

Vanadinindholdet i en Række danske Bjergarter.

Af

RICHARD BØGVAD og A. H. NIELSEN.

(With an English Summary).

For at kunne kontrollere den spektrografiske Undersøgelse af en Række østgrønlandske Bjergarter blev der af A. H. NIELSEN under Krigen foretaget en Del Vanadinanalyser, der tidligere er omtalt af R. BØGVAD (1944, p. 494). Da Metoden var godt indarbejdet, besluttede vi at fortsætte med danske Bjergarter for at faa et Overblik over Fordelingen af Vanadin her i Landet, og i den foreliggende Redegørelse er den geologiske Tilrettelægning og geologiske Overvejelser foretaget af R. BØGVAD, medens det kemiske Arbejde er udført af A. H. NIELSEN.

Vi benytter Lejligheden til at rette en Tak til KRYOLITSELSKABET ØRESUND for Tilladelsen til at foretage disse Undersøgelser paa Selskabets Laboratorier.

Ved Velvilje fra MINERALOGISK MUSEUM og fra DANMARKS GEOLOGISKE UNDERSØGELSE blev der fremskaffet en god Repræsentation af de vigtigste danske Bjergarter fra Kambrium til Kvartær, og enkelte prækambriske Bjergarter blev taget med i Undersøgelsen.

Allerede J. G. FORCHHAMMER (1864, p. 88 og flg.) har interesseret sig for Tilstedeværelsen af Vanadin i Danmark, og K. RØRDAM (1914, p. 295 og flg.) har foretaget Vanadinanalyser af en Del danske Bjergarter. Hans Bestemmelser, der omfatter Hedesand, Alunjord, Lerjernsten, bornholmske Skifre og Granit, er af samme Størrelsesorden som Analyseresultaterne i den foreliggende Afhandling.

Indtil for faa Aar siden var man ved kvantitativ kemisk Bestemmelse af Vanadin i Bjergarter væsentligst henvist til W. F.

HILLEBRAND's Metode (1919, p. 185), som kræver en ret stor Mængde Analysemateriale og megen Tid. I Aaret 1936 publicerede E. B. SANDELL imidlertid et Arbejde: »Determination of Chromium, Vanadium, and Molybdenum in Silicate Rocks« (1936, p. 336—341). Efter denne Metode, der udelukkende er anvendt her, kan en Vanadinbestemmelse udføres i Løbet af faa Timer.

Som Analysemateriale er brugt henholdsvis lufttørret Stof, Stof tørret ved 110° og Glødningsresten af Alunskifre, Alunjord, Glimmerler, Alsand, Brunkul, Moler, Flint og fedt Ler. Ved Kulaskerne kan en paafølgende Afrygning med Svovlsyre være nødvendig til Ud drivning af Svovlbrinte. — I et Par Tilfælde er der ved Kalkbjergarterne brugt saavel basisk Oplukning (med Soda) som sur Oplukning (med $K_2S_2O_7$). Begge Metoder gav samme Resultat.

Resultaterne, der i alle Tilfælde er beregnet ud fra lufttørret Stof, ses i Tabel I. Denne viser foruden Vanadinbestemmelserne tillige Glødetab, Indhold af $H_2O \div 110^\circ$ og i nogle Tilfælde den kvalitative Bestemmelse af Mangan og Krom.

Bjergarterne har et meget forskelligt Vanadinindhold, der varierer fra 0 til 0,20% V., men ved en Opstilling i 5 Grupper efter Vanadinprocenten træder visse Regelmæssigheder frem.

Gruppe 1. 0% V.

Myremalm
 Alsand
 Paleocænt Bundkonglomerat
 Kalksandskalk
 Koralkalk
 Limsten
 Flint
 Graa Mergel (Spor)
 Bavnoddegrønsand
 Arnagerkalk
 Arnagergrønsand
 Ortoceratitkalk
 Andrarumkalk
 Exsulanskalk
 Grønne Skifre
 Nexø Sandsten

Det viser sig saaledes, at alle Kalkbjergarterne uanset Alder er vanadinfrie eller næsten vanadinfrie, hvilket er i Overensstemmelse med tidligere indvundne Erfaringer. Saaledes opgiver JOST (1932, p.

Tabel I.

Alder	Navn og Lokalitet	Gløde- tab %/o	H ₂ O ÷110 ³ %/o	Mn	Cr	V %/o
Kvartær	Myremalm	.	6,2	++	÷	nil
	Alsand, Skarild	2,7	.	÷	÷	nil
	Moræne C, baltisk, Frederiksberg Bakke ¹⁾	.	1,5	.	÷	0,004
	Moræne C, norsk, Langedal v. Tranum ¹⁾	.	0,74	.	÷	0,004
	Vendsyssel ældre Yoldialer, Hirtshals Teglværk	.	1,7	.	÷	0,011
	Cyprinaler, Ristinge Klint	.	2,0	.	÷	0,010
	Moræne B, Røgle Klint ¹⁾	.	2,1	.	÷	0,008
	Yoldialer, Øst for Esbjerg	.	1,2	.	÷	0,008
	Moræne A, A/S Esbjerg Teglværker ¹⁾	.	1,0	.	÷	0,008
	Øvre Miocæn	Astarteler, Alkærsig	.	2,9	.	+
Miocæn	Brunkulsbriket »Dania«, Fiskbæk	91,1	.	.	.	0,0007 ²⁾
	Aske fra »Dania«	.	.	Sp.	÷	0,008
	Glimmerler, Toftrup Station	11,8	.	.	Sp.	0,009
Øvre Oligoc.	Alunjord, Albækhoved	24,2	.	.	Sp.	0,012
Mell. »	Septarieler, Skive	.	3,4	.	Sp.	0,018
Nedr. Eocæn	Rødt Plastisk Ler, Røsnæs	.	6,0	.	Sp.	0,017
	Moler, Fur (Tørret v. 110°)	11,2	.	.	÷	0,019
Paleocæn	Fedt Ler, Vestre Gasværk, København	6,1	.	.	÷	0,006
	Lellinge Grønsand	.	1,0	.	÷	0,003
	Bundkonglomerat, Hyttechusvej, Amager	.	.	.	÷	nil
Danien	Kalksandkalk, Københavns Havn, Djævleø Udgravning	.	0,1	+	÷	nil
	Koralkalk, Faxe	.	0,1	+	÷	nil
	Limsten, Stevns	.	0,2	+	÷	nil
	Fiskeler, lyst, Stevns	.	2,8	+	÷	0,008
	Fiskeler, mørkt, Stevns	.	8,0	÷	+	0,012
Skrivekridt	Sort Flint	1,1	.	.	.	nil
Senon	Graa Mergel, Grøndalsboringen	.	0,71	+	÷	Sp.
Nedre Senon	Bavnoddegrønsand	.	1,0	.	÷	nil
Turon	Arnagerkalk	.	0,85	Sp.	÷	nil
Cenoman	Arnagergrønsand	.	0,80	.	÷	nil
Lias γ	Marin Sandsten, Hasle	.	0,15	+	+++	0,019

1) Den lerede Del af Morænen.

2) Udregnet af Askebestemmelsen.

(Fortsættelse af Tabel 1).

Alder	Navn og Lokalitet	Glødetab %	H ₂ O ÷ 110° %	Mn	Cr	V %
Lias	Brunkul 1, Skillingsranden, Sort-hat, Bagaa, Bornholm	91,9	.	.	.	0,00065 ¹⁾
	Aske herfra	.	.	+	÷	0,008
Keuper?	Brunkul 2, Skillingsranden, Sort-hat, Bagaa, Bornholm	89,7	.	.	.	0,00027 ¹⁾
	Aske herfra	.	.	+	÷	0,0026
?	Rødt Ler, Stranden v. Risebæk	.	1,9	.	÷	0,011
Gotlandium	Kaolin, Buskegaard ved Rønne	.	.	.	÷	0,004
	Rastritesskifer 1, Øleaa	5,5	.	.	÷	0,025
,	» 2, »	8,5	.	.	.	0,027
Ordovicium	Trinucleus-skifer, Vasagaard, Læsaa	3,7	.	.	++	0,012
	Mell. Dicollograptus-skifer, Vasagaard	5,5	.	.	.	0,013
	Ortoceratitkalk, Risebæk (Lag A)	.	.	+	÷	nil
	Dictyonemaskifer, yngre, 1	6,8	.	.	÷	0,21
	» » 2	9,3	.	.	÷	0,17
	» ældre	14,0	.	.	÷	0,10
	» » ,Fraktion m. Vf. > 3,1	nil
	» Risebæk	9,1	.	.	÷	0,15
	... Acerocare-Zone	12,6	.	.	÷	0,16
	... Peltura-Zone, Læsaa	23,0	.	.	Sp.	0,08
Kambrium	Olennus Etage					
	... Eurycare latum-Zone, 1	19,0	.	.	÷	0,11
	» » 2	18,9	.	.	Sp.	0,10
	... Orusia-Zone, Brogaard, Øleaa	16,6	.	.	+	0,11
	... Agnostus pisiformis-Zone, Øleaa	16,2	.	.	÷	0,050
	Paradoxides Etage					
	... Andrarumkalk, Borregaard, Øleaa	.	.	+	÷	nil
	... Nedre Alunskifer, Hjulmagergaard, Læsaa	8,5	.	.	÷	0,024
	... Exsulanskalk, Borregaard	.	.	+	÷	nil
	... Grønne Skifre, Øleaa	.	.	.	÷	nil
... Nexø Sandsten, Persker	.	.	.	÷	nil	
... Smaalung	.	.	.	÷	nil	
... Diabas, Listed	.	.	.	÷	0,022	
... Rønnegranit	.	.	.	÷	0,003	

1) Udregnet af Askebestemmelsen.

280) det gennemsnitlige Indhold af V i Kalksten til $<0,001\%$. Der findes dog Kalkstensbjergarter med højere Indhold (anf. St. p. 200), men langt de fleste Analyser ligger under nævnte Grænse (anf. St. p. 238). — Ogsaa Kridttidens Grønsandsaflejringer og de grønne Skifre fra Kambrium, altsaa glaukonitholdige Sedimenter, er vanadinfattige ligesom Nexø Sandstenen. Det samme gælder Myremalmen og Alsandet.

Gruppe 2. $<0,001\%$ V.

Miocæn Brunkul
Lias Brunkul

Mod Forventning indeholder de danske Brunkul saaledes kun en meget ringe Mængde V (se JOST 1932, p. 208).

Gruppe 3. $0,001—0,009\%$ V.

Moræne C, baltisk
— C, norsk
— B
Yoldialer, Esbjerg
Moræne A
Glimmerler
Paleocænt Ler
Lellinge Grønsand
Lyst Fiskeler
Kaolin
Rønnegranit

Til denne Gruppe hører altsaa en Del kvartære og tertiære Ler- og Sandbjergarter. Det er muligt, at et Indhold af Kalk placerer en Del af disse Bjergarter her, og at det lyse Fiskeler i Modsætning til det mørke (i Grp. 4) paa Grund af større Kalkindhold falder indenfor denne Gruppe. — I øvrigt viser Vanadinanalyser af Gnejs og Granit i Almindelighed, at disse Bjergarter hører under Gruppe 3 og 4, og der er da intet mærkeligt i, at Moræneprøver og Ler- og Sandbjergarter som en Slags Gennemsnitsprøve af det faste Fjeld bliver placeret her. JOST (1932, p. 281) mener endog, at der ved Forvitring af Eruptiver kan foregaa en Koncentrering af V, idet Størstedelen forbliver i Leret. — Man bemærker, at Analyserne af Kaolin og Rønnegranit falder tæt ved hinanden.

Gruppe 4. 0,01—0,09% V.

Ældre Yoldialer
 Cyprinaler
 Astarteler
 Alunjord
 Septarieler
 Plastisk Ler
 Moler
 Mørkt Fiskeler
 Lias γ -Sandsten
 Keuper ?-Ler
 Rastritesskifer
 Trinucleusskifer
 Mell. Dicellograptusskifer
 Peltura-Zonen
 Agnostus pisiformis-Zonen
 Nedre Alunskifer
 Diabas

Denne Gruppe indeholder flere tertiære og færre kvartære Lerarter end Gruppe 3, og Forklaringen herpaa er muligvis, at der ved Gletsjernes Arbejde under Istiderne er blevet indført vanadinfattigt Materiale, Kalk, i de kvartære Aflejringer. — Gruppens to kvartære Lerarter hører begge til 2. Interglacialtid. — Det er bemærkelsesværdigt, at Lias-Sandstenen indeholder lige saa meget V som Diabasen, d. v. s. ca. 7 Gange saa meget som Rønnegranten. I denne Forbindelse skal det bemærkes (se f. Eks. SAHAMA 1945, p. 77), at Vanadin hos Eruptiverne synes at være til Stede i størst Mængde i basiske, gabbroide Bjergarter og aftager herfra hen imod sure og ultrabasiske. — Gruppe 4 omfatter i øvrigt Skifre fra Gotlandium, Øvre Ordovicium og Paradoxides-Etagen, altsaa de øvre og nedre Lag af vore palæozoiske Skifre.

Gruppe 5. 0,1—0,2% V.

Dictyonemaskifer
 Acerocare-Zonen
 Eurycare-Zonen
 Orusia-Zonen

Her optræder altsaa Dictyonemaskiferen og de fleste af Olenus-Etagens Skifre.

Vanadinmængden i Alunskifer er ikke proportional med Indholdet

af organisk Materiale, der afspejles i Glødetabet, men den er sandsynligvis alligevel knyttet til dette (se WESTERGÅRD 1, 1944, p. 13). En Prøve af Ældre Dictyonemaskifer centrifugeredes med Methylenjodid, og det viste sig, at den tunge Fraktion, Sulfidfraktionen, var vanadinfri. Metallet findes saaledes i de lette Bestanddele af Skiferen.

Det bekræftes ved talrige Analyser af bituminøse Skifre, at disse almindeligvis har stort Vanadinindhold. Dette kan hidrøre fra Dyr- eller Planterester men kan ogsaa være blevet koncentreret under Sedimentationen paa Grund af Tilstedeværelsen af svovlbrinteholdigt Vand (se JOST 1934, p. 273 og m. H. t. Problemet Vanadin-Petroleum: p. 219).

A. H. WESTERGÅRD har nylig publiceret 2 Afhandlinger om Resultaterne af Boringer gennem Sveriges Alunskifre (1 og 2, 1944). Heri findes bl. a. Vanadinanalyser paa Bjergarter fra de forskellige Zoner, og det fremgaar heraf, at Vanadinmængden er højst i Dictyonemaskiferen ligesom paa Bornholm. Skaanes og Ölands Dictyonemaskifer har lidt højere Vanadinindhold end Bornholms. Östergötlands er stærkt svingende, og de højeste Værdier her er som hos Bornholms Dictyonemaskifre. — Ogsaa med Hensyn til Olenus- og Paradoxides-Etagernes Zoner er der Overensstemmelse mellem Bornholm og Skaane, medens Olenus-Etagens Bjergarter har højere Vanadinindhold paa Bornholm og i Skaane end paa Öland og i Östergötland.

En Sammenstilling af svenske og danske Analyseresultater fra de palæozoiske Skifre viser en Stigning af Vanadinindholdet fra Paradoxides- gennem Olenus-Etagen til Dictyonemaskiferen med Maximum her, som WESTERGÅRD paapeger (W. 1, 1944, p. 13), og dernæst en Aftagen i Yngre Ordovicium og Gotlandium. Vanadinbestemmelser paa Bjergarter kan sikkert i visse Tilfælde være medvirkende til at afgøre stratigrafiske Problemer.

De svenske Undersøgelser viser et Indhold af U og Mo i Alunskiferen. Disse Grundstoffer findes sikkert ligeledes i Bornholms Alunskifre men er ikke behandlet i denne Forbindelse.

RØRDAM opgiver (1914, p. 308 og flg.) Mængden af en Del sjældnere forekommende Grundstoffer i danske Bjergarter. Her imellem findes ogsaa Mn- og Cr-Bestemmelser, der som omtalt er foretaget kvalitativt paa en Del af de i Tabel I nævnte Bjergarter.

Ved at sammenligne de i Tabellen nævnte manganholdige Bjergarter med de i Grupperne 1 og 2 opstillede Bjergarter, finder man

meget stor Overensstemmelse, hvilket er naturligt, i hvert Fald for Gruppe 1's Vedkommende, da denne omfatter mange Kalkbjergarter, og da Mn i kemisk Henseende følger Ca.

En anden Overensstemmelse, der foreløbig er uforklarlig, ses ved Betragtning af Tabellens kromholdige Bjergarter, af hvilke Lias-Sandstenen og Trinucleusskiferen er rigest (se endvidere RØRDAM 1914, p. 308 og 310): De kromholdige Bjergarter findes med enkelte Undtagelser blandt Bjergarterne i Gruppe 4.

Summary.

The Quantitative Occurrence of Vanadium in Rocks of Denmark.

The quantitative determination of vanadium has been carried out on a number of Danish rocks especially from the Cambrian to the Quarternary. The method of E. B. SANDELL has been used, and the results are shown in Table I (age, rock and locality, loss of ignition, $H_2O \div 110^\circ$, Mn, Cr, V).

The rocks have been divided in 5 groups according to their contents of vanadium.

Group 1: The Danish limestones are as expected free or nearly free of vanadium, and this is also the case of most of the glauconitic rocks.

Group 2: The lignites contain only less than 0.001% V.

Group 3: This comprises some clays and sands of Quarternary and Tertiary age and further i. a. granite and kaolin.

Group 4: This group includes more Tertiary and fewer Quarternary rocks than the preceding group, and possibly this may be explained by the fact that in the course of the Pleistocene Ice ages by the activity of the glaciers the Quarternary rocks have been supplemented with material poor in vanadium viz. limestone of the Cretacian. — The group comprises the uppermost and lowermost layers of the Danish Paleozoic shales.

Group 5 deals with Dictyonema shales (with maximum content of vanadium) and most of the Olenidian shales.

It is pointed out that Mn is preferably found in the rocks belonging to Group 1, which is quite natural in view of the Ca content of these rocks.

The rocks containing Cr are nearly identical with the rocks of Group 4. No explanation on this fact is available at present.

LITTERATUR

- BØGVAD, RICHARD: Medd. fra Dansk Geol. Foren., Bd. 10, H. 4, 1944.
- FÖRCHHAMMER, J. G.: D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Overs., 1864.
- HILLEBRAND, W. F.: The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, U. S. Geol. Survey, Bull. 700, 1919.
- JOST, KONRAD: Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine etc., Chemie der Erde, Bd. 7, p. 177, 1932.
- RØRDAM, K.: D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7. Rk., Naturv. og Mathem. Afd., XI, 5, 1914 (1915).
- SAHAMA, TH. G.: Bulletin de la Comm. Géol. de Finlande, No. 135, 1945.
- SANDELL, E. B.: Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Ed., Vol. 8, 1936.
- WESTERGÅRD, A. H. Nr. 1: Sveriges Geol. Unders., Ser. C, Nr. 459, 1944.
— Nr. 2: Sveriges Geol. Unders., Ser. C, Nr. 463, 1944.