Mineralogisk sammensætning af moler

Undersøgelse af lermineralindholdet i Fur Formationen, Jylland, Danmark

Gunver Krarup Pedersen, Stig A. Schack Pedersen, Holger B. Lindgreen, Jacob Steffensen og Christian Schack Pedersen



DANMARKS OG GRØNLANDS GEOLOGISKE UNDERSØGELSE MILJØMINISTERIET

Mineralogisk sammensætning af moler

Undersøgelse af lermineralindholdet i Fur Formationen, Jylland, Danmark

Gunver Krarup Pedersen, Stig A. Schack Pedersen, Holger B. Lindgreen, Jacob Steffensen og Christian Schack Pedersen



Indhold

Indledning	3
Problemstilling	4
Geologisk baggrund	6
Kornstørrelsesfordeling	9
Mineralogisk sammensætning af bulk-prøver	12
Lermineralogi	14
Kemisk analyse	15
Elektronmikroskopi	20
Diskussion	23
Planktoniske mikrofossiler (diatomeer, silicoflagellater m.v.)	23
Vulkansk aske	23
Detritale mineraler (lermineraler, kvarts og feldspat)	23
Diagenetiske mineraler (zeolitter, opal-CT, pyrit, jarosit m.v.)	24
Molerets indhold af Al ₂ O ₃	24
Konklusion	25
Referenceliste	26
Appendix A: Røntgendiffraktogrammer af moler med forhølet baggrund	
p.g.a. opal-A bulge	28
Appendix B: Røntgendiffraktogrammer af lermineral præparater	30

Indledning

Undersøgelser af molerets sammensætning er et projekt som har sit udgangspunkt i EU *INCO-Copernicus ERBIC15CT960712* projektet: **The usage of amorphous silica and hydrous aluminosilicates for the production of building materials with improved properties.** Projektets ene hovedformål var at klassificere diatomiter. I forbindelse med dette arbejde blev indsigten om lerede diatomiters, herunder også molerets, mineralogiske og geokemiske sammensætning væsentligt forøget (Pedersen, Lindgreen & Mammi 1997; Pedersen, Lindgreen & Pedersen 1998; Pedersen *et al.* 1999a og b; Pedersen 2000). Resultaterne fra EU-projektet var så lovende, at projektgruppen følte, at det var vigtigt at føre arbejdet videre, hvorfor S.A.S. Pedersen i efteråret 2002 anmodede DAMOLIN A/S, SKAMOL A/S og Viborg Amt om ekstern finansiel støtte til at fortsætte undersøgelserne af molerets mineralogiske sammensætning og variation. De tre eksterne partnere indvilligede i at støtte projektet med hver 9.500 kr. til dækning af geokemiske analyser i forbindelse med de videregående undersøgelser. Nærværende rapport præsenterer de foreløbige resultater af projektets undersøgelser.

Projektgruppen som i det forløbne år har deltaget i undersøgelserne består af rapportens forfattere, nemlig Gunver Krarup Pedersen*, Stig A. Schack Pedersen**, Holger B. Lindgreen**, Jacob Steffensen* og Christian Schack Pedersen***, som repræsenterer følgende institutioner: * Geological Institute, University of Copenhagen, Geocenter Copenhagen, Øster Voldgade 10, DK-1350 Copenhagen K, Denmark; ** Geological Survey of Denmark and Greenland, Geocenter Copenhagen, Øster Voldgade 10, DK-1350 Copenhagen K, Denmark og ***Institute of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark. Desuden har laborant Kirsten Fries (GEUS), bistået med de lermineralogiske præperationer, seniorrådgiver Jørgen Kystol har haft ansvaret for XRF analyserne (GEUS), seniorrådgiver Dirk Frei assisterede ved SEM-EDAX arbejdet (GEUS), laborant Kurt Nielsen og dr. Hans Jørgen Hansen assisterede ved SEMundersøgelsen på Geologisk Institut, KU, og endelig har seniorforsker Lotte Melchior Larsen deltaget i konstruktive diskussioner af delresultater opnået undervejs i projektet.

Problemstilling

Fur Formationen omfatter leret diatomit (moler) og vulkanske askelag, og kendes fortrinsvis fra Mors og Fur (Fig 1). I det følgende bruges 'moler' som litologisk betegnelse for leret diatomit. Arten og mængden af lermineraler i moler har været diskuteret, og fem prøver blev udvalgt til en indledende undersøgelse. Resultater af denne forelægges her.

Moler er et finkornet sediment opbygget af fire komponenter: diatoméskaller, vulkansk støv, sedimenter tilført fra land samt nydannede (diagenetiske) mineraler. Sedimentets sammensætning forventes at variere op gennem Fur Formationen, idet mængdeforholdet mellem de fire komponenter kan variere, ligesom de diagenetiske mineraler kan variere.



Figur 1. Beliggenhed af aktive molergrave på Fur og Mors, Nordjylland, Danmark. Molerets mineralogi GEUS 2003

Diatoméskaller er opbygget af biogen opal (opal-A) som er uden krystalstruktur, og som har sammensætningen SiO₂nH₂O. Vulkansk støv er fortrinsvis glas, som mangler krystalstruktur, og som varierer i kemisk sammensætning. Detritale mineraler (tilført fra land) er overvejende lermineraler og kvarts, men disse følges af små mængder af andre mineraler. Nydannede (diagenetiske) mineraler er fortrinsvis calcit, zeolitter, opal-CT, pyrit, gips og FeOOH-forbindelser.

Undersøgelsen af molerets sammensætning kan ikke gennemføres ved anvendelse af én metode. Eksempelvis vil en kornstørrelsesanalyse kunne bestemme mængden af partikler i lerfraktionen, men ikke hvorvidt partiklerne er lermineraler, fragmenter af diatomeskaller eller andet.

Røntgendiffraktometri (XRD) er en standardmetode ved undersøgelse af finkornede sedimenter. Metoden er kvalitativ og semikvantitativ, såfremt de analyserede mineraler er velkrystalliserede og forekommer i mængder over 5-10% (vægtprocent). Moleret har imidlertid to bestanddele (diatomeer og vulkansk glas), som ikke giver veldefinerede toppe, men en forhøjet baggrund i XRD-diffraktogrammer. De øvrige mineraler, bortset fra lermineralerne, forekommer i så små mængder, at de vanskeligt kan detekteres ved XRD i bulkprøver.

Ved undersøgelsens start var forventningen, at moleret i praksis kunne betragtes som et kemisk system med to komponenter (diatomeskaller og lermineraler). Hvis man kendte lermineralernes sammensætning og forudsatte at denne var konstant, og kendte bulkprøvens kemiske sammensætning, ville man kunne beregne lermineralmængden (Pedersen 1978).

Den foreliggende undersøgelse benytter røntgendiffraktometri (XRD), lermineralanalyse, kemisk analyse (røntgenfluorescens (XRF)) og elektronmikroskopi med grundstofidentifikation (SEM-EDAX). Denne sum af metoder er nødvendig, idet moleret **ikke** er et tokomponent system, men derimod har flere komponenter (diatomeer, lermineraler, andre detritale mineraler, vulkansk støv, samt diagenetiske mineraler) som indbyrdes kan variere uafhængigt af hinanden. Metoderne beskrives i det følgende sammen med undersøgelsens resultater.

Geologisk baggrund

Fur Formationen er ca. 60 m tyk, og består overvejende af moler mellemlejret af vulkanske askelag. Der er 179 nummererede askelag (Bøggild 1918, Gry 1940) med tykkelser fra 0.5-18 cm. De veldefinerede vulkanske askelag består af sand- og siltpartikler, som formentlig hurtigt er aflejret gennem vandsøjlen. Dette resulterer i en graderet lagdeling (asken aftager i kornstørrelse op gennem laget), og som følge af kornstørrelseskontrasten er askelagenes bund ofte mere veldefineret end deres top. Finere partikler, vulkansk støv, vil synke langsommere og kan derfor forventes at forekomme spredt i diatomitten. Askelagene varierer i kemisk sammensætning og afspejler forskellige udbrudssteder alle knyttet til åbningen af Nordatlanten i Palæogen (Bøggild 1918, Larsen et al. 2003). I samme periode dannedes tykke successioner af plateaubasalter i Østgrønland og på Færøerne, og vulkanske centre i Skotland og Irland. Periodens intense vulkanske aktivitet betyder, at man må forvente, at atmosfæren jævnligt har indeholdt vulkansk støv, og at disse partikler er sedimenteret langsomt, og næsten kontinuert, igennem hele det tidsrum, hvor Fur Formationen blev aflejret. Den vulkanske aske, som faldt på datidens landområder, forvitrede og omdannedes til lermineraler, som af floderne blev transporteret til det hav, hvori Fur Formationen blev aflejret.

Stratigrafi

Fur Formationen inddeles i Knudeklint Led og Silstrup Led (Pedersen & Surlyk 1983), eller i en række uformelle enheder (serier) af råstofmæssig betydning (Fig. 2). Alle de udtagne prøver repræsenterer lamineret eller svagt lamineret moler fra Knudeklint Led (Fig. 3 og 4). Prøverne er underkastet en række undersøgelser.

Stratigrafi	Askelag	Råstofenhed	Prøve	
Silstrup Led	Over +19	Askelagsserie		
	+1 til +19			
		Øvre Molerserie		
	-13 til +1		111	Få cm under +1, Mors
Knudeklint Led			ļ	
			125	Få cm under +1, Fur
	-19 til –13		119	1 m over –17, Fur
	ļ	Nedre Molerserie]	
			107	1 m over –17, Mors
	·····		115	3 m over –19, Fur
	Under -19	Skiferserie		
		Sorte Molerserie		

Figur 2. Oversigt over de undersøgte prøvers stratigrafiske placering.



Figur 3. Scanning elektron mikroskop foto af moler fra den nederste, sorte del af Knudeklint Led. Øverste billede er et snit parallelt med lagdelingen, mens fotoet nederst er et snit vinkelret på lagdelingen hvilket viser den skive formede diatome <u>Coscinodiscus</u> henholdsvis fra oven og fra siden. Mineralet i den centrale nederste del af øvre billede er sandsynligvis en zeolit.



Figur 4. Mikrostrukturen af lamineret til svagt lamineret leret diatiomit i den nedre del af Fur Formationen er vist med et billede parallelt med lagdelingen (øverst) og et billede vinkelret på lagdelingen (nederst). Bemærk at de store Coscinodiscus skeletter følger laminationen, mens mindre diatomeer og fragmenter er mere tilfældigt organiseret formodentligvis p.g.a. bioturbation.

Kornstørrelsesfordeling

Moler består af partikler fra ca. 200 μ m til <0.2 μ m, og der er foretaget en separation af sedimentet i fire kornstørrelsesklasser:

- fraktionen >20 μm,
- fraktionen 2-20 μm,
- fraktionen <2 μm, lermineraler (isolatet), samt
- fraktionen <2 μm, lerfraktionen uden lermineraler (residualet).

Disse fraktioner, undtagen isolatet, er undersøgt i elektronmikroskop. Billederne viser, at alle indeholder diatomeskaller, hele eller fragmenterede og få detritale kvartskorn (Figs 5–8), mens vulkansk aske og diagenetiske mineraler (pyrit) kun optræder i så små mængder, at det kun udgør mindre end 1% af fraktionerne. Grænsen mellem silt- og lerfraktionen sættes ved 4 μ m (Udden Wentworth) eller ved 2 μ m (ældre dansk kornstørrelsesskala). I denne undersøgelse sættes overgrænsen for lerfraktionen ved 2 μ m.



Figur 5. Kornstrukturen af residualet fra lerfraktionen. Til venstre i billedet ses et detritalt kvartskorn, mens de øvrige partikler er fragmenter af diatomeer.

De diatomeer, som karakteriserer Fur Formationen, har størrelser fra ca. 20 μ m til ca. 200 μ m, og håndstykker af moler indeholder ikke synlige mængder af vulkansk aske i sandfraktionen (200-60 μ m). Forventningen var, at fraktionen > 20 μ m næsten udelukkende består af diatomeskaller. Elektronmikroskopbilleder viser imidlertid, at en stor del af partiklerne i siltfraktionen er aggregater (Fig. 6). Disse består af diatomeer samt partikler med et ret højt indhold af Al₂O₃ (formentlig lermineraler), som i nogle tilfælde er kittet sammen af jernforbindelser. Tabel 1 viser, at sand og grovkornet silt udgør mindre end 15 % af moleret. Tabellens tal er for høje, selv hvis adskillelsen af sedimentet i enkelte partikler var lykkedes fuldstændigt, idet separationsmetoden kan efterlade fine partikler i den grove fraktion. Dette problem er ikke unikt for moleret, men kan få et større omfang her, fordi næsten alle partikler i moleret ligger langt fra en ideel kugleform.



Figur 6. Aggregaterne som karakteriserer grovsilt fraktionen > 20 µm.



Figur 7. Kornene i siltfraktionen (2-20 μ m) består af talrige små, ofte kugleformede diatomeskaller og fragmenter af de større diatomeer (sammenlign med Fig. 3 og 4).

Den fine del af siltfraktionen (2-20 µm) domineres af fragmenter af diatomeskaller (Fig. 7), og kunne forventes at have et vist indhold af fine vulkanske askepartikler. Tabel 1 viser, at den fine siltfraktion udgør 40-70 % af moleret. Elektronmikroskopbilleder viser, at fraktionen domineres af diatomeer, hele og fragmenter, aggregater og enkelte detritale korn, især kvarts (Fig. 8). Der er observeret korn som utvetydigt kan bestemmes som vulkansk glas, men disse skønnes at udgøre omkring 1% af fraktionen.



Figur 8. Kvartskorn i den fine siltfraktion 2-20 µm omgivet af diatomefragmenter. På kvartskornet ses et finkonet beslag af ferridihydroxider (rust).

Lerfraktionen (partikler <2 µm) domineres af lermineraler og mikroskopiske fragmenter af diatomeer, og har kun et meget lille indhold af andre detritale mineraler. På grund af denne blanding, vil man ikke kunne bestemme lermineralmængden ud fra en simpel kornstørrelsesanalyse. Ved gentagne gange at resuspendere lermineralerne og frasuge dem i en centrifuge er det lykkedes at isolere lermineralerne. De betegnes i det følgende isolatet, mens den resterende del af partiklerne i lerfraktionen betegnes residualet. Tabel 1 viser, at lermineraler udgør mindre end halvdelen af lerfraktionen. Elektronmikroskopbilleder af residualet (Fig. 9) viser næsten udelukkende diatomefragmenter.



Figur 9. Diatomefragmenter som karakteriserer residualet af lerfraktionen.

Mineralogisk sammensætning af bulk-prøver

En delprøve udtages, tørres og knuses, hvorefter partiklerne, som er tilfældigt orienteret, analyseres (XRD) (Fig. 2). Diffraktogrammerne viser tilstedeværelsen af lermineraler, kvarts, feldspat, pyrit, gips, opal-CT og opal-A. Dybere niveauer i lagserien, end de undersøgte, karakteriseres af forekomst af zeolitmineralet heulandit-clinoptilolit. Lermineraler, kvarts og feldspat er detritale mineraler, der tolkes som transporteret af floder eller vind fra omgivende landområder til det hav, hvori moleret aflejredes. Kvarts og feldspat forekommer som fine siltpartikler, som kan transporteres over lange afstande. Feldspatindholdet er i flere prøver så lille, at det ikke ses i diffraktogrammerne.





Pyrit, opal-CT og zeolitter tolkes som mineraler dannet under og efter aflejringen af moleret, hvorimod gips og FeOOH-forbindelser er resultat af forvitring i Kvartærtiden og nyere tid.

Opal-A fremtræder som en 'bule' på diffraktogrammet, kaldet 'the opal bulge'. Arealet af denne bule er bestemt som vist på Fig. 11. Ved kalibrering mod en standard af ren opal-A fås et mål for den enkelte prøves indhold af opal-A (Tabel 2) (Bish & Post 1989, Pedersen et al. 1999). Metodemæssigt er det et problem, såfremt vulkansk glas bidrager til bulen, idet metoden da vil overestimere opal-A. Dette er formentlig kun et problem såfremt prøven indeholder betydelige mængder vulkansk glas. Arealet af 'the opal bulge' indicerer, at prøverne typisk indeholder 60-80% opal-A (Tabel 2).

Prøve	> 20 µm		2-20 μm		< 2 µm, Resi- dual		< 2 µm, Isolat		Total- vægt	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	
111	16.88	15.4	62.38	56.8	21.57	19.6	9.09	8.3	109.92	
125	21.62	17.6	70.40	57.3	22.45	18.3	8.38	6.8	122.85	
119	10.47	8.8	78.23	41.4	17.00	14.3	13.19	11.1	118.89	
107	12.66	12.0	67.98	64.5	14.78	14.0	9.93	9.4	105.35	
115	23.62	26.7	62.89	71.0	1.92	2.2	0.12	0.1	88.55	

Tabel 1.	Kornstørrelsesfordeling. Fordeling i fire kornstørrelsesklasser (vægtprocent).
Disse korr	nstørrelsesklasser er analyseret med XRF.

Prøve	Opal-A*	Opal- A**	Kvarts	Opal- CT	Pyrit	Jarosit	Lermineraler	Andet
	%	%						
111	71	77	++	?	-	.#X	++	-
125	69	76	+	?	-	+++	+	+++
119	71	59	++	?	-	+	+++	-
107	66	71		?	-	-	++	-
115	73	72	++	?	+	-	+++	

Tabel 2. Bestemmelse af sammensætningen af fem bulk-prøver fra Knudeklint Led.

* fra Pedersen et al. (1999); ** nyberegnet (Steffensen 14.10.2002)

Prøve	Isolat	Isolat
	g	%
111	9.09	8.3
125	8.38	6.8
119	13.19	11.1
107	9.93	9.4
115	0.12	0.1

Tabel 3.	Mængde og sammensætning af lerfraktion (isolat, lermineraler) fra fem prøver
	fra Knudeklint Led.

Prøve	Residual	Residual	Heulandit- clinoptilolit	Kvarts	Pyrit	Andet
	g	%	**			
111	21.57	19.6	+++	+++	+	?
125	22.45	18,3		5		
119	17.00	14.3		6 1844 		
107	14.78	14.0				
115	1.92	2.2				

Tabel 4. Tabel 4: Mængde og sammensætning af lerfraktion (residual) fra Knudeklint Led.** Identificeret november 2003 i prøve 113, men findes tilsvarende i prøve 114 og 111.



Figur 11. Bestemmelse af opal-A (samt vulkansk glas) ved beregning af "the opal bulge". Den viste prøve indeholder kvarts, gips, jarosit og pyrit, som fratrækkes før beregningen af opal-indholdet. Diagrammet er fra molerundersøgelse i Ejerslev (Pedersen et al. 2002).

Lermineralogi

En prøve på ca. 100 g er tørret og knust, og partikler <20 μ m er separeret fra i en separationsflaske. Efterfølgende er partikler < 2 μ m frasepareret i centrifuge. Denne prøve af lerfraktionen er gentagne gange resuspenderet og centrifugeret, således at lermineralerne er isoleret. Denne delprøve kaldes 'isolatet', mens den resterende del af lerfraktionen kaldes 'residualet' (Tabel 3, Tabel 4).

Lermineralerne er endvidere analyseret ved den metode, som er standard ved GEUS (Pedersen et al. 1999a og 2002). Med denne opdeles en prøve i fem delprøver (Mg-mættet, Mg-mættet glycerolbehandlet, K-mættet lufttørret, K-mættet opvarmet til 300° og K-mættet opvarmet til 500°). Sammenligning af røntgendiffraktogrammer af delprøverne tillader en identifikation af lermineralerne (Appendix B). Moleret ses at være domineret af smectit, som kendes ved at 14Å-toppen i Mg-præparatet ekspanderer til 17Å i glycerol-præparatet og reduceres til 10Å i K300°-præparatet (Appendix B). Smectitten er veksellejret med illit. Der kan endvidere påvises små mængder af glimmer og kaolinit.

Kemisk analyse

Den kemiske sammensætning af de fem prøver er bestemt ved røntgenfluorescens (XRF). Sammensætningen er bestemt for følgende forskellige fraktioner:

- bulk-prøven,
- finlerfraktionen <0,2 μm
- isolatet (lermineraler),
- residualet (lerfraktion uden lermineraler),
- fraktionen 2-20 μm, samt
- fraktionen >20 μm.

Analyserne er vist i tabel 5–9 og er angivet i vægtprocent. Det fremgår heraf, at prøverne har et glødetab på gennemsnitlig 12%, formentlig især fra opal-A og lermineraler, samt at Na₂O værdierne kun er retvisende for bulk-prøverne. Dette skyldes, at der anvendes NaCl til at fælde partiklerne fra suspension, og den anvendte NaCl udvaskes ikke fuldstændigt. De fire fraktioner (isolat, residual, 2–20> μ m, >20 μ m) udgør tilsammen bulk-prøven. Da fraktionerne udgør forskellige mængder af bulk-prøven kan denne ikke forventes at være et gennemsnit.

Sample 115	·Bulk	<0.2 µm	Isolat	Residual	2-20 µm	>20 µm
SiO ₂	62.180	55.231		69.110	63.008	66.929
TiO ₂	1.270	1.713		1.380	1.481	1.526
Al ₂ O ₃	14.099	17.084		10.334	13.919	13.657
Fe ₂ O ₃	6.388	8.489		5.735	5.502	1.857
FeO	-	-		n.d.	n.d.	2.990
MnO	0.059	0.032		0.007	0.021	0.020
MgO	1.319	1.424		1.008	1.327	1.307
CaO	0.177	0.096		0.206	0.163	0.293
Na₂O	0.450	3.310		0.960	2.570	1.270
K₂O	1.236	0.714		0.965	1.227	1.731
P ₂ O ₅	0.145	0.187		0.169	0.172	0.151
Volatiler	11.240	10.550		7.220	8.520	6.503
Sum	98.743	98.830		97.094	97.910	98.234

Tabel 5. Kemisk sammensætning af de forskellige fraktioner fra prøve 115. Isolatet består af lermineraler, residualet af andre partikler i lerfraktionen. I denne prøve er mængden af isolat så lille, at der ikke var nok til en kemisk analyse.

Sample 107	Bulk	<0.2 µm	Isolat	Residual	2-20 μm	>20 μm
SiO ₂	73.460	52.144	57.498	78.445	70.557	70.277
TiO ₂	0.658	0.878	0.738	0.580	0.738	0.912
Al ₂ O ₃	9.570	15.994	11.645	7.995	9.779	11.334
Fe ₂ O ₃	3.283	5.572	4.127	1.337	3.510	3.595
FeO	-	_	0.270	0.820	n.d.	0.780
MnO	0.013	0.019	0.000	0.000	0.000	0.003
MgO	1.401	2.514	1.813	0.791	1.280	1.460
CaO	0.416	0.205	0.121	0.189	0.193	0.289
Na₂O	0.280	8.100	8.830	1.070	3.150	1.310
K ₂ O	1.610	2.212	1.792	·1.153	1.572	1.824
P_2O_5	0.113	0.060	0.124	0.059	0.081	0.098
Volatiler	6.990	10.420	12.150	4.871	7.450	5.967
Sum	97.794	98.118	99.108	97.310	98.310	97.849

 Tabel 6.
 Kemisk sammensætning af de forskellige fraktioner fra prøve 107.

Sample	Bulk	<0.2 µm	lsolat	Residual	2-20 μm	>20 µm
119						
SiO ₂	69.756	55.508	60.234	75.482	71.190	68.929
TiO ₂	0.788	1.097	0.950	0.809	0.773	0.926
Al ₂ O ₃	9.808	16.285	13.455	8.109	9.261	10.629
Fe ₂ O ₃	5.818	7.095	5.912	2.648	3.462	5.373
FeO	-	-	0.230	0.500	0.510	0.580
MnO	0.019	0.030	0.009	0.000	0.000	0.011
MgO	1.516	2.753	2.210	0.934	1.354	1.623
CaO	0.425	0.177	0.070	0.115	0.170	0.263
Na ₂ O	0.260	5.570	4.480	0.960	2.060	0.980
K ₂ O	1.873	2.187	1.788	1.428	1.526	1.797
P ₂ O ₅	0.109	0.047	0.180	0.075	0.105	0.129
Volatiler	8.190	7.740	9.336	5.206	7.017	6.125
Sum	98.562	98.489	98.854	96.266	97.428	97.365

 Tabel 7.
 Kemisk sammensætning af forskellige fraktioner fra prøve 119.

Sample 125	Bulk	<0.2 μm	lsolat	Residual	2-20 μm	>20 µm
SiO ₂	62.466	64.872	56.797	76.638	71.662	66.385
TiO ₂	0.885	1.047	1.617	0.829	1.009	1.339
Al ₂ O ₃	4.371	7.822	9.845	4.916	5.527	6.154
Fe ₂ O ₃	11.786	8.566	9.244	5.444	6.662	13.343
FeO	-	_	0.240	0.210	0.220	n.d.
MnO	0.011	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000
MgO	0.649	1.082	1.493	0.435	0.678	0.763
CaO	0.723	0.210	0.186	0.230	0.335	0.444
Na ₂ O	0.830	3.200	6.500	1.070	2.670	1.020
K ₂ O	1.551	1.414	1.538	0.663	0.956	0.900
P ₂ O ₅	0.193	0.131	0.194	0.103	0.123	0.254
Volatiler	14.530	10.710	11.807	5.343	8.014	7.030
Sum	97.995	99.064	99.461	95.881	97.856	97.632

 Tabel 8.
 Kemisk sammensætning af forskellige fraktioner fra prøve 125.

Sample 111	Bulk	<0.2 µm	Isolat	Residual	2-20 µm	>20 μm
SiO ₂	77.627	72.300	61.811	80.361	71.534	69.570
TiO ₂	0.412	0.809	0.996	0.575	0.806	0.968
Al ₂ O ₃	6.826	9.743	10.470	6.468	8.253	10.116
Fe ₂ O ₃	3.011	4.269	7.072	2.295	4.130	6.225
FeO	-	-	0.240	0.230	0.250	0.240
MnO	0.006	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000
MgO	1.140	1.456	1.607	0.684	1.149	1.462
CaO	0.760	0.295	0.230	0.250	0.450	0.549
Na₂O	0.210	2.140	5.500	1.310	2.500	1.290
K ₂ O	1.151	1.233	1.322	0.874	1.331	1.536
P ₂ O ₅	0.090	0.099	0.271	0.067	0.123	0.190
Volatiler	7.040	7.100	10.417	4.866	7.468	6.537
Sum	98.273	99.451	99.936	97.980	97.994	98.683

 Tabel 9.
 Kemisk sammensætning af forskellige fraktioner fra prøve 111.

Servina Service	107	119	125	111
SiO ₂	57.498	60.234	56.797	61.811
TiO ₂	0.738	0.950	1.617	0.996
Al ₂ O ₃	11.645	13.455	9.845	10.470
Fe ₂ O ₃	4.127	5.912	9.244	7.072
FeO	0.270	0.230	0.240	0.240
MnO	0.000	0.009	0.000	0.000
MgO	1.813	2.210	1.493	1.607
CaO	0.121	0.070	0.186	0.230
Na ₂ O	8.830	4.480	6.500	5.500
K ₂ O	1.792	1.788	1.538	1.322
P ₂ O ₅	0.124	0.180	0.194	0.271
Volatiler	12.150	9.336	11.807	10.417
Sum	99.108	98.854	99.461	99.936

Tabel 10. Kemisk sammensætning af lermineraler (isolatet) fra fire prøver, hvor mængden af isolat var tilstrækkelig. Analyserne findes tillige i tabellerne 5-9. Sammenligning mellem lermineralernes kemiske sammensætning viser, at disse ikke har en konstant sammensætning.

107	119	125	111
73.595	70.832	69.987	73.568
0.945	1.117	1.993	1.185
14.905	15.822	12.131	12.461
5.282	6.952	11.391	8.417
0.346	0.270	0.296	0.286
0.000	0.011	0.000	0.000
2.321	2.599	1.840	1.913
0.155	0.082	0.229	0.274
			
2.294	2.103	1.895	1.573
0.159	0.212	0.239	0.323
_			
100.002	100.000	100.000	100.000
	107 73.595 0.945 14.905 5.282 0.346 0.000 2.321 0.155 2.294 0.159 100.002	107 119 73.595 70.832 0.945 1.117 14.905 15.822 5.282 6.952 0.346 0.270 0.000 0.011 2.321 2.599 0.155 0.082 — — 2.294 2.103 0.159 0.212 — — 100.002 100.000	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

Tabel 11.	Kemisk sammensætning af lermineraler (isolatet) fra fire prøver, rekalkuleret på
Na ₂ O og v	olatilfri basis (sml. Tabel 10). Den målte mængde Na ₂ O er misvisende, da Na ₂ O
delvis er til	lsat.

De kemiske analyser af lermineralerne (isolatet) er sammenstillet i Tabel 10. Det ses heraf, at lermineralernes sammensætning varierer, samt at det gennemsnitlige indhold af Al₂O₃ er 11% (vægt%). Prøve 125 afviger fra de tre øvrige ved et højere indhold af TiO₂ og Fe₂O₃. Variationen i lermineralernes sammensætning kunne reflektere at de er dannet ved forvitring af vulkansk aske, som har varieret i sammensætning. Larsen et al. (2003) dokumenterer stor variation i den kemiske sammensætning af askelagene specielt i Knudeklint Led. De kemiske analyser af isolatet er beregnet uden medtagelse af Na₂O og volatiler i Tabel 11. Heraf skal ikke konkluderes, at lermineralerne er uden Na₂O, men at analysen viser mere Na2O end det, som forekommer i lermineralerne. Tabel 12 angiver beregningen af smectits sammensætning foretaget ud fra isolatet. På grund af utilstrækkelige mængder materiale af prøve 115 er det kun de fire øvrige prøver som indgår i Tabel 12.

Prøve	Si	AI(6)	Fe	Mg	Ca	Na	к	silica
107	4,003337	1,386943	0,336644	0,273076	0,013055	1,73003	0,231046	20%
111	3,999102	1,225936	0,537039	0,237923	0,024526	1,059416	0,167487	23%
119	4,004048	1,330078	0,389553	0,276321	0,006277	0,728513	0,191271	14%
125	4,003223	1,10401	0,680989	0,211778	0,018996	1,199196	0,186669	17%

Tabel 12. Beregning af smectits sammensætning baseret på XRF analysen af isolatet af <2 μm fraktionen fra de enkelte prøver.

De rekalkulerede analyser peger på følgende formel for smectitten:

 $X_{0,1}K_{0,2}(Mg_{0,3}Fe_{0,3-0,7}AI_{1,1-1,4})Si_4O_{10}(OH)_2$

hvor X er adsorberede ioner.



Figur 12. Meget skrøbelige detaljer i diatomeskallernes struktur er bevaret i moleret, hvilket viser at den diagenetiske omdannelse har været minimal.

Elektronmikroskopi

Prøverne er undersøgt i scanning-elektronmikroskop (SEM) ved GEUS og ved KU. Optagelserne dokumenterer for det første, at meget skrøbelige detaljer er velbevaret i diatomeskallerne (Fig. 12). Den gode bevaringstilstand viser, at der kun er sket mindre diagenetiske omdannelser siden aflejringen. Dette er i overensstemmelse med, at opal-CT (omdannelsesform af opal-A) kun er påvist i enkelte diffraktogrammer (Pedersen et al. 1998 og 2002). Den gode bevaring af diatomeerne tolkes som indikation på, at porevandet i moleret var mættet med silicium, hvilket formentlig også årsagen til, at det vulkanske glas er rimeligt velbevaret. SEM-undersøgelsen af forskellige fraktioner viser, at store diatomeskaller kan indeholde mindre partikler (Fig. 13), hvilket kvantitativt kunne have nogen betydning.



Figur 13. Diatomeskaller og aggregater i prøve 115, fraktionen > 20 μ m. I midten af billedet ses en diatomeskal fyldt med mindre partikler, hvilket viser, at kornstørrelsesseparationen ikke er helt effektiv.

Scanningelektron-mikroskopet ved GEUS er udstyret med en analyse-enhed (EDAX), som kan identificere grundstoffer i præparaterne. Analysen kan fokuseres i et punkt ('spot'), med en diameter på ca. 5 µm, eller kan integreres over et areal ('full frame'). Analysen er ikke så nøjagtig som XRF-analyserne, men muliggør en identifikation af mineralerne i en prøve. Indholdet af Al₂O₃ i udsnit af prøverne er dokumenteret ('full frame' analyse), og disse viser, at Al₂O₃ systematisk er mindst i residualet og størst i aggregaterne (fraktionen >20 µm) (Tabel 13). Denne observation anses for pålidelig, idet den støttes af XRF-analyserne (Tabel 5-8).

Analyser af diatomeskaller er også forsøgt i SEM-EDAX, og målinger af 96, 97.5 og 98.5% SiO₂ indicerer, at den biogene opal ikke er 'forurenet' af aluminium (Fig. 14). Elektronmikroskoperingen har vist, at for partikler i lerfraktionen er der sket en effektiv adskillelse af lermineraler (isolat) fra diatomefragmenter (residual). Derimod kendetegnes siltfraktionen, som volumenmæssigt er dominerende, af aggregater, hvori diatomeer indgår) sammen med en eller flere komponenter med højt indhold af Al₂O₃ (lermineraler og/eller vulkansk støv).

	115	107	119	125	111
Grov silt, >20μm	18	11	10	7	9
(aggregater)					
Fin silt, 2-20µm	14	9	7.5	5	7
(diatomeer, aggregater, minera- ler)					
Residual, <2μm (diatomefragmenter)	9	7.5	8	4.5	5.5

Tabel 13. Indhold af Al_2O_3 målt på karakteristiske udsnit af prøverne i elektronmikroskop. De tre fraktioner domineres visuelt af forskellige typer partikler. Hvert tal er et gennemsnit af tre målinger. Måleusikkerheden er betydelig, men det er afgørende, at tallene viser samme trend som XRF-analyserne (tabel 5-8).Det ses, at residualet har det laveste indhold af Al_2O_3 , hvilket afspejler en effektiv isolering af lermineralerne (isolatet).





Figur 14. Opalanalyse (EDAX) af skaloverflade på diatome.

Diskussion

Kvalitativ og kvantitativ bestemmelse lermineralerne i moler var undersøgelsens oprindelige formål. Det byggede på den antagelse, at kun diatomeer og lermineraler er kvantitativt betydningsfulde for molerets sammensætning. Derfor ville bestemmelse af lermineralernes art og kemiske sammensætning muliggøre en beregning af mængdeforholdet mellem lermineraler og opal-A. Som undersøgelsen er skredet frem har især kvantificeringen vist sig at være vanskelig. I det følgende diskuteres de foreløbige resultater omkring sammensætning og mængde af molerets bestanddele:

Planktoniske mikrofossiler (diatomeer, silicoflagellater m.v.)

Diatomeerne er den dominerende sedimentdannende komponent, og udgør 60-80% af moleret (Tabel 2). Diatomeskaller og –fragmenter dominerer i såvel siltfraktionen som residualet. De består af opal-A, som kun i ringe omfang er diagenetisk omdannet, hverken opløst eller genudfældet som opal-CT eller zeolitter. En undersøgelse af recente diatomeer i en fjord i Skotland påviser, at mængden af opløst Al i fjordvandet falder i forbindelse med den årlige opblomstring af diatomeer (Hall et al. 1999). Aluminium vides dog at være giftigt for diatomeer (Exley et al. 1993), således at sammenhængen mellem aluminium koncentration og diatomeopblomstring næppe er simpel. Det kunne være interessant i en fremtidig undersøgelse, at analysere den biogene opal i moleret. Det er på nuværende tidspunkt ikke påvist, at aluminium er adsorberet til diatomeskallerne, som derfor kemisk opfattes som SiO₂'nH₂O.

Vulkansk aske

I nogle af prøverne er fundet et lille antal partikler af vulkansk glas i siltfraktionen. Elektronmikroskopets analyseenhed viser partikler med op til 14% Fe₂O₃, som er i overensstemmelse med analyser af veldefinerede sandede askelag (Larsen et al. 2003). Et askekorn med tydelige hulrum efter blærer (Fig. 15) har højt indehold af TiO₂ (SEM-EDAX analyse). I askelagene er TiO₂ indholdet 3–4% (Larsen et al. 2003). Disse askepartikler er ikke tilstede i tilstrækkelig store mængder til at påvises kemisk i større prøvemængder. Tilstedeværelsen af vulkansk støv (aske i lerfraktionen) er ikke påvist på nuværende tidspunkt.

Detritale mineraler (lermineraler, kvarts og feldspat)

Lermineralerne er langt den vigtigste gruppe af detritale mineraler. Lermineralerne er opkoncentreret i isolatet, som udgør ca. 10% af moleret. Det anses for sandsynligt, at en vis mængde lermineraler stadig findes i siltfraktionen indeholdt i aggregater. Isolatet består af smectit, som er identificeret med XRD. Smectitten er veksellejret med illit. Herudover kan prøverne indeholde kaolinit og glimmer, som er phyllosilikater ligesom lermineralerne.

Smectittens kemiske sammensætning er bestemt (Tabel 11), og den ses at variere fra prøve til prøve. De kemiske analyser tyder dog på, at mineralets formel kan være

Kvarts er det hyppigst forekommende af de øvrige detritale mineraler, og forekommer i tilstrækkelig mængde til at ses i XRD. Feldspat er påvist i visse prøver. Begge mineraler er identificeret i elektronmikroskopet. Samtlige data tyder på, at disse mineraler udgør < 3% af moleret.

Diagenetiske mineraler (zeolitter, opal-CT, pyrit, jarosit m.v.)

Disse mineraler er ikke jævnt fordelt i Fur Formationen. Zeolitter er især hyppige i den nederste del af formationen, hvor heulandit-clinoptilolit er påvist (Prøve 113, 114 (Pedersen et a. 1998)). Opal-CT er identificeret i små mængder i prøve 115. Pyrit findes i det sorte moler, men er oxideret og opløst i meget af det lyse moler. Små kugler (framboedre) af pyritkrystaller er dog bevaret i cemenstenskonkretioner og den chertificerede nedre del af Fur Formationen, især i lamineret moler. Jarosit og gips er to forvitringsprodukter af pyrit og findes jævnligt i Fur Formationen. Endvidere forekommer nogle FeOOH-forbindelser, som ikke er bestemt.

Molerets indhold af Al₂O₃

En væsentlig del af diskussionen fokuserer på molerets indhold af Al_2O_3 . Dette skyldes, at aluminium er en væsentlig kemisk bestanddel, som næsten udelukkende indgår i de sedimentdannende partikler, i modsætning til eksempelvis jern, som kan indgå i flere typer af forbindelser.

Den kemiske analyse af bulkprøverne viser Al_2O_3 indhold på 10-15% (Tabel 5–9). Teoretisk kan dette aluminium sidde i lermineraler, feldspat, zeolitter, vulkansk aske og vulkansk støv. Feldspatter og zeolitter udgør meget små andele af de undersøgte prøver, og indeholder ikke særlig meget aluminium, hvorfor de betragtes som ubetydelige kilder til det samlede aluminium regnskab. Identificerbare korn af vulkansk aske er få, og derfor også uden betydning for det samlede regnskab.

lsolatet, som udgør ca. 10% af moleret, består af lermineralet smectit veksellejret med illit. Isolatet indeholder 11% AI_2O_3 . Dermed svarer isolatet til ca. 10% af bulkprøvens aluminium indhold. Resten af molerets AI_2O_3 kan derefter have op til tre kilder:

- Lermineraler, som er tilbageholdt i siltfraktionen, blandt andet i aggregater.
- Vulkansk støv, hvor partiklerne ikke kan identificeres i SEM.
- Diatomeer med adsorberede Al-forbindelser.

Lermineraler er i et vist omfang tilbageholdt i siltfraktionen, hvilket ses af mængden af aggregater, som repræsenterer moler, der ikke er splittet i enkeltpartikler. Store aggregater er lette at se i elektronmikroskopet, men små aggregater, med størrelser omkring 5 μ m, er svære at iagttage og kvantificere. Smectittens sammensætning indikerer at ikke al aluminium e bulk-prøverne er bundet i lermineraler.

Vulkansk støv kan, ligesom lermineraler, indgå i aggregater i siltfraktionen, og kan forekomme som enkeltpartikler i residualet, hvor de ikke visuelt kan skelnes blandt fragmenterne af diatomeskaller. Vulkansk støv er dog næppe en væsentlig kilde til molerets samlede Al_2O_3 indhold, idet der ville være ledsagende høje værdier for grundstoffer som jern og titanium.

Diatomeerne er endnu ikke analyseret, og det kan derfor ikke afvises, at aluminium i et vist omfang kunne være bundet til diatomeskaller. Selv et lille aluminium indhold ville være kvantitativt betydeligt, idet diatomeerne er molerets vigtigste bestanddel. Denne mulighed vil forhåbentlig kunne testes, hvis rene diatomeskaller kan opkoncentreres.

Konklusion

Undersøgelsen af molerets sammensætning har vist, at det består af partikler med fire principielt forskellige oprindelser, samt at en kvantitativ bestemmelse er væsentlig sværere end en kvalitativ.

Planktoniske mikrofossiler (diatomeer og silicoflagellater). Diatomeerne er den dominerende sedimentdannende komponent. Diatomeskaller og –fragmenter optræder i alle kornstørrelsesfraktioner. De består af opal-A, som kun i ringe omfang er diagenetisk omdannet. Den kemiske sammensætning af diatomeerne opfattes foreløbig som SiO₂.nH₂O.

Vulkansk aske. I nogle prøver er der fundet få partikler af vulkansk aske i siltfraktionen. Vulkansk støv kunne være til stede, men er endnu ikke påvist.

Detritale mineraler (lermineraler, kvarts og feldspat). Lermineralerne er langt den vigtigste gruppe af detritale mineraler. Isolatet udgør ca. 9% af prøverne, og består af smectit veksellejret med illit. Herudover kan prøverne indeholde kaolinit og glimmer. Smectittens kemiske sammensætning er undersøgt, og den varierer fra prøve til prøve. Mineralets formel er bestemt til $X_{0,1}K_{0,2}(Mg_{0,3}Fe_{0,3-0,7}AI_{1,1-1,4})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$. Kvarts er det hyppigst forekommende af de øvrige detritale mineraler, og forekommer i tilstrækkelig mængde til at ses i XRD og SEM. Feldspat er fundet i mindre mængder.

Diagenetiske mineraler (zeolitter, opal-CT, pyrit, gips, jarosit, FeOOH-forbindelser). Disse mineraler er ikke jævnt fordelt i Fur Formationen. Zeolitter er især hyppige i den nederste del af formationen, hvor heulandit-clinoptilolit er påvist. Opal-CT udgør en væsentlig del af "Skiferserien" (chertified beds) i den nedre del af Fur Formationen, men er i øvrigt kun identificeret i små mængder i den resterende del af formationen. Pyrit og jarosit kan forekomme, ligesom nogle prøver indeholder ikke-bestemte FeOOH-forbindelser.



Figur 15. Et enkelt korn af vulkansk glas er identificeret i prøve 125, >20 µm fraktionen.

Referenceliste

- Bish, D.L. & Post, J.E. (eds.) 1989: Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, 20, 369 p.
- Bøggild, O.B. 1918: Den vulkanske Aske i Moleret. Danmarks geologiske Undersøgelse, Series 2, No. 33, 84 p.
- Exley, C., Toller, A., Gray, G., Roberts, S. & Birchall, J.D. 1993: Silicon, aluminium and the biological availability of phosphorus in algae. Proceedings of the Royal Society of London, Series B, Biological Sciences 253, 93-99.
- Gry, H. 1940: De istektoniske Forhold i Moleret. Meddelelser fra dansk geologisk Foreinig, 9, 586–627.
- Hall, I.R., Hydes, D.J., Statham. P.J. & Overnell, J. 1999: Seasonal variations in the cycling of aluminium, cadmium and manganese in a Scottish sea loch: biogeochemical processes involving suspended particles. Continental Shelf Research 19, 1783-1808.
- Johansson, S. (1997) A formula for the average clay mineral in Moler and a consequent method for the calculation of the clay content from the chemical analyses. Unpublished report to Skamol a/s, 3 pp (Pers. comm. October 28th 1997).
- Kystol, J. & Larsen, L.M. 1999: Analytical procedures in the Rock Geochemical Laboratory of the Geological Survey of Denmark and Greenland. Geology of Greenland Survey Bulletin 184, 59-62.
- Larsen, L.M., Fitton, J.G. & Pedersen, A.K. 2003: Paleogene volcanic ash layers in the Danish Basin: compositions and source areas in the North Atlantic Igneous Province. Lithos 71, 47-80.
- Pedersen, G.K. 1978: Molerets Sedimentologi. Unpublished thesis, University of Copenhagen, 156 pp.
- Pedersen, G.K. & Surlyk, F. 1983: The Fur Formation, a late Paleocene ash-bearing diatomite from northern Denmark. Bulletin of the geological Society of Denmark 32, 43-65.
- Pedersen, S.A.S. 2000b: The usage of amorphous silica and hydrous aluminosilicates for production of construction materials with improved mechanical properties. Final report of activities for Partner 5: GEUS in INCO-Copernicus project No ERBIC15 CT96 0712. GEUS rapport 2000/18, 9 pp.
- Pedersen, S.A.S., Lindgreen, H.B. & Mammi, Z.-A. 1997: Mineralogical composition of impure diatomites. INCO-Copernicus project No ERBIC15 CT96 0712. GEUS rapport 1998/23, 31 pp.
- Pedersen, S.A.S.. Lindgreen, H.B. & Pedersen, G.K. 1998: Amorphous silica and hydrous aluminosilicates for production of construction materials. 1st year progress report. INCO-Copernicus project No ERBIC15 CT96 0712. GEUS rapport 1998/23, 47 pp.

- Pedersen, S.A.S., Lindgreen, H.B., Fries, K. & Steffensen, J. 1999a: Clay mineralogy of diatomites. INCO-Copernicus project No ERBIC15 CT96 0712. GEUS rapport 1999/7, 87 pp.
- Pedersen, S.A.S., Fries, K., Lindgreen, H.B. & Pedersen, G.K. & Steffensen, J. 1999b: Amorphous silica and hydrous aluminosilicates for production of construction materials. 2nd year progress report. INCO-Copernicus project No ERBIC15 CT96 0712. GEUS rapport 1999/8, 40 pp.
- Pedersen, S.A.S., Lindgreen, H., Pedersen, G.K. 1998: Amorphous silica and hydrous aluminosilicates for production of construction materials. INCO-Copernicus project No. ERBIC15CT96 0712. Geological Survey of Denmark and Greenland, Rapport 1998/3, 47 p.
- Pedersen, S.A.S., Fries, K., Lindgreen, H.B. & Møller, L.L. 2002: Råstofkortlæningsboring i den nordlige del af matr. nr. 12a, Ejerslev, Mors. GEUS rapport 2002/20, 21 pp.
- Steffensen, J., Pedersen, S.A.S., Stamatakis, M., Pedersen, G.K., Fries, K. & Lindgreen,
 H. 2000: Investigation of calcareous diatomites in Samos, Greece. Geological Survey of Denmark and Greenland Rapport 2000/17, 56 p.

Appendix A: Røntgendiffraktogrammer af moler med forhøjet baggrund p.g.a. opal-A bulge



Prøve 115, nedre molerserie Fur



Prøve 107, nedre molerserie omkring -17 på Mors.



Prøve 119, nedre molerserie omkring askelag -17 på Fur.



Prøve 125, øvre molerserie omkring +1 på Fur



Prøve 111, øvre molerserie omkring +1 på Mors.



Prøve 119, nedre molerserie omkring askelag -17 på Fur.



Prøve 125, øvre molerserie omkring +1 på Fur



Prøve 111, øvre molerserie omkring +1 på Mors.

Appendix B: Røntgendiffraktogrammer af lermineralpræparater



XRD-diagrammer fra lermineralanalysen af prøve 115.



XRD-diagrammer fra lermineralanalyse af prøve 107.



3500











XRD-diagrammer fra lermineralanalyse af prøve 125.



