-tg als asymptootbepalingen zijn uitgevoerd m.b.v. eenvoudige computerprogramma's. De evaluatie van de asymptootwaarden tot percentages, alsmede de onderlinge vergelijking der resultaten zullen in een latere publicatie uitvoerig vermeld en besproken worden.

III. Resultaten

1. De registratie van de getallen

Volgens de in II beschreven methode verkregen we van de elementen de percentages waarin deze op de diverse plaatsen voorkomen. Daar de aantallen "counts" van de elementen in het apparaat vergeleken zijn met hun oxiden van de referentiemonsters, zijn de elementen ook in hun oxiden uitgedrukt (zie o.a. fig. 5).

Omdat het totaal van de percentages van de elementen (oxiden) niet bij alle punten op 100% uitkwam, is er een vermenigvuldigingsfactor bepaald ($\frac{100\%}{\text{totaal der verkregen } \%}$). Met deze factor (voor iedere locatie-serie verschillend) zijn de verkregen percentages vermenigvuldigd. De resultaten hiervan zien we wat betreft de Engelse kust-locaties in fig. 5 (tabel I) en voor de Duitse kust in fig. 6 (tabel II). Tevens is er een kolom opgenomen waarin de vermenigvuldigingsfactoren staan vermeld.

Ao wil zeggen het oppervlaktewater van station A

Ab wil zeggen het bodemwater van station A

Van SO₃ ontbreken de getallen in de tabel omdat hiervan te weinig (betrouwbare) gegevens zijn en de meetwaarden te zeer "scatteren". Uit enkele (betrouwbare) cijfers blijkt dat het ontbreken van deze cijfers weinig invloed heeft op het totaal-%. De hoeveelheden liggen nl. in de orde van 0.6-1.0%.

De oorzaak van het ontbreken van cijfers bij Mg is het door elkaar raken van enkele filters tijdens het ontluchten van het R \ddot{o} -fluor.-apparaat (Mg werd steeds als laatste gemeten). Daar alleen de petri-schaaltjes gecodeerd zijn, was niet meer te bepalen welk filter bij welke serie behoorde. Het betrof hier filters (zie ook fig. 6, tabel II) van A-opp., C-bod., D-opp. en D-bod.

We zien in de fig. 5 en 7 (resp. tabel I en III) gegevens ontbreken van de stations DD, EE en JJ. Van deze stations zijn wel getallen (%) beschikbaar, maar het blijkt dat het totaal van deze percentages zeer laag ligt ($\pm 45-50\%$); we zouden dan een vermenigvuldigingsfactor van 2 moeten gebruiken. Vermenigvuldiging van de getallen zou t.o.v. de andere stations relatief een irreëel percentage geven voor de hoeveelheid van een element bij een van de drie genoemde stations.

Tevens bleken filters van station JJ niet een goede verdeling te hebben (qua evenredige materiaaldikte) waardoor onbetrouwbare getallen ontstonden.

De tot 100% herleide percentages zijn zowel op kaarten uitgezet (1 oxide per kaart) als in grafieken, om een inzicht te krijgen in een eventueel bepaald verloop van station naar station.

Gezien de grootte en het aantal der kaarten, en het feit dat een verloop in een grafiek beter te zien is, zijn deze kaarten niet bij dit verslag opgenomen.*

Indien het in het volgende hoofdstuk (III.2) voor de duidelijkheid nodig was, zijn wel enkele grafieken opgenomen.

Om nu te onderzoeken of de elementen (oxiden) "los" voorkomen of gebonden zijn in een mineraalopbouw, bijv. in de roosters (in of tussen de lagen) van diverse kleien, veldspaten e.d., zijn de verhoudingen bepaald van het oxide t.o.v. het percentage Al_2O_3 in hun serie. Hier-voor is Al genomen en geen Si, omdat Al, evenals Si, in de opbouw van mineralen een belangrijke rol speelt, maar niet veel aan organisch materiaal gebonden voorkomt. Dit i.t.t. $\text{Si}(\text{O}_2)$ dat dit wel doet in diverse vormen van SiO_2 (o.a. Q).

Van deze verhoudingen zijn ook twee tabellen opgenomen. Zie hier-voor fig. 7 en 8 (resp. tabel III en IV), waarbij dient te worden opgemerkt dat het hier gaat om verhoudingen tussen oxiden; dus niet, zoals in de tabel, Mg/Al maar eigenlijk $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2. Het verloop der elementen (oxiden) bij de stations

De elementen zullen één voor één behandeld worden en hun onderlinge

- - -

* De kaarten en grafieken zijn wel beschikbaar bij het NIOZ, afd. Geologie

relaties bekeken worden. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen de Engelse kuststations, die weer verdeeld zijn in een "East-Anglia groep" (AA t/m EE) en een "Humber-groep" (FF t/m JJ), en de Duitse kuststations (incl. A-Ameland, A t/m H).

Al₂O₃

Bij East-Anglia zien we een afname van het percentage van zuid naar noord gaande. In de Humber-groep zijn de waarden vrij constant, behoudens een minimum voor de Humber-monding.

Ook voor de Duitse kust is het percentage tamelijk constant, behalve een minimum bij het eiland Juist (punt B).

MgO

Ook hier een afname van zuid naar noord bij East-Anglia (vgl. Ca) (fig. 9A). De oorzaak van deze afname moet waarschijnlijk gezocht worden in de afnemende bijmenging van organische kalk van S → N.

Bij de Humber is het Mg/Al verloop vrij horizontaal, wat wil zeggen dat Mg hier vermoedelijk aan veldspaten, kleien, e.d. is gebonden (de verhouding Mg : Al moet dan nl. dezelfde blijven).

Bij de Duitse kust is zowel voor het absolute percentage als voor de Mg/Al een afname te zien van W → E gaande (behalve een hoger punt bij station H).

Daar bekend is dat in sommige gesteenten Mg zich bindt aan Ca, is ook de verhouding bepaald tussen Ca en Mg (Ca/Mg), maar het tamelijk grillige verloop van deze cijfers doet vermoeden dat van een Ca-Mg binding hier weinig sprake is.

SiO₂

De eerste twee punten bij East Anglia vertonen in de Si/Al-grafiek (fig. 9B) een constante zelfde verhouding tussen Si en Al. De stijging naar punt 3 (station CC) doet vermoeden dat hier het Si-gehalte, los van Al, toeneemt; dus vermoedelijk wat meer silica (vgl. Ca; afname kalk).

Voor de Humber-monding zien we bij punt II ook wat meer silica-materiaal, waarna verder van de monding af (FF t/m HH) (zeker in het opp.-water) het materiaal minder silica bevat. We zien hier dan ook weer constante waarden in de Si-Al verhouding.

De toeneming van het Si-materiaal kan echter ook betekenen een toeneming van het aantal diatomeeën. Dit laatste is vermoedelijk het geval voor de Humber-monding (voor riviermondingen meer diatomeeën; Van der Gaast, pers. med.).

Ook bij de Duitse kust zien we een vrij constante horizontale lijn bij de Si/Al-grafiek, uitgezonderd de punten B en H. De toename van Si in het oppervlaktewater bij H is waarschijnlijk toe te schrijven aan diatomeeën, terwijl de nabijheid van Helgoland hierbij ook een rol kan spelen. Voor de hoge waarde bij B is nog geen verklaring gevonden (fig. 9B).



Voor East-Anglia is een sterke toeneming van het fosforgehalte te zien (een verdubbeling; van 0.35 → 0.70%).

Evenals een toename van P voor de Humber-monding, is de eerste toename waarschijnlijk ook het gevolg van een toename van planktonisch materiaal.

In de %-grafiek van de Duitse kust zien we in het begin (vnl. opp.-water) bij A en B enkele hoge waarden, terwijl de lijn bij de laatste twee stations (G en H) sterk omhoog loopt (fig. 9C).

De hoge waarden in het begin (A en B) zijn het gevolg van het feit dat de Rijn veel fosfaat aanvoert. Uit metingen in de Waddenzee blijkt dat de Rijn (waarvan veel slib door de Waddenzee gaat) sinds 1950 zelfs driemaal zoveel fosfaat aanvoert (D. Eisma, pers. med.).

De hoge waarden voor de Elbemonding zijn een gevolg van fosfaat-aanvoer door de Elbe zelf; fosfaat dat als plankton op het filter komt. Beide hoge waarden (bij G en H) kunnen we echter niet geheel aan dezelfde oorzaken toeschrijven; uit korrelgrootte-analyses blijken bij G nl. veel meer fijne planktondeeltjes voor te komen dan bij H.



Gezien de constante waarden van de K/Al-grafiek voor alle drie gebieden, kunnen we stellen dat het kalium hier in het kristalrooster is opgenomen (fig. 9D).



Bij East-Anglia is een sterke afname van het percentage te zien van

S → N gaande (van AA → CC) (zie ook MgO) (zie fig. 9^E). Deze afname is een gevolg van de steeds groter wordende afstand tot het "brongebied" van de Ca-rijke sedimenten (kust bij Dover en Tertiaire afzettingen in de Theems-monding).

Van de Humber-groep kunnen we voorlopig weinig meer vertellen dan dat het Ca-percentages hier gemiddeld lager ligt en dat dit voor de Humber-monding het laagst is in deze groep.

Het zeer onregelmatige verloop van de percentages langs de Duitse kust zou de vraag kunnen doen opwerpen wat voor zijn CaO-metingen hier hebben. Gemiddeld liggen de percentages lager dan bij Engeland.

TiO₂

Evenals bij K het geval was, zien we hier in alle drie gebieden een horizontaal verloop in de Ti/Al-grafiek. Dit wil ook hier zeggen dat het Ti in hetzelfde roostersysteem als het Al is opgenomen (zie fig. 9^F).

In de %-grafieken zijn wel wat verschillen te zien. Het gemiddelde percentage in de Humber-groep blijkt $1\frac{1}{2}$ x zo hoog te zijn als dat van de East-Anglia groep, terwijl langs de Duitse kust het Ti-gemiddelde een stuk lager ligt dan bij Engeland: East-Anglia $\pm 0.17\%$; Humber $\pm 0.21\%$; Duitse kust $\pm 0.13\%$.

MnO

Zowel de percentage-grafieken als de Mn/Al-grafieken laten bij de Engelse kust voor de diverse stations gelijke waarden zien. Bij de Humber-groep ligt het percentage wel iets hoger (0.18% tegen 0.12%).

Bij de Duitse kust is het verloop in beide soorten grafieken wat grilliger. Een verklaring hiervoor moet gezocht worden in het plaatselijk voorkomen van omgewerkte mangaanrijke sedimenten langs de kust (zie hiervoor Fe₂O₃, hierna beschreven).

Ook hier wil het horizontaal verloop van de Mn/Al-grafiek zeggen dat het Mn in het rooster is ingebouwd.

Fe₂O₃

De gemiddelde percentages liggen langs de Engelse kust ook bij dit oxide (vgl. TiO₂) hoger dan die langs de Duitse kust, terwijl de Humber-groep de hoogste percentages kent: East-Anglia $\pm 6\%$; Humber $\pm 7\%$; Duitse kust $\pm 5\%$.

De Fe/Al-grafiek vertoont bij de Humber-groep een geleidelijke stijging (fig. 9^G), d.w.z. er komt Fe voor dat niet aan Al is gebonden (dus niet in een kristalrooster). Deze stijging van Fe/Al naar de riviermond (Humber) wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een toename van Fe-huidjes in het sediment.

Het hoge begin in de Fe/Al-grafiek (fig. 9^G) bij de Duitse kust duidt op bijmenging van ijzerrijk Rijslib.

In de oostelijke geulen van de Weser-monding blijken Pleistocene lagen ("Ortsteinhorizonte") te dagzomen. Deze lagen bevatten veel ijzer-ölieten en korrels met ijzerhuidjes. Behalve ijzer, is er ook wat Mn in aangetroffen (H. Lüneburg, 1964). De aanwezigheid van deze lagen is er de oorzaak van dat we voor de Weser-monding van W → E een toename van het Fe- en Mn-gehalte te zien krijgen in het water. In de Fe/Al-grafiek is deze toename ook duidelijk te zien bij E en H. Dat deze Pleistocene invloed na 10-20 km (van de monding) sterk afneemt (Lüneburg, 1964), wordt bevestigd door de punten G en H, waar de lijn weer duidelijk naar haar normale "magnitude" is teruggelopen.

SO₃

Zoals al eerder vermeld is, ontbreken hiervan betrouwbare percentagegegevens. Uit enkele beschikbare gegevens bleken wat maxima langs de Duitse kust bij A en C.

IV Slotbespreking

1. Nauwkeurigheid der cijfers

De resultaten zijn voornamelijk "met de hand" berekend. Het is wel de bedoeling dat bij een verder onderzoek de cijfers berekend worden m.b.v. computerprogramma's. De krommen waaruit de begin-tg berekend is, zijn ook met de hand bepaald, maar gezien het veelal mooie verloop van de krommen, kunnen we stellen dat de hier gemaakte fout, evenals bij Cann en Winter, niet groter is dan 10%.

Verder moet het volgende vermeld worden. Later, tijdens het samenstellen van dit verslag, bleek dat er een fout is gemaakt bij de vergelijking met de referentiemonsters. De filters van de referentiemonsters zijn groter dan die van de verkregen monsters, maar i.p.v. de verhouding van de oppervlaktematen (van de verschillende soorten filters) werd de lineaire verhouding van de diameters bepaald. Hierdoor zijn alle getallen

(percentages) 1.3 x te klein geworden.

Omdat deze "fout" voor alle getallen geldt en we ook veelal werken met verhoudingen (bijv. t.o.v. Al), is deze fout niet van invloed op de resultaten en de conclusies die we daaruit trekken.

Om de exacte percentages te verkrijgen moet men dus de getallen (in tabel I en III, resp. fig. 5 en 7) met de factor 1.3 vermenigvuldigen.

2. Aanbevelingen voor verder onderzoek op dit gebied

Indien een dergelijk onderzoek zoals in dit verslag beschreven nogmaals zal plaatsvinden (op dezelfde plaatsen of elders), zou het aanbeveling verdienen met de volgende punten rekening te houden:

- a. Allereerst moet men gebruik maken van andere filters, omdat de in dit onderzoek gebruikte filters vaak al geringe hoeveelheden van de te meten elementen bevatten. Tot dusver blijken PVC-filters het best te voldoen: ze zijn veel schoner (alleen wat S waargenomen) terwijl ze ook niet statisch zijn. Verder onderzoek zou nog moeten aantonen of deze filters inderdaad de meest ideale zijn.
- b. Indien mogelijk zou het idealer zijn filters met materiaal met een kleinere fractie te meten. Het korrelgrootte-effect waarbij grote korrels kleinere af kunnen schermen tijdens het meten, zou dan veel kleiner zijn of zelfs kunnen verdwijnen.
- c. Tevens moet gezorgd worden voor een uniforme dikte van het materiaal dat op het filter verspreid is.
- d. De filters moeten nauwkeurig gecodeerd worden; eventueel zowel petri-schaaltjes als het filter.
- e. Voor vergelijking van de verschillende hoeveelheden doorgespoeld zeewater (dus ook materiaal) verdient het aanbeveling bij iedere serie (50-100-200 ml enz.) een blanco filter bij te voegen.
- f. Verder blijkt een gewichtsbepaling van filters voor de 1000 ml-hoeveelheid niet meer nodig, omdat deze vaker de curve (bepaald m.b.v. de andere hoeveelheden) eerder nadelig dan positief beïnvloeden.

Een ander aspect van een verder onderzoek zou kunnen zijn na te gaan of het mogelijk is dat bepaalde "vervuilende" elementen/ionen uit rivieren/kustwateren zich binden aan of geabsorbeerd worden door slechts zeer bepaalde soorten slib. D.m.v. een verdere uitbreiding van het aantal monsters zouden dan tevens meer gegevens verkregen kunnen worden over het slibtransport in de zuidelijke Noordzee, aangezien het gesuspendeerd

materiaal van de Duitse kust wat minder Fe en Ti en wat meer Mn bevat dan dat van de Engelse kust.

Zoals reeds eerder vermeld, zijn nog niet alle resultaten en mogelijkheden van dit onderzoek bekend, zoals de asymptotenbepalingen bij de diverse curven.

Erkentelijkheid

Rest me nog de volgende personen te bedanken voor hun bijdrage aan dit verslag: Drs. G. Halma, die vele slapeloze nachten van het R α -fluorescentie-apparaat, curven en tg-berekeningen moet hebben gehad; Dr. D. Eisma, voor zijn vele waardevolle aanwijzingen tijdens de ogenblikken dat anderen hem met rust lieten; Sj. v.d. Gaast, die na een "klop op deur" (pers.) altijd bereid was zorg te dragen voor de voorbereiding van de apparatuur voor de vaartochten en daarnaast over waardevolle kleiige informatie beschikte.

Blijven over: de bemanning van de "Aurelia", die het altijd op de één of andere manier weer klaarspeelde het vaarprogramma vlot te laten verlopen en ook nog thuis te komen; de telefonistes van de drie betrokken instituten NIOZ, Landbouw Hogeschool Wageningen en Geologie Leiden, die de nummers van de andere twee instituten ondertussen wel kunnen dromen.

V. Literatuurlijst

ADLER, I., 1966. X-ray emission spectrography in geology. Methods in Geochem. & Geoph., part 4. Elsev. Publ. Cy.

CANN, J.R. & C.K. WINTER, 1971. X-ray fluorescence analysis of suspended sediment in sea water. Marine Geology, 11(1971): M33-M37.

JENKINS, R. & J.L. DE VRIES, 1967. Practical x-ray spectrometry. Philips Technical Library, Eindhoven.

LUNEBURG, H., 1964. Origin and significance of iron-oolitic sand-grains in the sediments of the Weser estuary. Marine Geology, 1(1964): 106-110.

%	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	vermenigv. factor		
AA	o	3.72	15.20	57.20	0.36	veel gegevens niet beschikbaar; de meetwaarden vertonen veel "scattering"	2.53	14.60	0.17	0.10	5.95	1	
	b	2.20	15.22	59.49	0.32		2.57	13.97	0.17	0.096	6.14	1.07	
BB	o	1.93	15.95	58.75	0.39		2.40	13.70	0.17	0.14	6.20	1.02	
	b	1.86	15.42	59.43	0.22		2.49	14.28	0.17	0.11	6.01	1.05	
CC	o	0.80	14.84	62.83	0.70		2.61	11.64	0.17	0.15	6.15	1.13	
	b	0.88	13.60	66.28	0.33		2.76	10.27	0.16	0.08	5.85	1.26	
DD	o	te laag totaal %											
	b												
EE	o	te laag totaal %											
	b												
FF	o	4.04	16.14	60.10	0.03		2.75	11.95	0.25	0.19	6.31	1	
	b	3.08	16.24	59.00	0.30		2.75	13.10	0.23	0.17	6.76	1	
GG	o	3.50	16.17	59.16	0.12	2.90	11.07	0.24	0.15	6.70	1.02		
	b	4.69	18.49	51.41	0.12	3.31	13.86	0.30	0.20	7.83	1.19		
HH	o	2.74	16.46	58.80	0.14	2.92	12.20	0.15	0.19	7.15	1		
	b	4.16	16.68	58.80	0.12	2.88	12.75	0.28	0.20	7.33	1		
II	o	2.82	14.47	64.02	0.37	2.51	8.65	0.22	0.21	6.64	1.32		
	b	2.47	14.56	63.80	0.33	2.36	8.77	0.20	0.19	7.02	1.45		
JJ	o												
	b												

fig.5 Tabel I % herleid tot 100% tot.
voor stations langs Engelse kust

%	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	vermenigv. factor
A					weinig gegevens						
o	-	12.70	64.38	0.39		2.68	13.32	0.13	0.22	5.99	1.11
b	5.82	15.00	61.50	0.23	2.46	10.65	0.11	0.13	4.22	1	
B					beschikbaar, de meetwaarden vertonen veel "scattering"						
o	1.89	9.42	77.00	0.46		2.21	5.25	0.084	0.18	3.26	1.40
b	3.56	9.33	74.53	0.78	2.07	6.26	0.082	0.15	3.29	1.36	
C					beschikbaar, de meetwaarden vertonen veel "scattering"						
o	2.91	18.34	58.38	0.64		3.14	10.50	0.14	0.46	5.53	1.40
b	-	16.13	64.89	0.38	3.03	8.98	0.15	0.32	6.17	1.05	
D					beschikbaar, de meetwaarden vertonen veel "scattering"						
o	-	16.98	67.10	0.23		2.44	7.48	0.18	0.25	4.88	1.10
b	-	17.02	66.16	0.13	2.58	7.66	0.14	0.27	6.32	1.11	
E					beschikbaar, de meetwaarden vertonen veel "scattering"						
o	5.20	15.46	60.80	0.35		2.47	10.20	0.13	0.24	4.77	1.01
b	4.15	15.82	61.00	0.29	2.62	9.34	0.15	0.28	5.90	1.01	
F					beschikbaar, de meetwaarden vertonen veel "scattering"						
o	3.77	15.94	63.55	0.40		2.63	8.01	0.12	0.30	5.37	1.02
b	3.00	15.00	61.80	0.19	2.64	12.00	0.16	0.25	5.99	1	
G					beschikbaar, de meetwaarden vertonen veel "scattering"						
o	2.54	16.81	63.98	1.18		2.61	7.52	0.13	0.25	4.98	1.09
b	1.80	15.96	64.64	0.62	2.96	8.59	0.15	0.21	5.34	1.13	
H					beschikbaar, de meetwaarden vertonen veel "scattering"						
o	2.13	13.23	69.12	1.24		2.74	7.63	0.11	0.28	3.66	1.35
b	4.09	15.46	63.27	1.09	2.74	8.32	0.09	0.26	4.67	1.14	

fig. 6 Tabel II % herleid tot 100% tot.
voor stations langs
D u i t s e k u s t.

	Al%	Mg/Al	Si/Al	P/Al	K/Al	Ca/Al	Ti/Al	Mn/Al	Fe/Al	
AA	o	15.20	0.245	3.763	0.024	0.166	0.961	0.011	0.007	0.391
	b	15.22	0.145	3.908	0.021	0.168	0.918	0.011	0.006	0.403
BB	o	15.95	0.121	3.683	0.024	0.150	0.859	0.011	0.009	0.389
	b	15.42	0.121	3.854	0.014	0.161	0.926	0.011	0.007	0.390
CC	o	14.84	0.054	4.234	0.047	0.176	0.784	0.011	0.010	0.414
	b	13.60	0.065	4.874	0.024	0.203	0.755	0.012	0.006	0.430
DD	o									
	b									
EE	o									
	b									
FF	o	16.14	0.250	3.723	0.002	0.170	0.740	0.015	0.012	0.391
	b	16.24	0.190	3.633	0.018	0.170	0.807	0.014	0.010	0.416
GG	o	16.17	0.216	3.659	0.007	0.179	0.685	0.015	0.009	0.414
	b	18.49	0.254	2.780	0.006	0.179	0.750	0.016	0.011	0.423
HH	o	16.46	0.166	3.572	0.009	0.177	0.741	0.009	0.012	0.434
	b	16.68	0.249	3.525	0.007	0.173	0.764	0.017	0.012	0.439
II	o	14.47	0.195	4.424	0.026	0.173	0.598	0.015	0.015	0.459
	b	14.56	0.170	4.381	0.023	0.162	0.602	0.014	0.013	0.482
JJ	o									
	b									

fig. 7 Tabel III. Verhoudingen van de elementen t.o.v. Al.

(Engelse kust)

(eigenlijk verhoudingen tussen de oxiden, zie tabel I)

	Al%	Mg/Al	Si/Al	P/Al	K/Al	Ca/Al	Ti/Al	Mn/Al	Fe	
A	o	12.70	-	5.069	0.031	0.211	1.049	0.010	0.017	0.
	b	15.00	0.388	4.100	0.015	0.164	0.710	0.007	0.009	0.
B	o	9.42	0.201	8.174	0.048	0.235	0.557	0.009	0.019	0.
	b	9.33	0.382	7.988	0.084	0.222	0.671	0.009	0.016	0.
C	o	18.34	0.159	3.183	0.035	0.171	0.573	0.008	0.025	0.
	b	16.13	-	4.023	0.024	0.188	0.557	0.009	0.020	0.
D	o	16.98	-	3.952	0.014	0.144	0.441	0.011	0.015	0.
	b	17.02	-	3.887	0.008	0.152	0.450	0.008	0.016	0.
E	o	15.46	0.336	3.933	0.022	0.160	0.660	0.008	0.016	0.
	b	15.82	0.262	3.856	0.018	0.166	0.590	0.009	0.018	0.
F	o	15.94	0.237	3.987	0.025	0.165	0.503	0.008	0.019	0.
	b	15.00	0.200	4.120	0.013	0.176	0.800	0.011	0.016	0.
G	o	16.81	0.151	3.806	0.070	0.155	0.447	0.008	0.015	0.
	b	15.96	0.113	4.050	0.039	0.185	0.538	0.009	0.013	0.
H	o	13.23	0.161	5.224	0.094	0.207	0.577	0.008	0.021	0.
	b	15.46	0.265	4.092	0.071	0.177	0.538	0.006	0.017	0.

fig. 8 Tabel IV Verhoudingen van de elementen t.o.v. Al.

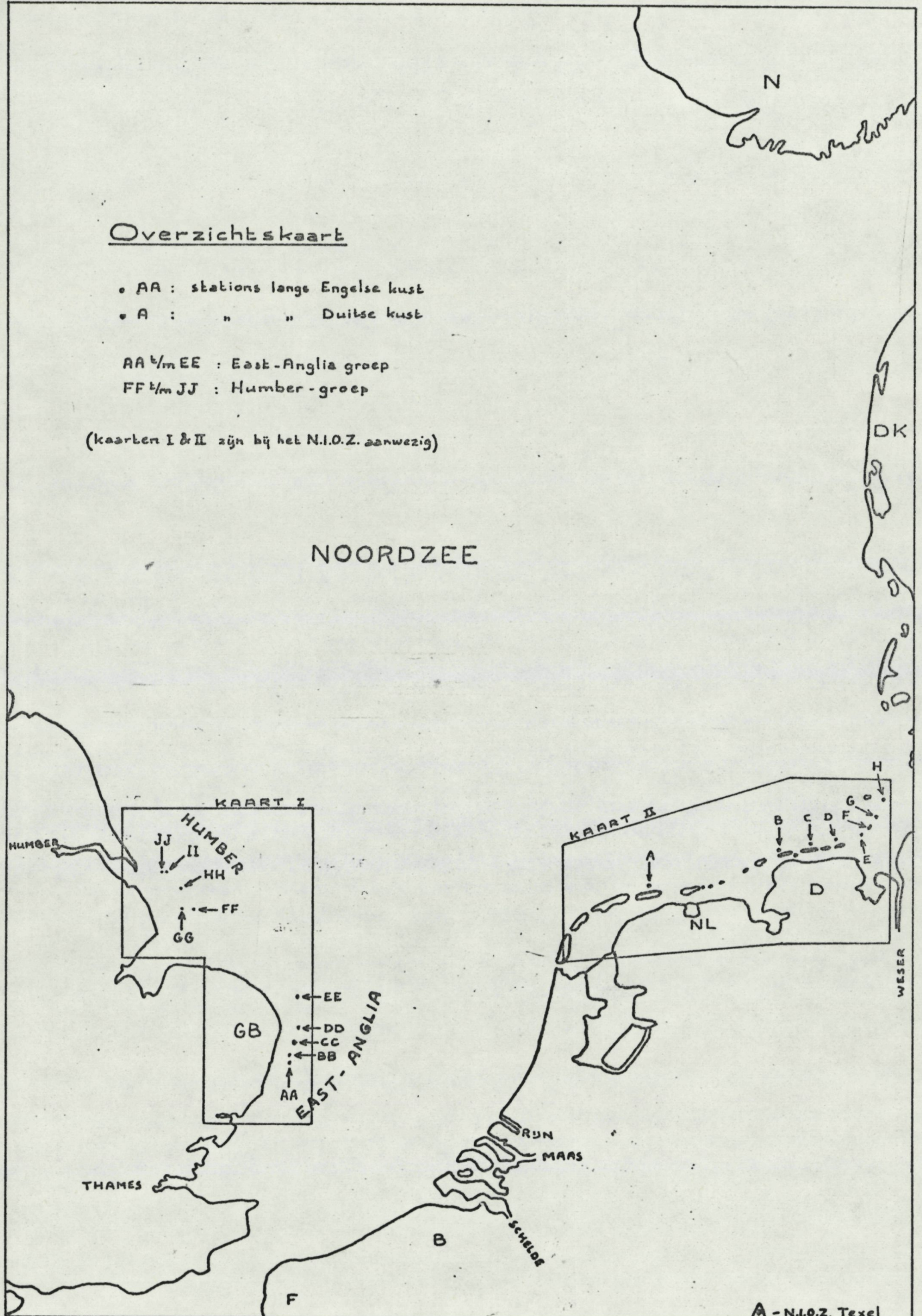
(Duitse kust)

Overzichtskaart

- AA : stations lange Engelse kust
- A : " " Duitse kust

AA $\frac{1}{m}$ EE : East-Anglia groep
FF $\frac{1}{m}$ JJ : Humber-groep

(kaarten I & II zijn bij het N.I.O.Z. aanwezig)



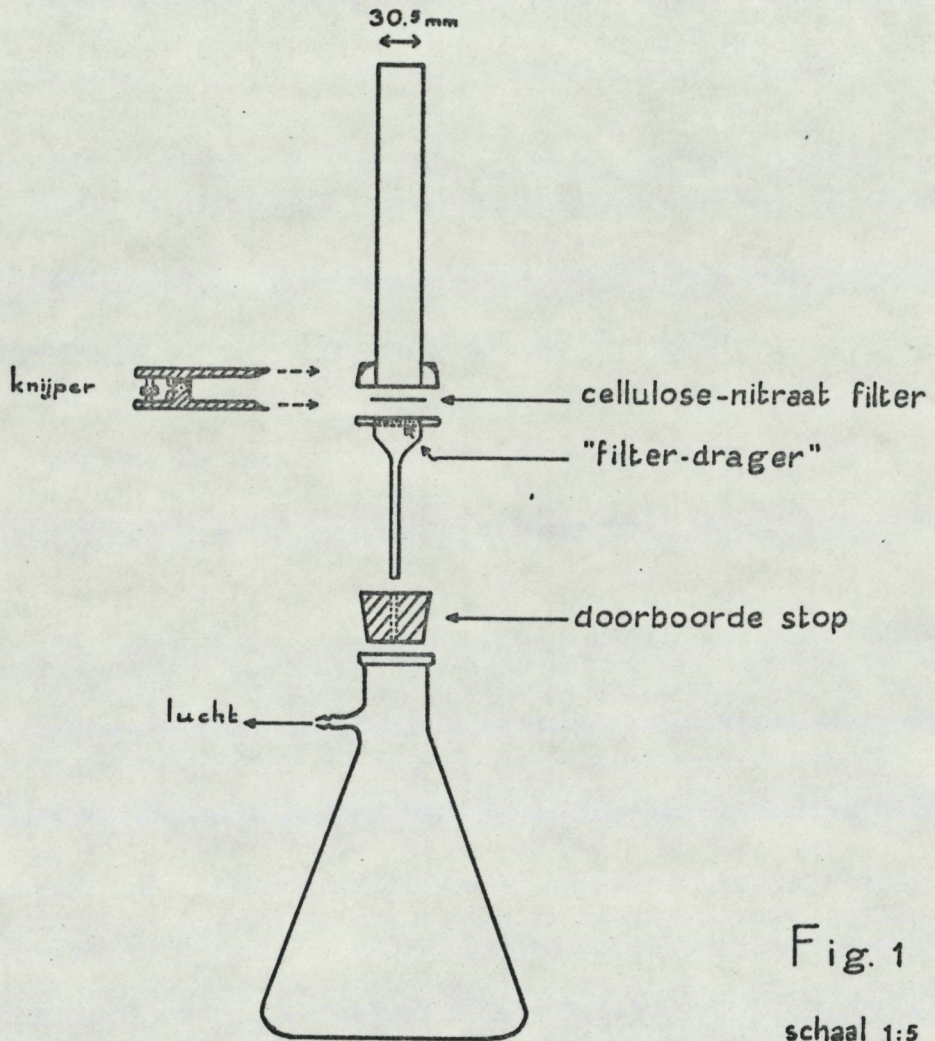


Fig. 1

schaal 1:5

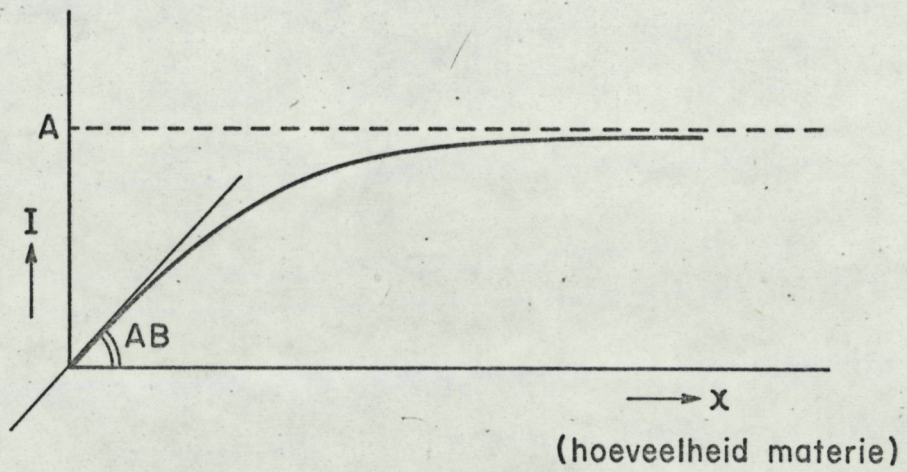


Fig. 2

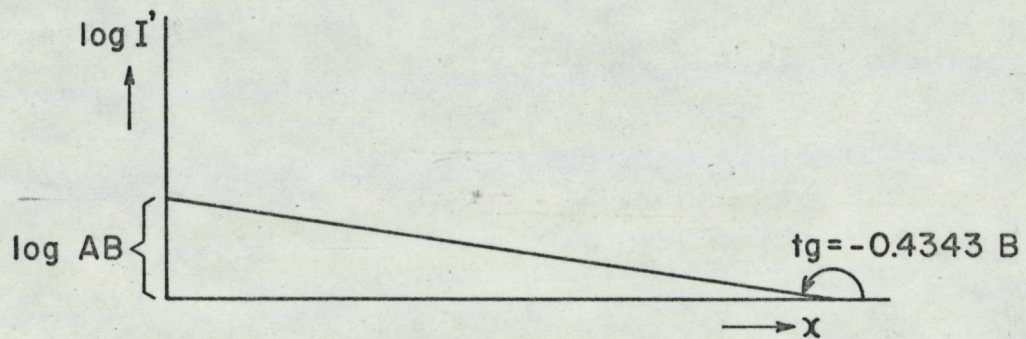


Fig. 3

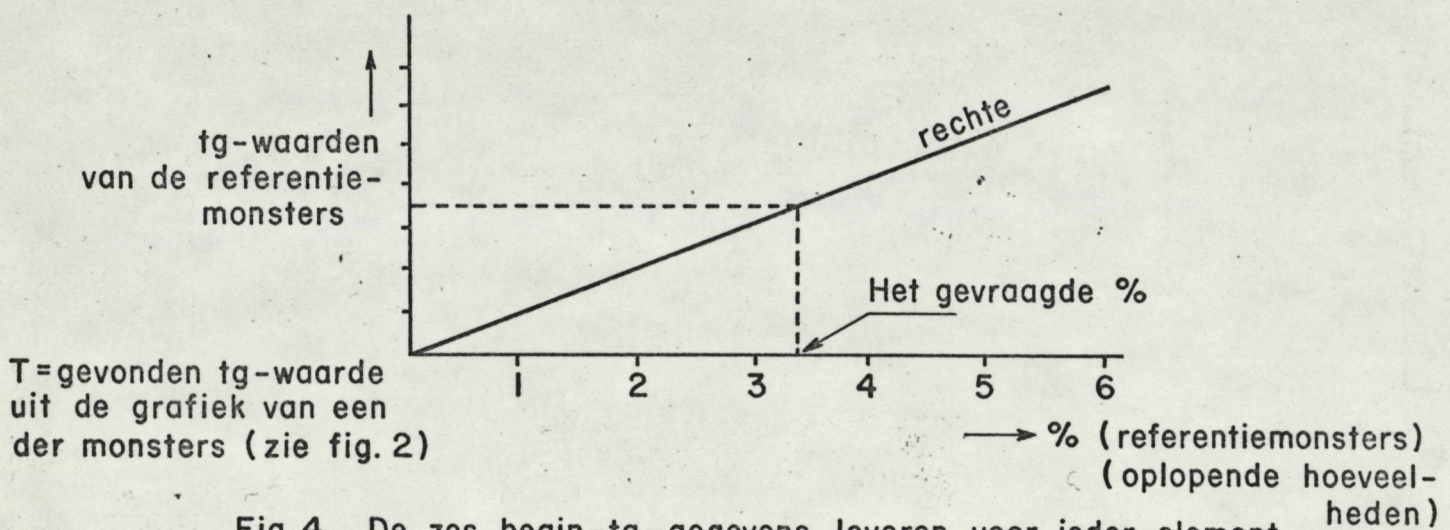


Fig. 4 De zes begin-tg-gegevens leveren voor ieder element in deze referentiemonsters een lineaire ijkgrafiek op.

--- opp. water
 — bodem "

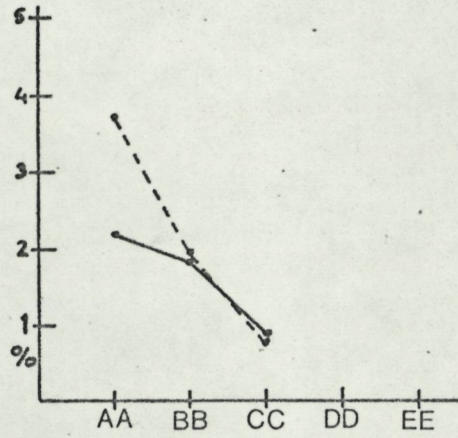


Fig. 9A Mg-% bij East-Anglia

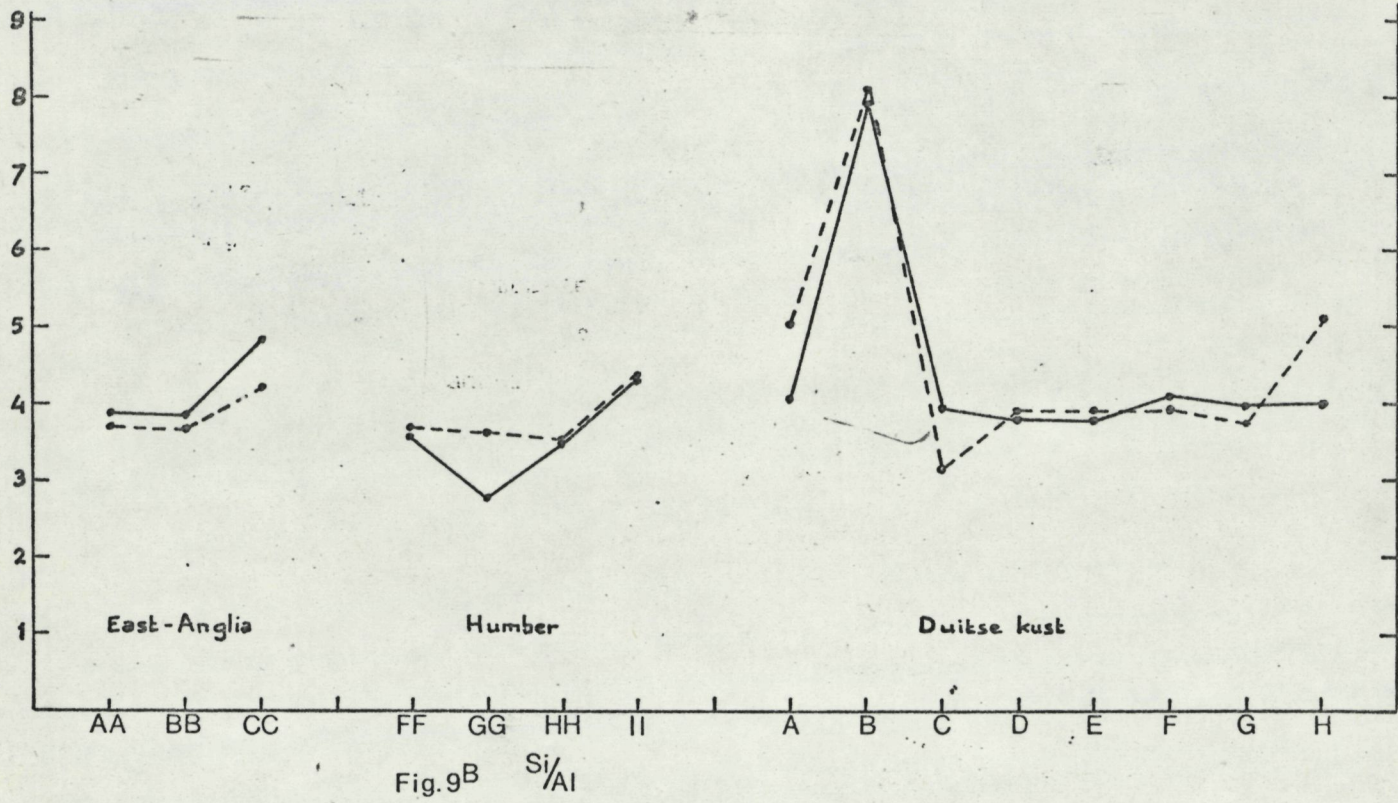


Fig. 9B Si/Al

--- opp. water
 — bodem „

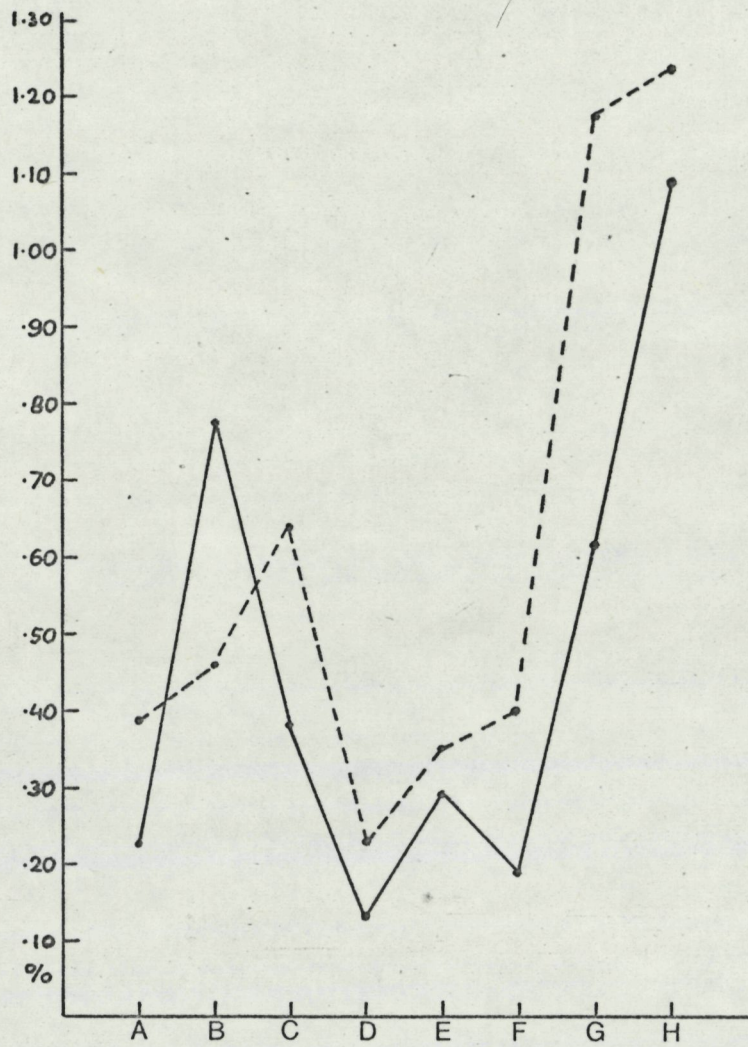


Fig.9C P-% - Duitse kust

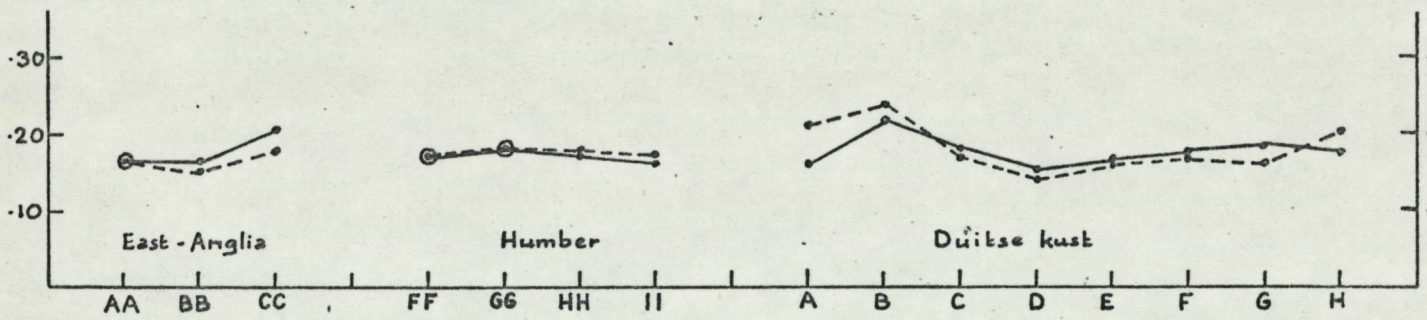


Fig.9D K/AI

--- opp. water
 — bodem "

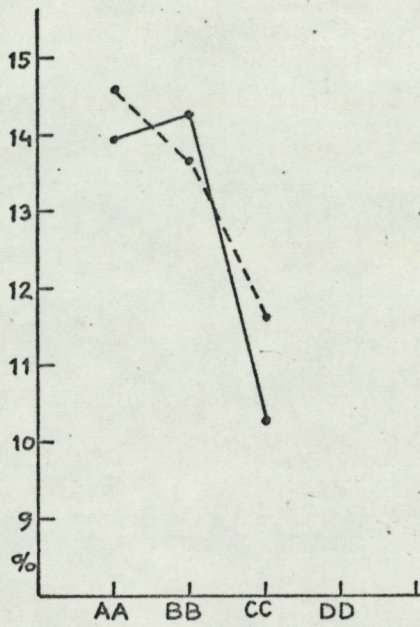


Fig. 9E Ca-%
 East-Anglia

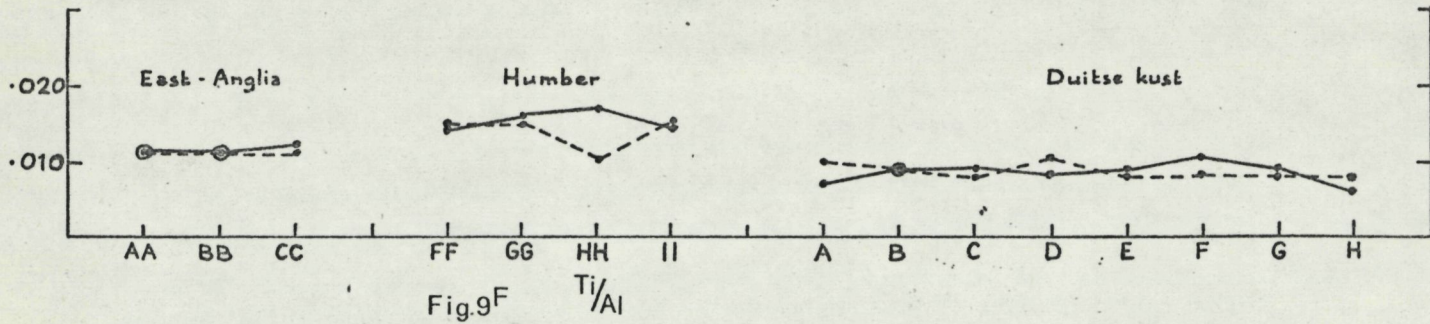


Fig. 9F Ti/Al

--- opp. water
 — bodem "

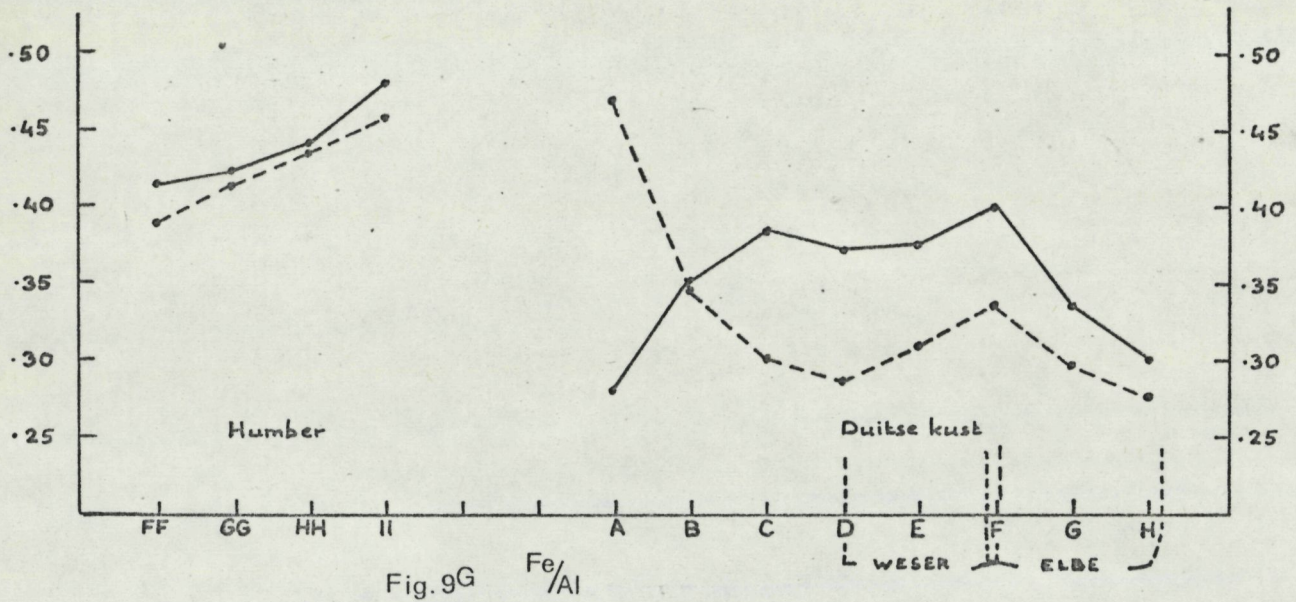


Fig. 9G Fe/Al