

**NATUURLIJK VOORKOMEN, MOBILITEIT
EN INDUSTRIEEL GEBRUIK VAN "EXOTEN"
VOORKOMEND IN DE NEDERLANDSE BODEM
(Br, I, Ba, Sb, V, Sn, Co, Mo, Se)**

Een onderzoek in opdracht van:

Service Centrum Grond
De Haag 15
3993 AV HOUTEN

Uitgevoerd door:

Geochem Research BV
Maliestraat 21
3581 SK UTRECHT

Auteurs:

Prof.dr. R.D. Schuiling
Drs. R.J. van Enk
Drs. H.L.T. Bergsma

Datum:

9 december 2003



INHOUD

<u>1 INLEIDING</u>	1
<u>1.1 Geologische en milieukundig achtergrond</u>	1
<u>1.2 Het voorkomen van de “exoten”</u>	2
<u>1.2.1 Algemeen</u>	2
<u>1.2.2 Indeling en doelstelling van de gegevens</u>	3
<u>2 BROOM (Br)</u>	4
<u>2.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	4
<u>2.2 Mobiliteit</u>	5
<u>2.3 Productie en industriële toepassingen</u>	6
<u>3 JODIUM (I)</u>	7
<u>3.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	7
<u>3.2 Mobiliteit</u>	8
<u>3.3 Productie en industriële toepassingen</u>	9
<u>4 BARIUM (Ba)</u>	10
<u>4.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	10
<u>4.2 Mobiliteit</u>	11
<u>4.3 Productie en industriële toepassingen</u>	12
<u>5 ANTIMOON (Sb)</u>	13
<u>5.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	13
<u>5.2 Mobiliteit</u>	14
<u>5.3 Productie en industriële toepassingen</u>	15
<u>6 VANADIUM (V)</u>	16
<u>6.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	16
<u>6.2 Mobiliteit</u>	17
<u>6.3 Productie en industriële toepassingen</u>	17
<u>7 TIN (Sn)</u>	19
<u>7.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	19
<u>7.2 Mobiliteit</u>	20
<u>7.3 Productie en industriële toepassingen</u>	20
<u>8 KOBALT (Co)</u>	22
<u>8.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	22
<u>8.2 Mobiliteit</u>	23
<u>8.3 Productie en industriële toepassingen</u>	24
<u>9 MOLYBDEEN (Mo)</u>	25
<u>9.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	25
<u>9.2 Mobiliteit</u>	26
<u>9.3 Productie en industriële toepassingen</u>	26
<u>10 SELENIUM (Se)</u>	28
<u>10.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten</u>	28
<u>10.2 Mobiliteit</u>	29
<u>10.3 Productie en industriële toepassingen</u>	30
<u>11 OVERZICHT VAN BODEMGEHALTEN</u>	31

12 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	32
12.1 Conclusies	32
12.2 Aanbevelingen	32
GERAADPLEEGDE BRONNEN.....	33
VERKLARENDE WOORDENLIJST.....	34

1. INLEIDING

Door het Service Centrum Grond is aan Geochem gevraagd relevante gegevens te verzamelen met betrekking tot het voorkomen, de mobiliteit en de industriële toepassing van een aantal elementen waarvoor de normering in het kader van de milieuwetgeving niet eenduidig is, de zogenaamde exoten.

De volgende “exoten” staan ter discussie: broom, jodium, barium, antimoon, vanadium, tin, kobalt, molybdeen en seleen. Geochemisch gezien betreft het hier zeer uiteenlopende elementen, en hun gedrag in grond en reststoffen is dan ook zeer divers.

In dit rapport wordt het voorkomen en gedrag van de exoten systematisch behandeld.

Alvorens hiertoe over te gaan worden echter enige begrippen beschreven die belangrijk zijn om het gedrag van elementen in (min of meer) natuurlijke omgevingen te beoordelen. Ook wordt enige achtergrondinformatie gegeven over de geologische opbouw en ontstaanswijze van Nederland, omdat dit consequenties heeft voor de geochemie van de Nederlandse bodem. Daarna komen achtereenvolgens het voorkomen per element aan bod, de gesteenten, mineralen en bodems waarin ze zich concentreren, en het industriële gebruik van deze elementen. Dit laatste gegeven kan een aanwijzing vormen waar, en in welke vorm deze elementen gevonden kunnen worden, als ze van antropogene oorsprong zijn.

1.1 Geologische en milieukundige achtergrond

De bodems (grond) bestaat meestal uit een aantal verschillende chemische stoffen.

Natuurlijk voorkomende anorganische kristallijne stoffen noemen we mineralen, en “grond” bestaat uit een mengsel van verschillende mineralen en variabele hoeveelheden organische stof. Ieder mineraal heeft zijn eigen chemische samenstelling en eigenschappen, waaronder oplosbaarheid. Het chemische gedrag van een bodem wordt dus mede bepaald door de optelsom van de eigenschappen van de individuele mineralen.

De mineraalsamenstelling van een bodem wordt op haar beurt weer in hoge mate bepaald door de aard van de uitgangsgesteentes en de geologische ontstaansgeschiedenis van de bodem.

Het grootste deel van Nederland bestaat uit afbraakmateriaal van de Alpen, de Duitse Middengebergtes en de Ardennen. Dit materiaal is met de grote rivieren (vnl. Rijn en Maas) naar Nederland getransporteerd. Lokaal vinden we nog wat bijmenging van Scandinavische oorsprong, hierheen getransporteerd met het landijs gedurende de ijstijden. Vaste gesteentes vinden we slechts sporadisch aan het oppervlak.

In de oorsprongsgebieden worden vaste gesteentes eerst door een combinatie van fysische en chemische processen afgebroken en omgezet. Dit proces noemen we verwerking.

Makkelijk oplosbare (sporen-)elementen gaan daarbij in oplossing en worden met het rivierwater naar zee getransporteerd. De minder goed oplosbare mineraalkorrels worden zwevend in het water of rollend langs de rivierbodem getransporteerd. Dit vaste materiaal bevat dus minder relatief makkelijk oplosbare elementen dan zijn moedergesteente.

De afzettingomstandigheden in de Nederlandse delta zorgen er voor dat de vaste deeltjes vaak naar korrelgrootte gescheiden worden, waardoor zich uit snelstromend water zand- en grindlagen vormen, en bij rustiger omstandigheden leem en klei. Die laatste vormen vruchtbare gronden, waarop landbouw tot bloei kwam. De zandige, arme gronden werden door de landbouw gemeden, en hier vinden we de meeste “natuurgebieden”. De bodems van deze natuurgebieden zijn dus dubbel verarmd ten opzichte van normale bodems, eenmaal door het verwerkingsproces in de brongebieden, en een tweede maal door de scheiding op korrelgrootte, waardoor zandgronden vaak voor 80% of meer uit onoplosbare kwartskorrels bestaan.



Omdat bodems uit Nederlandse natuurgebieden extreem verarmd zijn ten opzichte van de meeste bodems, maken we dus een ernstige methodologische fout als we deze gebruiken als uitgangspunt voor normering.

Het ligt veel meer voor de hand om bij onze normering uit te gaan van gemiddelde bodemsamenstellingen in de wereld, en daarbij nadrukkelijk de natuurlijke variatie in samenstelling te betrekken. Het is ook niet waarschijnlijk dat Europese regelgeving op dit gebied gebaseerd zal worden op de Nederlandse bodemsamenstelling.

Naast de aard van de uitgangsgesteentes wordt de samenstelling van een bodem ook bepaald door het klimaat, de vegetatie en de rijkheid van de bodem, die gerelateerd is aan de mate en duur van de uitloging. Slechts bij hoge uitzondering is geconstateerd dat zich op bodems van extreme samenstelling gezondheidsproblemen voordoen voor mens en vee. Deze problemen kunnen zowel veroorzaakt worden door deficiënties van bepaalde sporenelementen (dus een tekort) als door te hoge gehalten. De volgende algemene uitspraak lijkt juist:

*Het leven heeft zich tijdens zijn ontwikkeling aangepast aan de **range** van concentraties zoals die in de natuur worden aangetroffen; het is onjuist, en zelfs gevaarlijk om te streven naar zo laag mogelijke gehalten van allerlei sporenelementen in ons milieu, en dus ook in onze bodems.*

De elementsamenstelling van bodems en daarmee vergelijkbare vaste stoffen is minder relevant voor de beoordeling van potentiële gezondheidsrisico's. Niet zozeer wat **in** de bodem zit is belangrijk, maar wat er **uit** kan komen, en dan in grondwater en/of gewas terecht komt. De geochemie van barium kan als voorbeeld dienen.

Barium is een vrij veel voorkomend sporenelement, waarvan de concentratie in gesteentes kan variëren van enkele tientallen tot enkele duizenden mg/kg droge stof. Het bariumgehalte van de meeste bodems in de wereld wordt opgegeven als 100-3000 mg/kg, vergelijkbaar met de gehalten in hun uitgangsgesteentes. Slechts een zeer klein deel hiervan is extraheerbaar. In gesteentes, en in de daaruit ontstane bodems, komt barium vooral voor als barietkorrels (het zeer slecht oplosbare BaSO_4) of ingebouwd in silicaten als vervanging van kalium. Bariumgehalten van bodems en vergelijkbare stoffen vormen geen probleem voor de volksgezondheid; alleen als blijkt dat barium uit bepaalde materialen wel uitloopt kan er mogelijk sprake zijn van een probleem. Uitloogbaar barium is waarschijnlijk van antropogene oorsprong, want de natuur zorgt bijna altijd zelf voor zeer effectieve immobilisatie. Het stellen van een norm voor het maximaal toelaatbare gehalte van barium in bodems heeft dus weinig zin zonder daarbij normen voor de uitloogbaarheid te stellen.

1.2 Het voorkomen van de “exoten”.

1.2.1 Algemeen.

De meeste mineralen kunnen een variabele chemische samenstelling hebben, omdat op de plaatsen van het kristalrooster sommige elementen elkaar kunnen vervangen. Twee elementen kunnen elkaar in een kristalrooster vervangen als hun ionen vergelijkbare afmetingen (“ionstraal”) en lading hebben. Dit wordt isomorfe substitutie genoemd, omdat de vervanging optreedt, terwijl het kristalrooster gelijk blijft. De mate van vervanging is afhankelijk van de grootte van de verschillen in ionstraal van het element en zijn vervanger. Twee elementen met vergelijkbare ionstraal maar met verschillende lading kunnen elkaar ook vervangen, als er een compenserende vervanging elders plaats vindt. Als voorbeeld weer barium. Het tweewaardige ion Ba^{2+} kan het eenwaardige ion K^+ vervangen in veldspaten, als tegelijk een vierwaardig Si^{4+} vervangen wordt door een driewaardig Al^{3+} om de lading te compenseren. Daarom kan kaliveldspaat (KSi_3AlO_8) een complete mengreeks

vormen met bariumveldspaat ($\text{BaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$). Omdat in de natuur kalium veel meer voorkomt dan barium, zullen de meeste veldspaten kaliumrijk en bariumarm zijn.

Dit brengt ons tot de volgende indeling van manieren waarop een element voor kan komen in een bodem:

- Het element vormt een eigen mineraal, waarvan het dus een hoofdbestanddeel is. (voorbeeld Ba in BaSO_4)
- Het element is door isomorfe vervanging ingebouwd in een mineraal van een ander element. (voorbeeld Ba in $\text{K}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$)
- Het element is geadsorbeerd aan mineralen of organisch materiaal. Vooral kleimineralen en Fe/Mn hydroxide coatings op andere mineralen spelen een belangrijke rol bij deze adsorptie. (voorbeeld As in Fe-hydroxides)
- Het element komt in niet gebonden vorm voor in oplossing in het poriënwater. (voorbeeld Br^- in poriënwater).

Alleen in het laatste geval zal de mobiliteit van het element groot zijn.

1.2.2 Indeling en doelstelling van de gegevens

In het volgende deel van het rapport wordt per element een beschrijving gegeven eigenschappen en gedrag van de exoten. Hierbij komen de volgende onderwerpen aan de orde:

- Eigenschappen: In het kort worden de elementaire eigenschappen van de betreffende stof gegeven
- Voorkomen in de primaire omgeving: De mogelijke verschijningsvormen van het element in de primaire geologische omgeving worden behandeld. Met de primaire omgeving wordt het geconsolideerde en onverweerde gesteente bedoeld in het achterland van de Nederlandse rivieren en in Scandinavië. Dus de gesteenten die de oorsprong vormen van de alluviale en glaciële afzettingen in Nederland.
- Voorkomen in de secundaire omgeving: De secundaire omgeving betreft de ongeconsolideerde sedimenten zoals die in Nederland worden aangetroffen en de daarop rustende bodems.
- Achtergrondgehalten: Achtergrondgehalten voor het element worden gegeven voor een aantal natuurlijke media: de primaire en de secundaire geologische omgeving en zoet oppervlaktewater. Deze gehalten hebben zoveel mogelijk betrekking op het geologische achterland van Nederland.
- Mobiliteit: Oplosbare en minder oplosbare bindingsvormen worden besproken.
- Productie en industriële toepassingen: De industriële toepassing van het element en de daarmee gepaard gaande hoeveelheden geven een indruk van mogelijke antropogene bronnen.

De in dit rapport gegeven achtergrondgehalten van de exoten in verschillende media betreffen voornamelijk ranges en gemiddelde van gesteentes, mineralen en bodems uit het Europese achterland van Nederland en, waar relevant uit de rest van de wereld. Deze getallen geven een goede indruk van mogelijk normale, natuurlijke gehalten. Dit betekent echter niet dat ze zonder meer op alle bodems en ongeconsolideerde sedimenten van Nederland toegepast kunnen worden! Vanzelfsprekend is een nuancering naar bodemtype en mineraalinhoud in vele gevallen nodig.

NB1: De gepresenteerde analysegegevens vertegenwoordigen zo veel mogelijk totaalgehalten en zijn uitgedrukt op basis van droge stof.

NB2. Ter verduidelijking van de gebruikte geologische termen is aan het eind van het rapport een verklarende woordenlijst opgenomen.

2. BROOM (Br)

2.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Broom heeft atoomnummer 35, een atoomgewicht van 79.9 en behoort tot de halogenen. Bij kamertemperatuur heeft broom een soortelijk gewicht van 3.12 gr/cm^3 . Elementair broom is een agressieve rokende donkerrode vloeistof met een smeltemperatuur van -7.2°C en een kooktemperatuur van 58.8°C . De sterke geur van de vloeistof is al waarneembaar bij 1 volume ppm.

Voorkomen in de primaire omgeving

Broom komt in de primaire omgeving het meest voor in zoutafzettingen (evaporieten) als vervanger van chloor in het kristalrooster. In Tabel 1 zijn de belangrijkste zoutvormende mineralen gegeven met hun gewichtspercentage broom. Haliet of keukenzout is het zout dat het eerste uitkristalliseert bij verdamping van zeewater. Het bevat relatief weinig broom. Aan het einde van de indamping, wanneer mineralen als bischofiet en tachyhydriet neerslaan, is er relatief veel broom in de zoutoplossing over en neemt de inbouw hiervan in het kristalrooster toe. Al deze mineralen komen voor in de zoutlagen in de diepe ondergrond van Nederland.

Minerale zoutafzettingen	Chem. formule	wt% broom
Haliet (keukenzout)	NaCl	0.005 to 0.040
Sylviet	KCl	0.117 to 0.300
Carnalliet	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.155 to 0.0334
Bischofiet	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.467
Tachyhydriet	$\text{Mg}_2\text{CaCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.438

Tabel 1: Zoutmineralen met broompercentages.

In vaste gesteenten anders dan evaporieten komt broom sporadisch en voornamelijk diffuus voor. Broommineralen zijn van ondergeschikt belang. Exotische mineralen als bromargyriet $\text{Ag}(\text{Br},\text{Cl})$ komen voor in geoxideerde delen van zilverafzettingen. Kuzminiet $\text{Hg}_2(\text{Br},\text{Cl})_2$ en andere kwikhoudende broomhoudende mineralen worden onder andere gevonden in de kwikmijnen in Tuva, Siberië. Deze mineralen zijn echter niet relevant voor de Nederlandse bodem en ondergrond.

Behalve in vaste gesteenten komt broom in de diepe ondergrond ook voor in pekellagen in samenhang met olie- en gasvoorkomens en in sedimenten.

Voorkomen in de secundaire omgeving

In de secundaire omgeving wordt broom vooral aangetroffen in zeewater (gemiddeld gehalte van 0.065 gr/l) en in natuurlijke pek. Zo bevat de Dode Zee in Israël 4-6 g/l broom. Broom wordt opgenomen in zeewier en plankton. Ook in bodems is er een sterke relatie tussen organisch materiaal en de gehalten aan broom en jodium.

Achtergrondgehalten

In gemiddelde stollingsgesteentes is het normale gehalte aan broom ongeveer 1 ppm. Sedimentaire gesteenten bevatten meer broom, variërend van $<1 \text{ ppm}$ in zandsteen tot ca 60 ppm in schalies. In de regel neemt het broomgehalte toe met het kleigehalte van het gesteente vooral als hiermee ook het koolstofgehalte toeneemt.

In gesteentevormende mineralen varieert het broomgehalte van $<0.2 \text{ ppm}$ in kwarts tot ca.6 in biotiet.

De Br-gehalten in bodems kunnen variëren tussen de 0.6-500 ppm. Meer details worden gegeven in onderstaande Tabel. Rivierwater bevat daarentegen aanzienlijk minder namelijk 28 tot 49 ppb.

Gesteente/Mineraal	Locatie	Gehalte Br (ppm)	Opmerkingen
Gesteentevormende mineralen			
Kwarts	Duitsland, Eertsgebergte	≤ 1	
Veldspaat	idem	≤ 1	
Biotiet	idem	5.9	
Biotiet	Duitsland, Odenwald	4.3	
Hoornblende	idem	4.2	
Hoornblende	Duitsland, Siebengebirge	2.8	
Gesteenten			
Graniet	Frankrijk, Vogezen	5.01?	
Graniet	Duitsland, Harz	1.2	
Graniet	Duitsland, Odenwald	2.0	
Graniet	Duitsland	≤ 1.0	composiet van 14 monsters
Graniet	U.S.A.	0.13-0.84	4 monsters
Basalt	U.S.A.	0.031-0.260	7 monsters
Basalt	Duitsland, Göttingen	4.8	gemiddelde van 2 monsters
Zandsteen	Rusland	1.3-16.1	medianen van 4 datasets
Grauwacke	Duitsland	3.4-12	medianen van 2 datasets
Schaliës	Groot-Brittannië	8-14	mediaan van 16 = 11 ppm
Kalksteen	Duitsland	3.9-11.3	6 monsters
Sedimenten (ongeconsolideerd)			
Lacustrien	Zweden	6.7-18	
Kwartair	Zweden	76	gemiddelde van 2
Bodems			
Podzol	Polen	7.9-8.2	
Gley	Groot-Brittannië	34	mediaan
Variabel	Groot-Brittannië	10-515	mediaan = 50
Variabel	Noorwegen, Noord	16-100	mediaan = 45
Variabel	Noorwegen, Oost	5-14	mediaan = 7

Tabel 2: Achtergrondgehalten van broom in gesteenten, mineralen en bodems (op basis van droge stof).

Bij deze gegevens dient opgemerkt te worden dat de hogere waarden voornamelijk in het bovenste gedeelte van de bodem voorkomen en beïnvloed kunnen zijn door broomrijke neerslag in de buurt van zee of als gevolg van uitlaatgassen. Ook sommige kaliumkunstmeststoffen bevatten verhoogde broomgehalten.

2.2 Mobiliteit

De voornaamste anorganische broomverbindingen zijn onder te verdelen in bromiden (Br⁻) en bromaten (BrO₃⁻). Met uitzondering van zilver-, lood- en kwikbromide zijn deze zouten goed oplosbaar. Elementair broom is zeer vluchtig.

Als gevolg hiervan komt broom vooral in de waterige fase maar ook in de dampfase voor en is dus zeer mobiel. Zeewater bevat gemiddeld 65 ppm Br. Neerslag in de buurt van zee kan dus een belangrijke bron van verhoogde broomgehalten in de bodem zijn. In de regel spoelen deze 'ingewaaide' bromiumzouten snel door naar de ondergrond, maar een gedeelte wordt vastgelegd door planten. Broom is namelijk, net als jodium, een biofiel element en

wordt sterk geconcentreerd in organisch materiaal. Ook zal een gedeelte adsorberen aan kleimineralen.

Zoute kwel is een andere mogelijke bron van verhoogde broomgehalten in de bodem en ondergrond. Deze kwel treedt voornamelijk op in de buurt van zee. Het is echter ook niet uitgesloten dat kwel van diepe grondwaterstromen elders wordt beïnvloed door de aanwezigheid van Pleistocene mariene lagen.

2.3 Productie en industriële toepassingen

Broom wordt voornamelijk gewonnen uit brines (geconcentreerde zoutoplossingen) en zeewater door uitstomen of uitblazen. Beide processen omvatten vier essentiële stappen:

- 1) behandeling met chloor om bromide tot broom te oxideren,
- 2) het onttrekken van de broomdamp aan de oplossing,
- 3) condensatie van de damp, of reactie tot een zout of zuur,
- 4) zuivering van de verkregen broom.

Broom reageert prompt met vele andere chemicaliën. Het meeste elementaire broom wordt dan ook in geïntegreerde fabrieken direct in broomverbindingen omgezet en in de handel gebracht.

De totale wereldproductie van broom in 2002 bedroeg 550 000 ton met als voornaamste producenten de Verenigde Staten, Israël, China, Groot-Brittannië, en Japan.

De belangrijkste toepassingen van broom en broomverbindingen zijn:

- in brandvertragers,
- in pesticiden en houtconserveringsmiddelen,
- in desinfectanten en waterbehandeling,
- als methylbromide in bodembehandeling,
- als calcium-, natrium-, en zinkbromide in de olieindustrie als well-fluids vanwege hun hoge soortelijk gewicht,
- fotografische chemicaliën,
- als additief voor rubber.

Het gebruik van methylbromide neemt snel af als gevolg van het feit dat deze verbinding de ozonlaag afbreekt

3. JODIUM (I)

3.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Jodium heeft atoomnummer 53, een atoomgewicht van 126.9 en behoort tot de halogenen. Bij kamertemperatuur is het een vaste stof met een soortelijk gewicht van 4.9 gr/cm^3 . Elementair jodium heeft een blauwzwart tot donkerpaars uiterlijk en een scherpe geur. Het is slecht oplosbaar in water en sublimeert gemakkelijk. Het smeltpunt ligt bij 114°C en het kookpunt bij 184°C . De isotopen jodium 129 en 131 zijn ook producten van de splijting van uranium. Evenals broom is jodium is een biofiel element, d.w.z. het associeert zich bij voorkeur met organische stoffen.

Jodium bestaat elementair, interhalogeen (met bijvoorbeeld broom of fluor), binair (met een kation), complex (met verschillende kationen), oxyiodiden (als ClO_4), jodaten IO_3 , en perjodaten IO_4 .

Voorkomen in de primaire omgeving

Jodium vormt zelden eigen mineralen, het meest voorkomend zijn iodargyriet Agl , miersiet (Ag,CuI) en marshiet (CuI). Deze mineralen komen hoofdzakelijk voor in vererzingsen. In Chili komt jodium voor in evaporitische nitraatafzettingen (ook wel caliche genoemd) in de Atacama woestijn. Caliche bevat 6-9% natriumnitrat, 12-15% natriumsulfaat en 350-600 ppm jodium en wordt gemijnd als kunstmest. Kleine vergelijkbare afzettingen komen voor in Bolivia, Peru, Noord Afrika, Egypte, Rusland, Kazakstan en India.

Binnen de gesteentevormende mineralen is geen duidelijke voorkeur te zien voor de inbouw van jodium. De ionstraal van jodium is te groot om OH en F groepen te kunnen vervangen. Er wordt daarom gesuggereerd dat jodium hoofdzakelijk aanwezig is in vloeistofinsluitels in mineralen.

Bij de sedimentaire gesteenten bevatten de gesteenten met een kleiachtige samenstelling doorgaans meer jodium; dit geldt ook voor gesteenten met een hoger organisch stofgehalte.

Voorkomen in de secundaire omgeving

Er is weinig informatie over het gedrag van jodium bij verwerking. Gesteenten verliezen hun jodium gemakkelijk en het element vormt goed oplosbare verbindingen. Rivieren uit stroomgebieden met mariene sedimenten in de ondergrond hebben doorgaans een hoger jodiumgehalte dan andere rivieren. Bodems bevatten vaak meer jodium dan het gesteente waar ze uit gevormd zijn, mogelijk als gevolg van aanrijking uit neerslag en plantenresten. Er is, evenals bij broom, een sterke positieve correlatie tussen humusgehalte en jodium. Ook kleien en siltrijke grond worden geacht jodium goed vast te houden, met name het kleimineraal illiet zorgt hiervoor.

Uit bovenstaande gegevens kan worden afgeleid dat jodium in de secundaire omgeving zoals bodems en ongeconsolideerde sedimenten voornamelijk diffuus voorkomt:

- 1) geadsorbeerd aan kleimineralen
- 2) als insluitels in mineralen als kwarts en veldspaat.

Achtergrondgehalten

In de gemiddelde stollingsgesteenten komt 0.08-0.15 ppb I voor. De Dode Zee bevat 42 ppm jodium zout, brines in Japan en Amerika bevatten 9 tot 1200 mg/l I. Zeewater bevat 0.06-50 ppb I, rivierwater 2-18 ppb. Voor bodems variëren de gehalten tussen 2-13 ppm met een uitschieter van 18 ppm in een bodem bij de Noorse kust. In kleien en schalies komt 0.2-17 ppm I voor, in kalkstenen 0.5-8 ppm. Uitschieters tot 23 en 29 ppm zijn mogelijk. Grassen en groenten bevatten 3-10 ppm I in de droge stof.



Gesteente/Mineraal	Locatie	Gehalte I (ppb)	Opmerkingen
Gesteentevormende mineralen			
Biotiet	Noorwegen	0.50	*
Muscoviet	Noorwegen	0.69	*
Hornblende	Noorwegen	0.16	*
Albiet	Noorwegen	0.15	*
Kwarts	Noorwegen	0.33	*
Ilmeniet	Noorwegen	0.77	*
Gesteenten			
Graniet	Noorwegen	0.2	
Basalt	USA	0.16	
Basalt	Duitsland	0.31	
Zandsteen	Zwitserland	0.51	twee samples
Grauwacke	Eiffel, Dld	0.084	
Schalie	Hunsrück, Dld	0.2-2.2	
Kalksteen	Zwitserland	0.25-0.75	
Marmar		0.07-0.55	
Sedimenten (ongeconsolideerd)			
Lacustrien	Kazakhstan	6.1	
Grijze klei	Baltische zee	0.10	ppm
Bodems			
Veen	Rusland	6.7	
Podzol	Rusland	2.5	
Klei	Moldavië	3.0	
Kustbodem	Noorwegen	18	
Binnenlandbodem	Noorwegen	7.3	
Zandbodem	Moldavië	0.85	
* Deze getallen zijn mogelijk afkomstig uit pegmatieten en daardoor misschien wat rijker dan normaal			

Tabel 3: Achtergrondgehalten van jodium in mineralen, gesteenten en bodems (op basis van droge stof).

3.2 Mobiliteit

Jodium komt hoofdzakelijk als jodide en jodaat voor, beide zeer mobiel in opgeloste vorm en als aerosol. Jodium is ook als gas zeer mobiel. Jodium wordt sterk door organisch materiaal en kleien gebonden. Zure media in de bodem zorgen voor een goede uitloging van jodium, een kalkhorizon vormt daarentegen een barrière bij jodiummigratie. Voor jodium geldt een negatieve correlatie tussen jodiumgehalte in de bodem en afstand tot de kust.

Jodium gehalten in de lucht worden bepaald door vier factoren: afgifte van zeewater, door vulkanische gassen, degradatie van planten en het verbranden van fossiele brandstoffen. De invloed van de zee is ook hier afstand gebonden, bij de Baltische zee bij voorbeeld is het jodiumgehalte in de lucht 3 kilometer landinwaarts al met 65 tot 80% afgenomen.

Er is een sterke ruimtelijke correlatie tussen de jodiumgehalten van regenwater en van rivierwater, zodat aangenomen wordt dat de belangrijkste input in de rivieren atmosferisch is. Een berekening van de input van jodium uit thermale bronnen, atmosferische neerslag en droge depositie in het stroomgebied van een Japanse rivier laat zien dat de hoeveelheid in rivierwater afgevoerd jodium lager lag dan de totale input. Er wordt aangenomen dat de opname door planten hier voor verantwoordelijk is.

In zeewater is het jodaation de stabiele vorm van jodium, maar ook iodide komt relatief veel voor, vooral aan het oppervlak. Deze iodide is het resultaat van biologische reductie en vormt op zichzelf weer een belangrijke jodiumbron voor het mariene leven. Door verdamping

ontsnapt op deze manier veel jodium naar de atmosfeer. In oceanische en mariene afzettingen is het jodiumgehalte hoger dan in lacustriene en fluviatiele sedimentaire gesteenten. Ook hier geldt een sterke relatie tussen organische stofgehalte en jodium. Uit boringen blijkt dat beide met de diepte afnemen en dat de jodium ontsnapt. Dit geldt ook voor meerbodems.

3.3 Productie en industriële toepassingen

De belangrijkste voorraden jodium liggen besloten in brines geassocieerd met olie en gasvelden en in jodiumhoudende nitraatmineralen in Chili. Dit zijn dan ook de voornaamste productiebronnen van jodium. In vroeger tijden werd jodium ook gewonnen uit de as van bruine algen en andere jodiumrijke zeeplanten.

De totale wereldproductie van jodium werd in 2002 geschat op 19 600 ton met als voornaamste producenten Chili, Japan en de Verenigde Staten.

Het geproduceerde jodium wordt als volgt toegepast:

<u>Toepassing</u>	<u>Percentage</u>
röntgen contrast media	23 %
iodoforen en biocides	17 %
chemicaliën	17 %
organische compounds	12 %
farmaceutica	8 %
menselijke voedingsproducten	8 %
nylonproductie	6 %
dierlijke voeding	5 %
herbiciden	4 %

De categorie chemicaliën is moeilijk nader te preciseren als gevolg van het groot aantal tussenverbindingen dat wordt geproduceerd voor de uiteindelijke toepassing. Hierbij valt o.a. te denken aan katalysatoren, fotochemicaliën, inkt en laboratorium reagentia.

De industriële vraag naar jodium neemt nog steeds toe. Het gebruik van jodium als voedingssupplement in b.v. zout verkleint de kans op kropziekte. Aanbevolen dagelijkse hoeveelheden variëren van 16 mg voor zuigelingen tot 130 mg voor volwassenen.

Recentelijk nam het gebruik van jodium in West Europa abnormaal toe als gevolg van het uitbreken van mond-en klauwzeer.

4. BARIUM (Ba)

4.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Barium heeft atoomnummer 56, een atoomgewicht van 137.3 en behoort tot de aardalkalimetalen. Barium is afgeleid van het Griekse woord voor zwaar. Gedegen barium is een geelzilver metaal met een soortelijk gewicht van 3.51 gr/cm³ en oxideert zeer gemakkelijk. Het komt niet in metallische vorm voor. In chemisch gedrag lijkt barium zeer veel op calcium en het wordt daarom ook vaak in calciumhoudende mineralen ingebouwd. Het smeltpunt van barium ligt bij 725°C en het kookpunt bij 1640°C.

Voorkomen in de primaire omgeving

In de aardkorst concentreert barium zich in de intermediaire en zure (siliciumrijke) magmatische gesteenten in gehalten tussen de 400 en 1220 ppm. Barium komt zowel in aparte mineralen als gedissemineerd voor in de primaire omgeving.

De belangrijkste bariummineralen zijn bariet BaSO₄, en in mindere mate witheriet BaCO₃ en sanborniet BaSi₂O₅. Bariet is een veelvoorkomend gangmineraal dat meestal wordt gevonden samen met hydrothermale metaalafzettingen. Ook kan het voorkomen in kalken of bovenop verweerde kalken. In Europa komt het onder andere voor in Engeland, Saksen, Bohemen en Roemenië. Witheriet is een relatief zeldzaam mineraal dat voorkomt in galeniet (PbS) aders. In Europa komt het voor in Hexham Northumberland en Alston Moore in Cumberland in Engeland en bij Leogang in Salzburg. Sanborniet komt voor langs de randen van granietintrusies samen met witheriet.

Vanwege de grote ionstraal van barium kan het kalium vervangen in alkali veldspaten en ijzermica's. Op het totale voorkomen van barium in de aardkorst is kaliveldspaat de belangrijkste barium drager met gehalten tot ca. 2% (20 000 ppm) barium. Ook kan het calcium vervangen in plagioklaas, pyroxeen en amfibool. Van de niet silicaten zijn calciet en apatiet de belangrijkste bariumhoudende mineralen.

Voorkomen in de secundaire omgeving

Bij verwerking raken kaliveldspaat en mica's hun barium relatief snel kwijt. Na uitloging wordt het barium vastgelegd in kleimineralen, organische stof en sulfaten. Ook fosfaten en hydroxiden, en vooral Mn(OH)₂, leggen barium goed vast.

Het voornaamste bariummineraal, bariet, is stabiel en wordt als zodanig meegenomen in het mechanische verweringsproces. Vanwege het hoge soortelijk gewicht van bariet concentreert het mineraal zich in de relatief grove sedimenten.

In de secundaire omgeving komt barium dus vooral voor:

- diffuus in kleimineralen als verweringsproduct van veldspaten en mica's,
- diffuus in onverweerde veldspaten,
- als het afzonderlijke mineraal bariet.

Achtergrondgehalten

In stollingsgesteenten kunnen gehalten voorkomen van 0.3 tot 54000 ppm in respectievelijk duniet en carbonatiet. Deze gesteenten zijn voor de Nederlandse geologische omgeving echter van ondergeschikt belang. Voor de meer gangbare granieten en gabbro's liggen de gehalten gemiddeld rond de 246 en 732 ppm. Voor de uitvloeiinggesteenten ligt dit voor basalt en andesiet bij 246 en 703 ppm. Voor zandstenen en grauwackes (kleirijke zandsteen) is het wereldgemiddelde 316 ppm en voor schalies is dit 546 ppm.

Het bariumgehalte van 504 monsters van ongeconsolideerde sedimenten uit de ondergrond van Noord Brabant varieert van 18 tot 551 ppm. De diepte van deze monsters ligt tussen 0 en 25 m-mv.



Over de wereld komt in de ongeconsolideerde bodem tussen de 19 en 2368 ppm barium voor, gemiddelde waarden liggen tussen de 84 en 838. Schoon Noord Europees oppervlaktewater bevat tussen de 48 en 121 ppb barium met een log gemiddelde van 76 ppb. Bij Noord Amerikaanse rivieren en meren die voor drinkwaterwinning worden gebruikt ligt het gehalte tussen de 3.1-340 ppb. Carbonaat- en chloridehoudende bronnen bevatten gemiddeld respectievelijk 1757 en 1340 ppb Ba, met uitschieters naar 22900 en 9500 ppb. Barium is voor zover bekend geen essentieel element voor planten, maar is er wel een alom in voorkomend element met concentraties tussen de 1 en 198 ppm in de droge stof. Barium wordt makkelijk opgenomen en concentreert zich vooral in de bladeren en minder in de vrucht. Er zijn weinig rapporten over de toxiciteit van barium, gehalten van 1 tot 2% in de droge stof worden genoemd als toxisch.

Mineraal/Gesteente	Localiteit	Gehalte Ba (ppm)	Opmerkingen
Gesteentevormende Mineralen			
Kaliveldspaat	Wereld	863	gem 320 uit pegmatieten
Kaliveldspaat	Wereld	2626	gem 598 uit stollingsgesteenten
Anorthiet	Wereld	139	gemiddelde van 24
Biotiet	Wereld	1198	gemiddelde van 352
Kwarts	Wereld	112	gemiddelde van 16
Pyroxeen	Wereld	75	gemiddelde van 223
Amfibool	Wereld	214	gemiddelde van 187
Gesteenten			
Gabbro		246	gemiddelde van 10
Graniet		732	gemiddelde van 28
Kwartszandsteen	Duitsland	406	gemiddelde van 73
Grauwacke	Europa	370	gemiddelde van 51
Schalie	Duitsland	735	gemiddelde van 75
Kalksteen	Duitsland	85	gemiddelde van 166
Eclogiet	Duitsland, Münchberg	190	gemiddelde van 18
Metabasiet	Duitsland, Saksen	110	gemiddelde van 9
Bodems			
Alluviale afzettingen	Noord Brabant	15-551	504 monsters van ongeconsolideerde sedimenten en bodems
Topsoils	Wereld	19-2368	range
Variabele bodems	USA	10-3000	range
Alluviale afzettingen	USA	660	gemiddelde waarde
Zandige bodems	USA	400	gemiddelde waarde
Glaciale afzettingen	USA	765	gemiddelde waarde

Tabel 4: Achtergrondgehalten van barium in mineralen, gesteenten en bodems (op basis van droge stof).

4.2 Mobiliteit

Na verwerking is het barium ion relatief immobiel. Naast de geringe oplosbaarheden van bariet (2-3 mg/l) en witheriet (20 mg/l), wordt barium sterk gebonden aan klei en wordt neergeslagen met fosfaat en mangaan neerslagen. Bariumsulfaat is beter oplosbaar bij hogere temperatuur en in sterk electrolytische oplossingen, de oplosbaarheid van bariumcarbonaat neemt toe met de partiële koolzuurdruk.

Bij normale omstandigheden wordt de bariumconcentratie in natuurlijk water begrensd door het oplosbaarheidsproduct van bariet. Daaronder spelen de andere vastleggings-

mechanismen een rol. Zo heeft een rivier in een mijnbouwgebied in Duitsland in het gebied zelf een bariumconcentratie van 730 ppm maar 250 km stroomafwaarts is 80% daarvan vastgelegd in kleien en organische stof.

4.3 Productie en industriële toepassingen

Barium als zodanig komt in de natuur niet voor. Bariet (bariumsulfaat, BaSO_4) is de enige commerciële bron voor barium en barium compounds.

De wereldproductie van bariet in 2002 bedroeg ca. 6 Mt (miljoen ton). Verreweg de grootste producent is China met 3 Mt. Producenten van enige omvang in West Europa zijn Frankrijk, Duitsland en Groot-Brittannië. Productiecijfers en reserves staan in het onderstaande tabelletje.

<u>Land</u>	<u>Productie</u>	<u>Reserves</u>
Duitsland	120 000	1 000 000
Groot Brittannië	70 000	100 000
Frankrijk	65 000	2 000 000

85-90% van alle gewonnen bariet wordt vanwege zijn hoge soortelijk gewicht als zodanig gebruikt voor boorvloeistoffen in de olie- en gas industrie. Het materiaal wordt hiertoe vermalen tot een korrelgrootte tussen 6 en 75 μm en dient chemisch inert te zijn. Verder wordt het mineraal als zodanig toegepast in de auto-industrie als vulstof in verf, remvoeringen, plastic- en rubbercomponenten en voor geluiddemping. Bariet verbetert ook de optische eigenschappen van verf en papier.

De rest wordt gebruikt in de productie van bariumchemicaliën. Hiertoe wordt bariet door middel van reductie oplosbaar gemaakt. Uit de oplossing kunnen dan bariumcarbonaat en barium chloride worden neergeslagen. Deze verbindingen dienen als grondstof voor de productie van andere bariumverbindingen zoals bariumcarbonaat, geprecipiteerd bariumsulfaat, bariumhydroxide, bariumnitraat, bariumperoxide en metallisch barium. Bariumcarbonaat (BaCO_3) is de belangrijkste bariumverbinding en wordt toegepast bij de fabricage van glas, emaille en keramiek.

Bariumchloride wordt o.a. gebruikt voor het harden en hittebestendig maken van baden, de productie van magnesium en in waterbehandeling.

Bariumhydroxide wordt o.a. gebruikt voor het winnen van suiker uit molasse.

5. ANTIMOON (Sb)

5.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Antimoon (Sb) is een zilverkleurig metaal met atoomnummer 51 en atoomgewicht 121.75. Het soortelijk gewicht bedraagt 6.68 g/cm³. Het smeltpunt van gedegen antimoon ligt bij 630.5°C en het kookpunt bij 1750°C.

Gedegen antimoon is onoplosbaar in zowel koud als warm water. Ook is de oplosbaarheid in zwak zure en basische omgeving gering.

Metallisch antimoon heeft dezelfde structuur als arseen en bismuth en komt dan ook veel in associatie met deze elementen voor. Arseen en antimoon zijn daarbij volledig mengbaar.

Voorkomen in de primaire omgeving

In gedegen vorm is antimoon in de natuur vrij zeldzaam, maar komt in Europa o.a. voor in Frankrijk, Duitsland en Tsjechië. Natuurlijke legeringen met arseen komen eveneens voor. De meer gangbare verbindingen in de primaire omgeving zijn sulfiden en sulfozouten verbindingen met zwavel en andere metalen waarvan stibniet (Sb₂S₃) wel de meest bekende is, een mineraal dat evenals de elementaire vorm zo goed als onoplosbaar is. Nog enige bekende sulfozouten van antimoon zijn b.v. bourmoniet (PbCuSbS₃), pyrargiet (Ag₃SbS₃) en jamesoniet (Pb₄FeSb₆S₁₄). Vooral bij de loodhoudende varianten kan een gedeelte van het antimoon in deze sulfozouten worden vervangen door arseen.

Vrijwel alle bovengenoemde verbindingen komen voor in de kristallijne massieven van Europa zoals het Zwarte woud en de Harz in Duitsland, het Massif Central en de Vogezen in Frankrijk en het Scandinavische schild. In oxiderende omgeving breken deze mineralen echter snel af onder vorming van zwavelzuur en metaaloxiden, die hun eigen weg in de secundaire omgeving zoals water, bodem en alluviale afzettingen vinden.

Voorkomen in de secundaire omgeving

In de secundaire omgeving komt antimoon voornamelijk voor in twee oxidatievormen:

- 1) in vijfwaardige vorm als antimonaten met de algemene formule MeSb₂O₆(OH) waarbij Me een al dan niet metallisch kation voorstelt;
- 2) in gereduceerde driewaardige vorm als antimonieten met de basisformule MeSb₂O₄.

Sommige van deze zouten komen ook gehydrateerd voor en veelal zijn ze geassocieerd met ertsvoorkomens.

De afzonderlijk oxiden komen ook voor: Sb₂O₃ en Sb₂O₄ (resp. valentinet/senarmontiet en cervantiet), waarbij de laatste een combinatie is van 3- en 5-waardig antimoon. Het is niet bekend of deze mineralen in de natuurlijke Nederlandse bodem voorkomen.

Achtergrondgehalten

Met uitzondering van de omgeving van ertsvoorkomens zijn bovengenoemde mineralen zeldzaam tot zeer zeldzaam en voorkomens in Nederland zijn niet bekend, maar daarom nog niet uitgesloten.

Het gemiddelde gehalte van antimoon in de aardkorst ligt onder 1 ppm variërend van 0.1 ppm in basalten tot 1 ppm in schalies en andere sedimentaire gesteenten. In sommige schalies kan het natuurlijke gehalte echter sterk variëren waarbij gehalten tot 2 à 3 ppm kunnen voorkomen. De gehalten in gesteentevormende mineralen liggen eveneens in het bereik van 0.1 tot 2 ppm waarbij de donkere ferromagnetiesche mineralen in de regel hoger scoren dan mineralen als veldspaat en kwarts.



Mineraal/ gesteente	Lokatie	Gehalte Sb (ppm)	Opmerkingen
Gesteentevormende mineralen			
Plagioklaas	Groenland	0.04-0.24	
Pyroxeen	Groenland	0.03-0.11	
Olivijn	Groenland	0.21-1.38	
Gesteenten			
Basalten	U.S.A.	0.1-0.9	gemiddelden van meerdere monstersets
Basalten	Japan	0.04-1.4	gemiddelden van meerdere monstersets
Dioriet	Canada	0.2	gemiddelde van 10 monsters
Andesiet	Japan	0.2	gemiddelde van 6 monsters
Granieten	Duitsland	0.3	gemiddelde van 14 monsters
Granieten	U.S.A.	0.1-0.3	gemiddelden van meerdere monstersets
Schalies	U.S.A.	0.1-2.6	gemiddelden van meerdere monstersets
Schalies	Europa	3	composiet van 36 monsters
Zandsteen	Duitsland	1	gemiddelde van 23 monsters
Kalksteen	U.S.A.	0.3	gemiddelde van 9 monsters
Bodems			
Zandig/podzol	Groot-Brittannië	0.34-0.44	
Organisch/klei	Canada	0.05-2.0	mediaan = 0.76
Fluviatiel	Bulgarije	0.82	= mediaan
Bosbodem	Bulgarije	1.25-2.32	mediaan = 1.77
Variabel	Noorwegen	0.17-2.2	mediaan = 0.61

Tabel 5: Achtergrondgehalten van antimoon in mineralen, gesteenten en bodems (op basis van droge stof).

Niet gemineraliseerde bodems bevatten minder dan 3 ppm Sb, hoewel sterk ijzerhoudende bodems iets meer zouden kunnen bevatten.

De gehalten voor schoon Europees rivier- en grondwater liggen in de orde van 0.1 tot 0.9 ppb. Sterk verhoogde concentraties antimoon kunnen voorkomen in sulfidemineralen. Deze kunnen oplopen tot enkele duizenden ppm's. Zo kan pyriet (ijzersulfide) b.v. tot 2500 ppm Sb bevatten. Dit mineraal komt lokaal vrij veel in de Nederlandse bodem voor. Afhankelijk van het pyrietgehalte zouden natuurlijke bodems dus een verhoogd antimoongehalte kunnen vertonen. Hetzelfde zou kunnen gelden voor bodems met een hoog gehalte aan ijzeroer. Voor de Nederlandse ondergrond betekent het bovenstaande dat natuurlijke achtergrondgehalten in de range van 0.5 tot 2 ppm Sb verwacht mogen worden, waarbij het laatste getal vooral van toepassing is op kleihoudende bodems en lagen. Veel hogere gehalten van natuurlijke oorsprong zijn echter niet uit te sluiten. Zo zou pyrietmineralisatie in gereduceerde klei- en veenhoudende bodems aanleiding kunnen geven tot natuurlijk verhoogde antimoongehalten. Oxidatie van deze gemineraliseerde bodems zou dan weer kunnen leiden tot oerbanken met natuurlijk verhoogde antimoongehalten.

Voor zover de auteurs van dit rapport bekend, is hier in Nederland of elders in de Noordduitse Laagvlakte geen onderzoek aan gedaan en het lijkt aan te raden hierover aanvullende gegevens te verzamelen.

Bij de analyse van antimoon dient te worden aangetekend dat de bepaling van antimoon door middel van een reguliere "ICP-onstsluiting" te lage waarden kan geven.

5.2 Mobiliteit

In chemische verbindingen komt antimoon het meest in drie- en vijfwaardig positieve vorm voor. Tweewaardige valenties zijn echter ook bekend zowel in synthetische als natuurlijke verbindingvormen. In het algemeen zijn de gereduceerde driewaardige verbindingen van antimoon beter oplosbaar dan de vijfwaardige.

De mobilisatie van antimoon vanuit de primaire omgeving is in Nederland van geen belang aangezien hier geen antimoonverertsingen of antimoonhoudende gesteenten van betekenis voorkomen. Mobiliteit in de secundaire omgeving zou echter een niet onbelangrijke rol bij de verdeling van antimoon in de Nederlandse bodem kunnen spelen.

Evenals arseen kan antimoon in sterk verhoogde gehalten voorkomen in pyriet (zie hierboven). Oxidatie van pyriet en een daarmee gepaard gaande, lokaal sterk verlaagde pH kan antimoon mobiliseren in driewaardige vorm en vervolgens neerslaan in vijfwaardige vorm al dan niet geadsorbeerd aan ijzeroxide. Co-precipitatie zou ook kunnen optreden. Naar analogie met ijzerarsenaat (scorodiet) is ijzerantimonaat bekend (FeSb_2O_6 , tripuhyiet). Als gevolg van dit oxidatieproces kunnen lokaal tijdelijk verhoogde gehalten aan antimoon in het grondwater optreden.

5.3 Productie en industriële toepassingen

Hoewel antimoon gedeeltelijk gerecycleerd wordt als schroot, is mijnbouw nog steeds de voornaamste bron van het metaal. De wereldproductie bedroeg 143 000 ton in 2002 en geeft over de laatste vijf jaar een stijgende trend te zien.

Mijnproductie van antimoon geschiedt op basis van antimoonerts en als bijproduct van lood en zinkertsen. China is verreweg de grootse producent met meer 90% van de wereldproductie. De productie van andere landen is verhoudingsgewijs slechts bijzaak. Vanuit de mijn wordt het materiaal verscheept als erts, concentraat, oxide of metaal. Productie van oxide geschiedt door verbranding (roasting) van sulfideconcentraten. Ruw metaal wordt verkregen door het smelten van rijke sulfideconcentraten onder reducerende atmosfeer.

Het gebruik van antimoon valt onder te verdelen in drie categorieën:

- metallische producten: antimoon-loodlegeringen, lagermetaal en lagers, corrosieresistente pompen, tank bekledingen en soldeer
- niet-metallische producten vnl. als tri-oxide: in primers, keramiek, glas, pigment en plastics
- als brandvertrager: in adhesieven, plastics, rubber en textiel.

De laatste categorie, waarin antimoon opgelost wordt in een organisch oplosmiddel, is veruit de belangrijkste toepassing met een geschatte wereldvraag van 95 000 ton Sb in 2003. Antimoonlegeringen worden nog steeds gebruikt bij de vervaardiging van drukletters. Vooral historische verontreinigingen met antimoon zouden hiervan het gevolg kunnen zijn.

6 VANADIUM (V)

6.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Vanadium (V) is een lichtgrijs metaal met atoomnummer 23 en atoomgewicht 50.94. Het soortelijk gewicht bedraagt 5,95 g/cm³. Het smeltpunt van gedegen vanadium ligt bij 1890°C en het kookpunt bij 3380°C. Het metaal lost niet op in water, zoutzuur en alkalische milieus. Het is wel oplosbaar in aqua regia, HNO₃, H₂SO₄ en HF. Vanadium is een overgangselement en kent veel valenties (+2, +3, +4, +5). Het element vertoont daardoor dan ook zeer uiteenlopend gedrag.

Voorkomen in de primaire omgeving

Er zijn meer dan honderd vanadiummineralen bekend, waarvan carnotiet K₂(UO₂)(VO₄).1.5H₂O en vanadinit Pb₅(VO₄)₃Cl de meest bekende zijn. Deze mineralen komen in Europa echter sporadisch voor en spelen geen rol van betekenis in het voorkomen van vanadium in de Nederlandse bodem.

Belangrijker is het voorkomen van vanadium als bijmenging in andere mineralen en dan vooral als vervanger van Fe, Ti, Al in het kristalrooster. In magmatische gesteenten komt het veel voor in de mineralen magnetiet, pyroxeen, amfibool en biotiet. In deze gesteenten neemt het gehalte vanadium af met toenemend siliciumgehalte.

Vanadium concentreert zich in vier verschillende omgevingen: in afzettingen van sulfiden, bij geoxideerde zwavelerts associaties met lood, koper, zink en mangaan, in mica's en als oxideafzettingen in zandsteen soms met uranium. Er zijn twee soorten ertsen met aanmerkelijk meer V dan het gemiddelde stollingsgesteente n.l.: titaanhoudende ijzerertsen (2-3% Ti en 300-4000 ppm V) en fosforhoudende ijzerertsen (1-5% P en 500-2200 ppm V).

Ook komt vanadium in hoge concentraties voor in bauxieten met een hoog fosforgehalte, in steenkool, oliehoudende schalies, ruwe olie en teerzanden.

Voorkomen in de secundaire omgeving

Tijdens verwerking is vanadium sterk afhankelijk van het gedrag van het gastmineraal waarin het is ingebouwd. Het kan dus zijn dat vanadium in de bodem aanwezig is in het oorspronkelijke gesteentevormend mineraal of dat het is ingebouwd in of geadsorbeerd aan secundaire kleimineralen of ijzeroxides. Vanadium vertoont een sterke relatie met Mn en K. Ook bindt het zich aan organisch materiaal waardoor verhoogde concentraties in biologische schalies en biolieten veel voorkomen.

Achtergrondgehalten

Vanadium komt voor als sporenelement in verschillende gesteentetypen met een spreiding van 10 tot 250 ppm. De gemiddelde waarde in de aardkorst is 135 ppm. Het rijkt aan vanadium zijn schalies en basische stollingsgesteenten als basalt en gabbro met gehalten tussen de 100 en 250 ppm.

De gemiddelde waarde voor V in bodems over de wereld is 90 ppm. Vanadium is doorgaans homogeen door de bodem verspreid en de concentratie is sterk gerelateerd aan het oorspronkelijke gesteente waarvan de bodem afkomstig is. Gebieden met veel basische gesteenten in het achterland of ondergrond zullen dus meer vanadium (tot 460 ppm) in de bodem hebben. De laagste gehalten worden gevonden in veengronden (6-10 ppm).

Analyse van 504 sedimentmonsters tussen 0 en 25 meter diep in Noord Brabant leverde een range van <6 tot 162 ppm, waarbij de hogere gehalten duidelijk gelieerd zijn aan de kleirijke sedimenten.

In zeewater kunnen concentraties voorkomen van 0.2 tot 2.1 ppb, voor grondwater zijn waarden gevonden tussen 0 en 1.4 ppb. Een gecombineerd onderzoek naar



vanadiumconcentraties in grond en oppervlaktewater leverde een range van 0.1 tot 87 ppb met een gemiddelde van 1.6 ppb uit 4237 metingen. Schoon oppervlakte water in de Noord Europese Laagvlakte bevat gemiddeld 1.0 ppb.

Mineraal/Gesteente	Localiteit	Gehalte V ppm	Opmerkingen
Gesteentevormende mineralen			
Pyroxeen	Groenland (Skaergaard)	115	Gemiddelde uit 6
Plagioklaas	Schotland	11	Gemiddelde uit 4
Biotiet	Zweden (metamorf ijzererts)	109	Gemiddelde uit 13
Ca amfibool	Zweden (metamorf ijzererts)	180	Gemiddelde uit 10
Gesteenten			
Graniet		72	Gemiddelde uit 222
Basalt		266	Gemiddelde uit 387
Kwartsiet	Dld stroomgebied Rijn	5-240	
Schalie	Dld Ruhrgebied	50-200	
Bitumineuze schalie	Duitsland	220-5000	Kupferschiefer gemiddeld 1650
Bitumineuze mergel	Zwitserland	280-440	
Kalksteen	Slowakije	32	
Kalksteen (bitumineus)	USA Wyoming	200-500	
Bodems			
Sedimenten	Noord Brabant	<6-162	504 ongeconsolideerde sedimentmonsters
Podzol en zandbodem	Groot Brittanië	58-91	
Leem en kleibodem	Rusland	34-210	
Löss	Polen	27-110	

Tabel 6: Achtergrondgehalten van vanadium in mineralen, gesteenten en bodems (op basis van droge stof).

6.2 Mobiliteit

Vanadiumhoudende mineralen zijn in het algemeen slecht oplosbaar. De mobiliteit van vanadium is dan ook gering. Voorzover opgelost beweegt vanadium zich in de bodem in de vorm van het vanadyl ion (VO_2^+), hoogstwaarschijnlijk een reductie product van metavanadaat (VO_3^-). In de bodem verbindt het vanadyl ion zich tot een complex met humuszuren. In mindere mate wordt vanadium gemobiliseerd in de vorm van metavanadaat- en vanadaationen (VO_3^- en VO_4^{3-}). Laatstgenoemde verbindingen zijn relatief giftig voor bodembacteriën.

Het is niet onomstotelijk vastgesteld dat vanadium een essentieel element voor hogere planten is. Voor algen en bacteriën speelt het wel een belangrijke rol bij de fotosynthese en het vastleggen van stikstof.

Vanadium kan makkelijk worden opgenomen in planten en kan zich in bepaalde soorten ophopen. Opname is sterk afhankelijk van de pH en de concentratie. Onder normale omstandigheden treedt geen vergiftiging van planten op. Alleen als door vervuiling het bodemvocht meer dan 140 ppm of de voedingsoplossing meer dan een 0.5 ppm bevat kan chlorosis of dwerggroei optreden. Fosfaatkunstmest bevat tussen de 2 en 180 ppm V.

6.3 Productie en industriële toepassingen

Vanadium wordt voornamelijk geproduceerd als een bijproduct van andere metalen zoals ijzer, fosfor of uranium. Ook wordt het metaal gewonnen uit vanadiumrijke kleien, olieresiduen, (vlieg)assen, ijzerslakken en gebruikte katalysatoren.

De wereldproductie van vanadium in 2002 wordt geschat op 67 000 ton met als voornaamste producenten China, Zuid Afrika en Rusland.

Vanadium wordt op de markt gebracht als ferrovanadium, vanadiumpentoxide en als vanadaat.

De belangrijkste toepassing van het metaal is als ferrovanadium in staallegeringen.

Toevoeging van een gering percentage vanadium (0,2%) geeft extra sterkte en hardheid aan het staal en verbetert de smeedbaarheid. Verder wordt metallisch vanadium gebruikt voor de productie van vanadium-aluminium en titaniumlegeringen. De laatste worden veel toegepast in de vliegtuigbouw.

Het voornaamste niet metallurgische gebruik van vanadium ligt in katalysatoren die worden ingezet bij de bereiding van zwavelzuur door middel van het contactproces, bij de bereiding van synthetisch rubber en bij de productie van basischemicaliën voor kunstharsen. De vanadiumverbindingen die hierbij worden gebruikt zijn o.a. natrium metavanadaat (NaVO_3), vanadium oxytrichloride (VOCl_3) en ammonium metavanadaat (NH_4VO_3).

Puur vanadium wordt slechts op beperkte schaal vervaardigd door middel van reductie van het pentoxide.

7. TIN (Sn)

7.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Tin (Sn) is een metaal met atoomnummer 50 en atoomgewicht 118.69. Het komt voor in drie gedegen variëteiten, grijs, wit en bros met een soortelijk gewicht van 5.75, 7.28 en 6.52 gr/cm³. De brosse variëteit is stabiel bij lage temperaturen tot 13.2°C. De witte variëteit is stabiel tussen 13.2 en 161°C. De derde is stabiel boven deze temperatuur tot aan het smeltpunt. Aangezien de overgang tussen deze mineralen zeer langzaam verloopt, komt in de praktijk alleen de witte variëteit voor. Het smeltpunt van de drie variëteiten ligt dicht bij elkaar bij ±232°C, het kookpunt ligt rond de 2260°C. Het metaal lost op in een alkalische en zure omgeving.

Voorkomen in de primaire omgeving

Tin komt in de natuur voor in gedegen vorm, als oxide en als sulfide. Bij hoge temperatuur vormt het eerder oxiden en bij lagere temperatuur sulfiden. De meest voorkomende oxidische vorm van tin is het mineraal cassiteriet (SnO₂) in zure (siliciumrijke) magmatische gesteenten zoals granieten. Magmatische restoplossingen hebben vaak hoge Sn-gehalten en gesteenten die hieruit gevormd of hierdoor beïnvloed zijn, zoals pegmatieten, hydrothermale afzettingen en skarns, hebben dan ook vaak hoge tingehalten. Ook worden relatief hoge concentraties (6 tot 10 ppm) gevonden in kleirijke gesteenten en schalies (6 ppm). Cassiteriet is een veelvoorkomend mineraal in sedimentafzettingen in de nabijheid van tinhoudende granieten.

Sommige complexe tinsulfiden zoals canfieldite (Ag₈SnS₆) komen voor in Saksen en Tsjechië maar het deze voorkomens zijn van ondergeschikt belang voor het voorkomen van tin in de Nederlandse bodem. In Saksen en Cornwall wordt ook tinerts aangetroffen in greisen, een granitisch gesteente bestaand uit kwarts en mica's. Tot voor kort werden de ertsen in Cornwall nog gewonnen.

Tin wordt niet snel opgenomen in andere gesteentevormende mineralen. Het merendeel blijft in de smelt tot cassiteriet uit kan kristalliseren. In granieten wordt Sn bij voorkeur ingebouwd in de donkere mineralen en titaniet. Zijn er geen donkere mineralen aanwezig dan gaat vrijwel alle tin naar titaniet. Verder wordt tin ingebouwd in rutiel, apatiet, ilmeniet, monaziet, en magnetiet. Deze mineralen zijn vaak zeer resistent tegen chemische vertering en worden als zodanig dus over grote afstanden getransporteerd.

Voorkomen in de secundaire omgeving

Tin is weinig oplosbaar en daardoor hebben de meeste bodems boven vast gesteente een tingehalte dat rechtstreeks gerelateerd is aan het moedergesteente waaruit ze gevormd zijn. Zoals uit het bovenstaande valt af te leiden wordt tinhoudende mineralen voornamelijk mechanisch geërodeerd en vanwege hun hoge soortelijk gewicht geconcentreerd in relatief grofkorrelige sedimenten. Met uitzondering van deze zware mineraal concentraten zal tin in de secundaire omgeving vooral voorkomen in de lage gehalten waarin het gedissemineerd in gesteentevormende mineralen wordt aangetroffen.

Achtergrondgehalten

Voor stollingsgesteenten wordt een gemiddeld achtergrondgehalte van 2-3 ppm aangehouden. Voor schalies wordt uitgegaan van 6 ppm. Voor metamorfe gesteenten worden gehalten gegeven die variëren van 0.7 tot 21.5 ppm.

Ongeacht het moedergesteente waaruit het meeste tin afkomstig is, hebben de meeste bodems vergelijkbare tingehalten met gemiddelde 1.1 ppm. Vaak wordt een spreiding van 1 tot 4 ppm gegeven. In veen zijn waarden van 50-300 ppm aangetroffen.

Voor water zijn weinig gegevens beschikbaar. Een onderzoek in Siberië heeft in 340 van 4278 samples tin aangetoond met een gemiddeld gehalte van 0.09 ppb. Schoon oppervlaktewater in de Noord Europese Laagvlakte bevat 0.000 tot 0.015 ppb.

Mineraal/Gesteente	Localiteit	Gehalte Sn ppm	Opmerkingen
Gesteentevormende mineralen			
Magnetiet	Zweden, USSR	10.0-56.0	
Kwarts	USSR	0.5-1.0	
Hoornblende	USA	0.8-24	
Veldspaat	Duitsland	2.1-44	
Biotiet	Cornwall	39	
Titaniet	USSR	322-1000	
Ilmeniet	USSR	46.5-200	
Gesteenten			
Dioriet	Harz	0.01-0.1	2 metingen
Granieten	Wereld	3.5	gemiddelde waarde
Diorieten	Wereld	1.4	gemiddelde waarde
Basalten en gabbro's	Wereld	1.1	gemiddelde waarde
Peridotiet	Wereld	0.4	gemiddelde waarde
Schalies	Europa	5	gemiddelde uit 36
Zandsteen	Wereld	0.5	
Kalksteen	Wereld	0.5	
Bodems			
Bosgronden	USA	0.2-2.8	gemiddeld 1.1
Klei en leemgronden	USA	0.3-3.1	gemiddeld 1.2
Alluviale afzettingen	USA	0.3-4.2	gemiddeld 1.7
Zandbodems	USA	0.1-7.7	gemiddeld 1.1

Tabel 7: Gehalten van tin in mineralen, gesteenten en bodems (op basis van droge stof).

7.2 Mobiliteit

Tin is, chemisch gezien, een zeer immobiel element. Hiervan getuigt vooral het extreem lage gehalte aan tin in normaal oppervlakte water. Cassiteriet is sterk resistent tegen verwerking en vormt daardoor het hoofdbestanddeel van tin in de bodem. Transport hiervan zal dus mechanisch zijn. Sn^{2+} en Sn^{4+} komen voor en vormen verscheidene complexe anionen met oxiden en hydroxiden. Tin volgt in een verweerde omgeving het gedrag van aluminium en ijzer en blijft immobiel met hun hydroxiden. Sn^{2+} bestaat alleen in een zure reducerende omgeving. Sn is in staat om complexen te vormen met vaste en opgeloste organische verbindingen en is daardoor vaak aangerijkt in biolieten.

Alhoewel planten het metaal makkelijk opnemen, is tin geen essentieel element voor planten. De meeste tin blijft in de wortels zitten. Onder normale omstandigheden is tin niet beschikbaar en bevatten de meeste planten geen meetbare waarden. Mos en zegge accumuleren het meeste tin. Tin is zeer giftig voor hogere planten en schimmels.

7.3 Productie en industriële toepassingen

Het enige tinmineraal van commercieel belang is cassiteriet (SnO_2) hoewel kleine hoeveelheden tin gewonnen worden uit complexe sulfiden zoals stanniet. Tinmineralisatie is vooral geassocieerd met granitische intrusieven rond de Stille Oceaan. Afzettingen van

geringer economisch belang komen voor in Engeland (Cornwall) en enkele Afrikaanse landen. Tot 1998 werd in Engeland nog tin geproduceerd

De voornaamste primaire tinproducenten zijn China, Indonesië en Peru. Het wereldtotaal voor primaire tinproductie bedroeg 249 000 ton in 2002. Aan een belangrijk gedeelte van de consumptieve vraag naar tin wordt voldaan door recycling van schroot. Primair tin wordt verkregen uit cassiteriet via een reductief smeltproces met koolstof.

Het metaal wordt toegepast in de verpakkingindustrie, elektrische industrie en transportmiddelen. Belangrijke producten die op de markt gebracht worden zijn: tinplate (vertind blik), soldeer, tinlegeringen (o.a. brons en messing), wit metaal en tin poeder.

De Europese markt is nog steeds de grootste consument van tin, voornamelijk vanwege het gebruik van vertind blik voor de verpakking van bier en softdrinks. In Amerika is de toepassing van vertind blik voor deze doeleinden sterk afgenomen door het gebruik van aluminium verpakking. Eén van de belangrijkste producenten van vertind blik in Europa is Corus.

Naast de metallurgische toepassingen wordt een niet onbelangrijk deel van de totale tinproductie gebruikt voor het vervaardigen organotinverbindingen. De totale hoeveelheid tin voor dit doeleinde wordt geschat op ca. 20 000 ton per jaar. De belangrijkste organotinverbindingen zijn methyltin, butyltin en octyltin. Deze verbindingen worden toegepast als stabilisatoren in PVC, als biocide, in agrarische chemicaliën en voor glas coating.

8. KOBALT (Co)

8.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Kobalt (Co) is een zilvergrijs bros, hard metaal dat uiterlijk op ijzer en nikkel lijkt. Het atoomnummer is 27 en het atoomgewicht 58.93. Het soortelijk gewicht bedraagt 8.9 g/cm³. Het smeltpunt van gedegen kobalt ligt bij 1495°C en het kookpunt bij 2870°C. Het metaal lost niet op in water, wel in sterk zuur.

Voorkomen in de primaire omgeving

Kobalt lijkt in gedrag sterk op nikkel en heeft zijn hoogste concentraties in gesteenten met een laag siliciumgehalte (ultrabasische tot basische gesteenten). Het gehalte aan kobalt in een gesteente is voornamelijk gerelateerd aan de hoeveelheid magnesium, maar ook aan het gehalte aan ijzer in (ultra)basische gesteenten en calcium in granieten. Het vervangt bovengenoemde elementen in spinel, olivijn, pyroxeen, mica en plagioklaas. Ook in metamorfe gesteenten zijn kobalt en magnesium aan elkaar gerelateerd.

In sedimentaire gesteenten is kobalt gerelateerd aan het ijzergehalte. Kwarts, kaliveldspaat en kalk bevatten bijna geen kobalt en kalksteen en zandsteen bevatten zodoende dan ook weinig kobalt. Kleihoudende gesteenten zoals kleihoudende zandstenen (grauwackes) en schalies en bevatten aanzienlijk meer (tot 22 ppm).

Kobalt vormt zelden eigen mineralen. De meest bekende en relevante voorbeelden in Europa zijn:

Skutterudiet (Co,Ni,Fe)As₂ komt voor in Saksen (Duitsland), Zweden en Noorwegen; Erythriet Co(AsO₄)₂·8H₂O een verweringsproduct van bovengenoemd mineraal, wordt naast bovengenoemde plaatsen in Europa ook gevonden in de Elzas en Bohemen; Cobaltiet CoAsS komt voor in hydrothermale afzettingen en als aderen in contactmetamorfe afzettingen en wordt gevonden in Engeland, Noorwegen, Zweden en Canada.

Winbare concentraties kobalt worden het meest gevonden in nikkelhoudende laterieten en in nikkel en koperhoudende sulfide afzettingen in mafische en ultramafische gesteenten in Australië, Rusland en Canada. In Kongo en Zambia zijn sedimentaire kobalthoudende koperafzettingen. Er zijn geen winbare kobaltafzettingen in Europa.

Voorkomen in de secundaire omgeving

De bovengenoemde kobaltarseniden en -sulfiden zijn instabiel in geoxideerde omgeving onder vorming van erythriet. Blijft dit mineraal in geoxideerde omgeving dan is het relatief stabiel. In de bodem en bij wisselend reducerende en oxiderende omstandigheden gaat het echter de weg van de arsenaten en arsenieten en zal zich steeds meer gaan vastleggen in ijzer- en mangaanoxide en hydroxidecomplexen. Het voorkomen van kobalt in de secundaire omgeving wordt dan ook hoofdzakelijk bepaald door de vorming van ijzer en mangaanhydroxide. Beide zijn in staat om kobalt selectief sterk te adsorberen, mits de pH gunstig is. Verder spelen klei en organisch stof gehalte een belangrijke rol bij de verdeling van kobalt in de bodem.

Kobalt is een essentieel element voor microorganismen en blauwalgen voor de fixatie van stikstof. Op hogere planten werkt het groeibevorderend, kobalt kan via blad en wortel worden opgenomen. Bij te hoge concentraties wordt kobalt toxisch voor planten, dit is per plant verschillend. Voor herkauwers dient het de aanmaak van vitamine B12, in het dieet dient minimaal 0.08 tot 0.1 ppm aanwezig te zijn. De wereld gemiddelden voor gras en klaver zijn 0.03-0.22 ppm DW en 0.1-0.57 ppm DW respectievelijk.



Door mens verhoogde gehalten worden aangetroffen rond metaalsmelters en door de verbranding van fossiele brandstof langs wegen.

Achtergrondgehalten

Ultrabasische gesteenten hebben de hoogste gehalten aan kobalt (100-220 ppm). Zure gesteenten zoals graniet hebben doorgaans tussen de 1 en 15 ppm kobalt. Sedimentaire gesteenten bevatten tussen de 0.1 en 20 ppm kobalt evenredig met het gehalte aan kleimineralen en/of organische stof.

Kobalt concentraties in de bodem kunnen variëren tussen 1 en 40 ppm, de meeste bodems liggen tussen de 3 en 15 ppm. Het wereld gemiddelde is 8.5 ppm.

Kobalt in het grondwater in de meeste bodems bevat 0.3 tot 87 µg/l Co. Schoon oppervlakte in Noord West Europa bevat 0.028-1.742 ppb Co met een log gemiddelde van 0.22 ppb.

Mineraal/Gesteente	Localiteit	Gehalte Co ppm	Opmerkingen
Gesteentevormende Mineralen			
Pyroxeen	USA	30-120	in basalt en eclogiet
Plagioklaas	USA	10-25	in basalt en eclogiet
Granaat	Australië, Z.Afrika	13-88	in basalt en eclogiet
Biotiet	USA, Noorwegen	47-83	in graniet
Hoornblende	USA, Noorwegen	33-72	in graniet
Kwarts	Groenland	0.45	in graniet
Kaliveldspaat	Groenland	0.11	in graniet
Gesteenten			
Graniet	Zwarte Woud	3.2	
Andesiet	Wereld	13-28	
Basalt	Wereld	43-50	
Schalie	Europa, Japan	19	
Grauwacke	Canada	15	gemiddelde uit 25
Zandsteen	?	1	
Kalk	?	1.2	
Bodems			
Klei en leem	Duitsland	3.0-6.0	
Bosgrond	Rusland	0.6-45	
Bodem op glaciële afzetting	Denemarken	2.1	
Podzol en zandgrond	Duitsland	0.8-6	

Tabel 8: Natuurlijke achtergrondgehalten van kobalt in mineralen, gesteenten en bodems (op basis van droge stof).

8.2 Mobiliteit

In de natuur komen twee oxidatievormen voor n.l. Co^{2+} en Co^{3+} . Ook is het mogelijk dat $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ gevormd wordt. Kobalt is erg mobiel in een oxiderende zure omgeving, maar doordat het sterk door Mn en Fe oxiden en kleien wordt geadsorbeerd wordt het vooral in mechanische vorm getransporteerd. Het gehalte van Co in de bodem is dan ook sterk gerelateerd aan ijzer, maar meer nog aan mangaan. Sorptie aan deze hydroxiden neemt toe met de pH, bij lagere pH vindt uitspoeling plaats.

Kleien en organische stof vormen ook belangrijke factor voor de verdeling en het gedrag van kobalt in de bodem. De kleimineralen montmorilloniet en illiet zijn van belang vanwege hun grote absorptievermogen van Co enerzijds en het gemakkelijk weer uitwisselen van Co anderzijds. Bodems met een hoog organisch stof gehalte bevatten doorgaans weinig kobalt.

De organische stof speelt een belangrijke rol door de vorming van chelaten met kobalt. Deze chelaten zijn zeer mobiel en zorgen er voor dat ook in bodems met een zeer hoog organisch stof gehalte het kobalt voor planten beschikbaar is.

Anionen die bepalend zijn voor de mobiliteit van kobalt zijn fosfaten, carbonaten, hydroxiden en in reducerend milieu sulfiden. De kobaltzouten van deze anionen zijn slecht oplosbaar.

8.3 Productie en industriële toepassingen

Kobalt is een strategisch metaal met beperkte doch zeer belangrijke toepassingen. In deze toepassingen is het metaal moeilijk of niet te vervangen.

De totale mijnproductie van kobalt bedroeg 36 900 ton in 2002. De voornaamste producenten waren Australië, Canada, Kongo, Cuba, Nieuw Caledonië, Rusland en Zambia. Kobalt wordt vrijwel alleen gewonnen als bijproduct van de nikkel- en kopermijnbouw. Een belangrijke maar niet aangeboorde bron van kobalt ligt in de mangaanknollen op de oceaanbodem.

De winning van kobalt uit het erts is een vrij complex proces en verloopt in de regel via pre-concentratie, uitlogen met ammoniak of zwavelzuur en chemische precipitatie. Voor uiteindelijke raffinage wordt gebruik gemaakt van elektrolytische reductie.

Metallisch kobalt vindt de volgende toepassingen:

- superlegeringen
- legeringen voor permanente magneten
- cementering van carbides

De voornaamste toepassing van kobalt, ca.50%, ligt in het vervaardigen van superlegeringen met hoge stress- en temperatuurrezistentie. Deze legeringen, die tot 65% kobalt kunnen bevatten, worden o.a. gebruikt in de turbines van vliegtuigmotoren.

In gereedschappen en onderdelen die een grote hardheid en corrosieresistentie vereisen, wordt kobalt gebruik als bindmiddel voor b.v. wolframcarbide en titaancarbide. Deze carbides worden o.a. gebruikt voor zagen, boren en boorkoppen, autokleppen en tanden van graafmachines.

Kobaltoxide en andere verbindingen worden toegevoegd aan verf, keramiek en rubber en worden ook gebruikt als katalysator voor hydrogeneringsprocessen. Chemische tussenproducten zijn kobaltsulfaat, kobaltcarbonaat, kobaltchloride en kobaltacetaat.

Een beperkte hoeveelheid kobalt wordt toegevoegd aan bodems met tekort aan kobalt die gebruikt worden voor het verbouwen van veevoer. Een tekort aan kobalt veroorzaakt slijtageziekte bij schapen. Ook voor mensen is kobalt een essentieel nutriënt als component van vitamine B12. Zo bedraagt de US RDA 3-6 µg Co voor een volwassene.

Tenslotte wordt de isotoop kobalt-60 gebruikt als een goedkope bron van gammastraling in medische apparatuur.

9. MOLYBDEEN (Mo)

9.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Molybdeen (Mo) is een zilverwit oxidevormend overgangsmetaal met atoomnummer 42 en atoomgewicht 95.9. Het soortelijk gewicht bedraagt 10.2 g/cm³. Het smeltpunt van gedegen molybdeen ligt bij 2610°C en het kookpunt bij 5560°C. Het metaal lost niet op in water. Het is wel oplosbaar in aqua regia, heet HNO₃ en heet H₂SO₄ maar niet in NH₃ en HF.

Voorkomen in de primaire omgeving

Molybdeen is zowel chalcofiel als lithofiel, dat wil zeggen dat het in de natuurlijke omgeving zowel sulfiden als oxiden kan vormen.

In vaste gesteenten komt molybdeen niet gedegen voor maar meestal in de vorm MoS₂ (molybdeniet). Molybdeniet is het belangrijkste ertsmineraal van molybdeen en komt veelal voor in associatie met bepaalde koperafzettingen. Minder vaak voorkomend maar wel commercieel interessant zijn wulfeniet (PbMoO₄) en powelliet (Ca(Mo,W)O₄).

Molybdeniet is een zacht vettig aanvoelend mineraal en wordt in Europa gevonden in Saksen, Bohemen, Karinthië, Zweden, Noorwegen, Engeland. Het is een secundair mineraal in granieten; pegmatieten en aplieten. Het komt voor in kwartsaders met cassiteriet, wolframiet en fluoriet. Wulfeniet en powelliet worden gevonden in geoxideerde delen van loodafzettingen.

Molybdeen komt het meest voor in graniet en andere zure magmatische gesteenten met een gehalte van 1-2 ppm. Organische rijke kleihoudende sedimenten kunnen meer dan 2 ppm bevatten.

Voorkomen in de secundaire omgeving

Door verwerking worden de molybdeensulfiden langzaam geoxideerd tot het molybdaat ion MoO₄²⁻, dat domineert bij neutrale en gematigd alkalische omstandigheden, en HMoO₄⁻ dat voorkomt bij lagere pH. Deze ionen slaan na verwerking makkelijk neer in organische complexen, met kalk en met kationen als Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ en Ca²⁺. Ook worden ze vastgelegd in de hydroxy-oxiden van Fe, Al en Mn. Al deze processen zijn pH afhankelijk. Opvallend voor molybdaten is dat ze het meest mobiel zijn bij hogere pH. Molybdaat kan worden vastgelegd in ijzerhydroxiden en naarmate deze verouderen gaan ze moeilijker in oplossing. Uiteindelijk ontstaat dan ferrimolybdite of een andere semi-kristallijne ijzer-molybdeen verbinding.

Achtergrondgehalten

Molybdeenmineralisatie komt vooral voor in associatie met granietachtige gesteenten. Desalniettemin liggen de achtergrondgehalten van Mo in graniet niet hoger dan die in andere stollingsgesteenten. Wereldgemiddelde achtergrondgehalten voor gangbare stollingsgesteenten liggen tussen 0.8 en 1.8 ppm. Gegevens over molybdeengehalten in vaste gesteenten in Europa zijn echter schaars.

Gesteentevormende mineralen bevatten tussen 0.6 en 10 ppm waarbij de hogere gehalten voorkomen in de ijzerrijke mineralen zoals biotiet en hoornblende.

Achtergrondgehaltenes voor sedimenten liggen nog lager dan voor stollingsgesteenten, met uitzondering van recente en kleirijke sedimenten die een vergelijkbaar gehalte hebben.

Wereldwijde Mo gehalten in bodems liggen tussen de 0.013 en 30 ppm met een gemiddelde van ca. 2ppm.

Het achtergrondgehalte voor 'schoon' oppervlaktewater in Noord Europa ligt in de orde van 1.4 ppb.

Details zijn te vinden in de onderstaande Tabel.



Gesteente/Mineraal	Locatie	Gehalte Mo (ppm)	Opmerkingen
Gesteenten			
Graniet	wereld	1.1	Gemiddelde voor aardkorst
Basalt	wereld	1.2	idem
Intermediar	wereld	0.8	Idem voor gesteente met intermediaire samenstelling
Zandsteen	wereld	0.3	Gemiddelde
Schalie	wereld	0.7-2.0	Range van gemiddelden
Carbonaten (o.a. kalksteen)	wereld	0.4	Gemiddelde
Gesteentevormende mineralen			
Kwarts	Rusland	0.3-1.8	In granitische gesteenten
Veldspaat	Rusland	0.72-2.4	idem
Biotiet	Rusland	1.9-9.5	idem
Hoornblendes/amfibool	Rusland	4.0-5.6	idem
Bodems			
Podzol/zandig	Polen	0.2-3.0	
Löss/silt	Polen	0.6-3.0	
Organisch/klei	Groot-Brittannië	0.7-4.5	mediaan = 2.5
	Polen	0.1-6.0	
Bosbodems	Bulgarije	0.3-4.6	
Variabele	Groot-Brittannië	1-5	mediaan = 1.2

Tabel 9: Achtergrondgehalten van molybdeen in gesteenten, mineralen en bodems (op basis van droge stof).

Zware mineralen zoals ilmeniet (FeTiO_3) en magnetiet (Fe_3O_4) kunnen tot enkele honderden ppm's Mo bevatten. Ilmeniet is een niet ongebruikelijk mineraal in Nederland en (bodem)lagen die veel zware mineralen bevatten zouden daarom licht verhoogde Mo-gehalten kunnen hebben.

IJzerertsen bevatten gemiddeld 35 ppm Mo en ijzeroerhoudende bodems kunnen dientengevolge ook een verhoogd gehalte Mo bevatten.

9.2 Mobiliteit

Zoals hierboven reeds besproken lijdt oxidatie van molybdeen in de primaire omgeving tot de vorming van molybdaten die gemakkelijk worden neergeslagen met gangbare kationen als Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} en Mn^{2+} . Co-precipitatie met en adsorptie aan ijzer-, mangaan- en aluminiumhydroxiden speelt ook een belangrijke rol bij het vastleggen van molybdaat. De gevormde verbindingen zijn slecht oplosbaar en zullen tijdens de verwerking van gesteente dus als zodanig worden en in vaste vorm worden vervoerd. Onder oxiderende omstandigheden blijft de chemische mobiliteit van het MoO_4^{2-} complex gering. In gereduceerde omgeving en bij alkalische pH kan het ion echter oplosbare thioverbindingen (b.v. $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$) vormen en als zodanig mobiel worden.

9.3 Productie en industriële toepassingen

Molybdeenertsen zijn sterk geassocieerd met koperertsen. Molybdeen wordt dan ook voor een groot gedeelte gewonnen als bijproduct van de kopermijnbouw. Een beperkt aantal mijnen vooral in Noord Amerika winnen molybdeen als hoofdbestanddeel, o.a. Climax Molybdenum.

De wereldproductie van molybdeen bedroeg 128 000 ton met als hoofdproducenten China, de Verenigde Staten en Chili. In Europa wordt geen molybdeen gewonnen.

Het enige molybdeenerts van belang voor de mijnbouw is molybdeniet (MoS_2). Hieruit worden alle molybdeenproducten vervaardigd met uitzondering van een klein gedeelte dat verkregen wordt uit de recyclage van het metaal.

Producten voor de handel en industrie zijn molybdeniet concentraat, molybdeenoxide (MoO_3), ferromolybdeen, ammonium- en andere molybdaten en molybdeen metaal.

Deze producten vinden de volgende toepassingen:

Molybdeniet in sterk geconcentreerde vorm (99%) wordt als zodanig ingezet als smeermiddel. De rest wordt verbrand ("geroast") tot molybdeenoxide en zwavelzuur. Het zo verkregen onzuivere oxide wordt door reductie omgezet in ferromolybdeen dat op zijn beurt gebruikt wordt voor het maken van allerlei staallegeringen. Molybdeen verhoogt de hardheid en de sterkte van de legering vooral bij hoge temperaturen. Deze staalsoorten worden gebruikt in een groot aantal machines, apparaten en gereedschappen voor transport, de landbouw, elektriciteitsopwekking, de productie van voedingsmiddelen en olie en gasproductie.

Door reductie van zeer zuiver oxide wordt puur molybdeen metaal en metaalpoeder verkregen. Dit wordt gebruikt voor slijtvaste coatings en in speciale legeringen voor lassen, permanente magneten en metaal/glas lijmstoffen.

Verder wordt molybdeen toegepast in oranje pigmenten en in katalysatoren bij oxidatiereductie reacties in de chemische industrie.

In Nederland worden molybdeenproducten vervaardigd door Climax Molybdenum in het Boltlekgebied bij Rotterdam.

Evenals kobalt is molybdeen een essentiële voedingsstof voor planten, mensen en dieren. De minimum dagelijks vereiste inname voor mensen wordt door de WHO opgegeven als 2 μg Mo/kg lichaamsgewicht.

10. SELENIUM (Se)

10.1 Eigenschappen, voorkomen en achtergrondgehalten

Eigenschappen

Selenium (Se) is een aan zwavel verwant element met atoomnummer 34 en atoomgewicht 79.0. Het soortelijk gewicht ligt tussen de 4.28-4.81 g/cm³. Het smeltpunt ligt bij 217°C en het kookpunt bij 684.9°C.

Gedegen selenium heeft een grijze metallische glans en komt voor in drie kristalstructuren die alle onoplosbaar zijn in zowel koud als warm water. Selenium is oplosbaar in zwavelzuur. Het element bezit foto-elektrische eigenschappen en kan wisselstroom in gelijkstroom omzetten.

Voorkomen in de primaire omgeving

Gedegen selenium komt in de natuur zelden voor en dan nog in omgevingen die in Europa en zeker voor Nederland minder relevant zijn, namelijk in de omgeving van fumarolen en in samenhang met uranium-vanadium mineralisatie.

Algemener is het voorkomen van selenium als vervanger van zwavel in sulfiden en dan met name in kopersulfides en pyriet (FeS₂). Selenium vormt een hoofdbestanddeel in de mineralen als clausthaliet PbSe en crookesiet Cu₇(Tl,Ag)Se₄. Ook deze mineralen, seleniden genaamd, zijn echter zeldzaam en worden niet economisch gewonnen. In Europa komen ze voor in de Harz en Bohemen.

Gehalten in belangrijke gesteentevormende mineralen zijn zeer laag en liggen in de regel onder 0.05 ppm, zowel voor de lichte mineralen als kwarts en veldspaat als voor de donkere ferromagnesia als pyroxeen en amfibool. In sedimentaire gesteenten is selenium vaak geassocieerd met kleimineralen.

N.B.: Het vrij bekende mineraal seleniet is een bepaalde vorm van gips (CaSO₄·2H₂O) en heeft dus niets met selenium te maken!

Voorkomen in de secundaire omgeving

Het voorkomen in ongeconsolideerde sedimenten wordt vooral bepaald door de affiniteit van geoxideerde seleniumverbindingen voor de kleifraction van deze sedimenten. Selenium vanuit de primaire omgeving oxideert tot seleniet (SeO₃²⁻) en verder tot selenaat (SeO₄²⁻).

Geoxideerde seleniummineralen, zoals koper-, lood- en nikkelseleniet, zijn echter voornamelijk bekend in de omgeving van ertsafzettingen en het is onwaarschijnlijk dat deze in Nederland voorkomen. Wel zouden als gevolg van het oxideren van sulfiden ijzerselenieten en -selenaten kunnen voorkomen.

Een mogelijk antropogene bron van selenium in de secundaire omgeving ligt in de verbranding van Se-rijke steenkool en het toepassen van de daaruit verkregen vliegash.

Achtergrondgehalten

Achtergrondgehalten van selenium in vaste gesteenten liggen in de regel onder 0.1 ppm. In schalies en kleihoudende sedimenten kan dit oplopen tot 0.6 ppm. Zandsteen bevat 0.05-0.08 ppm. Evenzo zal in ongeconsolideerde kwarts- en veldpaathoudende sedimenten het gehalte aan selenium onder de 0.1 ppm liggen. In kleirijke lagen zou dit echter kunnen oplopen tot 0.5 ppm.

Metaalsulfiden van kunnen zeer hoge gehalten aan selenium bevatten. De hoogste gehalten worden aangetroffen in sulfiden van hypogene herkomst. Zo kan het Se-gehalte in pyriet (ijzersulfide) oplopen tot 3% (30 000 ppm). Voor supergene sulfiden ligt de concentratie veel lager en eerder in de buurt van 10-20 ppm.

Planten nemen gemakkelijk beschikbaar selenium uit de bodem op. Zo kan het seleniumgehalte van veen oplopen tot enkele tientallen ppm droge stof basis. Ook steenkolen kunnen verhoogde seleniumconcentraties bevatten. Bodems zullen vanwege hun

organisch stofgehalte dan ook vaak een wat hoger Se-gehalte hebben dan de onderliggende sedimenten.

De volgende tabel geeft een overzicht van enkele achtergrondgehalten van selenium in vaste gesteenten, sedimenten en bodems. Voor zover mogelijke zijn deze gegevens ontleend aan locaties in Europa.

Mineraal/gesteente	Locatie	Gehalte Se (ppm)	Opmerkingen
Gesteenten			
Basalten	Wereld	0.01-0.05	
Granieten	Wereld	0.01-0.05	
Zandsteen	Wereld	0.05-0.08	
Schalies	Wereld	0.6	
Kalksteen	Wereld	0.03-0.10	
Bodems			
Zandig/podsol	Groot-Brittannië	0.15-0.24	
	Polen	0.06-0.38	mediaan = 0.14
Löss en silt	Polen	0.18-0.60	mediaan = 0.23
Organisch en kleirijk	Polen	0.18-0.60	mediaan = 0.30
Fluviatiel	Polen	0.12-0.34	mediaan = 0.22
Veen	Groot-Brittannië	92-230?	mediaan = 138
	Ierland	3-360?	mediaan = 54

Tabel 10: Achtergrondgehalten van selenium in enkele gesteenten en bodems (op basis van droge stof).

De gehalten in veen in Groot-Brittannië lijken onwaarschijnlijk hoog, zelfs op droge stof basis.

De range van achtergrondgehalten van selenium in zoet oppervlaktewater bedraagt 0.012 tot 0.151 ppb met een log gemiddelde van 0.042. Het betreft hier zoveel mogelijk schoon oppervlaktewater.

10.2 Mobiliteit

Selenium kan de volgende valenties met de daarbij behorende complexen aannemen:

Valentie	Ion	Complex
Se ²⁻	idem	selenide
Se ⁴⁺	SeO ₃ ²⁻	seleniet
Se ⁶⁺	SeO ₄ ²⁻	senaat

De gereduceerde vorm van selenium, Se²⁻ (seleniden en seleniumsulfides), komt slechts in gereduceerde omgeving voor en is vrijwel immobiel.

Oxidatie van selenide tot seleniet geschiedt alleen bij neutrale pH. Alkali-selenietcomplexen zijn oplosbaar, ijzerseleniet daarentegen niet. Bij oxidatie van pyriet kan eventueel gevormd seleniet dus direct vastgelegd worden door de zich eveneens vormende ijzerhydroxides, hetgeen resulteert in een geringe beschikbaarheid voor de plantengroei. Deze adsorptie is echter wel pH-afhankelijk.

Selenaten ontstaan alleen onder extreem oxiderende en alkalische omstandigheden. Ook selenaten zijn oplosbaar, maar worden veel minder vastgelegd door ijzer en blijven dus ook beschikbaar voor opname door planten. Vanwege de extreme omstandigheden waaronder ze gevormd worden zijn selenaten niet relevant voor de Nederlandse bodem.

Selenieten zijn stabiel en kunnen en dus vrij bewegen in waterige omgeving totdat ze worden vastgelegd door adsorptie of precipitatie. In het algemeen zijn de gehalten aan selenium in

de bodem echter zeer gering en, tenzij het gaat om kleiarme en seleniumrijke bodems, mag gesteld worden dat de beschikbaarheid van het element in de bodem zeer gering is. Naast mobilisatie door middel van oxidatie, kan methylering van selenium in Se-rijke en gereduceerde organische bodems een belangrijke rol in de mobilisatie spelen. In zouthoudende bodems kan zowel het gehalte aan Se als de beschikbaarheid daarvan sterk oplopen. Dergelijke situaties doen zich voornamelijk voor in aride gebieden met veel irrigatie. In de San Joaquin Valley in Californië heeft dit aanleiding gegeven tot problemen vanwege de directe beschikbaarheid van selenium voor het vee. De bodem heeft hier van nature verhoogde Se-gehalten die mede door irrigatie worden uitgelooft en zodoende in waterreservoirs terecht komen. In deze reservoirs zorgt verdamping nog eens voor extra concentratie.

10.3 Productie en industriële toepassingen

Hoewel selenium wijd verbreid in de aardkorst voorkomt, zijn tot nu nergens concentraties gevonden die het exploiteren van een seleenmijn rechtvaardigen. Het metaal wordt door middel van een gecompliceerd destillatieproces samen met tellurium gewonnen uit de slibachtige residuen van de electrolytische raffinage van koper. Deze slibben kunnen tot 40 % Se bevatten en worden als zodanig verhandeld.

De jaarlijkse productie van seleen in de gehele wereld bedraagt zo'n 1500 ton, waarvan het merendeel wordt geleverd door de Verenigde Staten, Japan, Duitsland, België en Canada.

Het voornaamste gebruik van selenium is in glas voor de reductie van de groene tint als gevolg van ijzer en in verschillende legeringen met ijzer, koper en lood. Het gebruik in de elektronica, hoewel nog steeds belangrijk, neemt af.

Een derde belangrijke categorie voor de consumptie van selenium zijn chemicaliën en farmaceutica. Selenium wordt o.a. toegepast in kunstmest voor het verbouwen van dierlijke voedingsgewassen, in shampoo en als voedingssupplement voor dieren en mensen.

Selenium wordt ook gebruikt als cadmiumzwavelselenide in de bereiding van rode en oranje pigmenten. Dit gebruik is echter beperkt als gevolg van de hoge kosten en de giftigheid van cadmiumpigmenten.

Zoals reeds valt af te leiden uit het gebruik als voedingssupplement, is selenium een essentieel nutriënt. Aanbevolen dagelijkse hoeveelheden worden aangegeven als 55-70µg Se in de Verenigde Staten en 30-40µg door de WHO.

11. OVERZICHT BODEMGEHALTEN

Als korte samenvatting van de meest relevante getallen uit dit rapport is in de onderstaande tabel een overzicht gegeven van de range van mogelijke achtergrondgehalten van de besproken elementen voor bodems.

Element	Br	I	Ba	Sb	V	Sn	Co	Mo	Se
Min ppm	5	0.85	19	0.05	<6	0.2	0.6	0.1	0.15
Max ppm	100	18	2368	2.32	206	7.7	6.0	6.0	0.6

Tabel 11: Overzicht van natuurlijke gehalten der "exoten" in bodems en ongeconsolideerde sedimenten in de wereld.

De volgende opmerkingen dienen te worden gemaakt:

- 1) De getallen betreffen bodems en ongeconsolideerde sedimenten uit de gehele wereld met inbegrip van: zandbodems, kleibodems, leem, veen, löss, podzolen, gley en bosbodems.
- 2) Enkele uitschieters waarvan niet expliciet duidelijk is dat deze natuurlijke en ongeminaliseerde bodems betreffen zijn achterwege gelaten.
- 3) Het betreft hier grotendeels totaalgehalten.
- 4) De geraadpleegde gegevens zijn niet uitputtend.
- 5) De representativiteit van deze getallen voor de Nederlandse bodem en ondergrond is niet bepaald en dient nader onderzocht te worden.

12. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

12.1 Conclusies

- 1) De sporenelementen beschreven in dit rapport zijn natuurlijk voorkomende elementen in de Nederlandse bodem en in een aantal gevallen zelfs noodzakelijke componenten voor mens, dier en plant.
- 2) De resultaten in dit rapport geven aan dat er wereldwijd voldoende gegevens zijn om door middel van extrapolatie een richtlijn te bepalen voor natuurlijke achtergrondgehalten van de exoten in de Nederlandse bodem.
- 3) Van sommige elementen zoals barium en vanadium zijn gegevens uit de Nederlandse ondergrond bekend, die een richtlijn per bodemtype mogelijk maken.

12.2 Aanbevelingen

Voor een meer gedetailleerde bepaling van natuurlijke achtergrondgehalten van de exoten in de verschillende Nederlandse bodem- of grondtypen is het aan te bevelen om:

- 1) Zoveel mogelijk gegevens te verzamelen uit schoon geachte gebieden in Nederland en deze statistisch te interpreteren. Voor barium en vanadium zou dit b.v. reeds gedaan kunnen worden aan de hand van de sedimentanalyses uit Noord Brabant.
- 2) Voor zover het Nederlandse databestand onvolledig is:
 - in eerste benadering de normale achtergrondgehalten af te leiden uit beschikbare gegevens in Europa of de wereld.
 - deze benadering te toetsen door middel van een aantal representatieve steekmonsters voor de relevante bodemtypes en bodemlagen.
- 3) Een onderzoek te verrichten naar mogelijkheid van processen die leiden tot natuurlijke verhoging van sporenelementen in de bodem, zoals b.v.:
 - antimoon in ijzeroer
 - kobalt in ijzeroer
 - barium in veldspaatrijke lagen
 - jodium en selenium in veen.
- 4) Opstellen van richtlijnen die kunnen helpen bij het bepalen of een verhoogde concentratie aan sporenelementen van natuurlijke of antropogene oorsprong is.

GERAADPLEEGDE BRONNEN

Gaines, R.V. e.a.: Dana's New Mineralogy; The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana Eighth Edition John Wiley and Sons, Inc 1997

Geochem Research BV: Analyses van een selectie van sedimentmonsters uit het boorprogramma ten behoeve van de inrichting van het provinciale meetnet grondwaterkwaliteit Noord Brabant; Utrecht november 1992

Geochem Research BV: Natuurlijke achtergrondgehalten van zware metalen en enkele andere sporenelementen in Nederlands oppervlaktewater; Utrecht januari 1992

Kabata-Pendias A., H. Pendias: Trace elements in soils and plants CRC Press Inc. 1989

Wedepohl, K.H. e.a. Handbook of geochemistry Springer Verlag 1969-1978

US Geological Survey: Minerals Yearbook 2002, 2003

United States Department of the Interior; Bureau of mines bulletin: Mineral facts and problems; 1985 Edition

Verklarende woordenlijst

Albiet:	Natriumrijk eindlid van de mengreeks van veldspaten (zie plagioklaas).
Alluviaal:	Gezegd van afzetting veroorzaakt door een rivier of stromend water.
Amfibool:	Groep van donkere ferromagnesiummineralen met algemene formule $A_{2-3}B_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2$ waarin A = Mg, Fe ²⁺ , Ca, Na en B = Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , of Al
Andesiet:	Uitvloeiingsvariant van dioriet.
Anorthiet:	Calciumrijk eindlid van de mengreeks van veldspaten (zie plagioklaas).
Apatiet:	Algemeen voorkomend fosfaatmineraal $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$
Basalt:	Magmatisch uitvloeiingsgesteente, chemisch en mineralogisch gezien gelijk aan gabbro.
Basisch:	Basische gesteenten hebben een laag SiO ₂ gehalte in tegenstelling tot zure, die veel SiO ₂ en vrije kwarts bevatten.
Biotiet:	Belangrijk gesteentevormend mineraal uit de glimmergroep met algemene formule $K(Mg^{2+}, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})Si_3O_{10}(OH)_2$. Zie ook mica's.
Carbonatiet:	Een carbonaatgesteente van magmatische oorsprong.
Chalcofiel:	Element dat makkelijker een sulfide vormt dan een oxide.
Duniet:	Gesteente dan voor meer dan 90% uit olivijn bestaat.
Dioriet:	Magmatisch dieptegesteente dat qua compositie tussen gabbro en graniet ligt.
Eclogiet:	Kristallijn gesteente dat hoofdzakelijk uit granaat en natriumrijke pyroxeen bestaat.
Evaporieten:	Gesteentelagen ontstaan door indamping van zeewater waarbij de verdamping groter is dan de aanvoer van water. Gips en zoutlagen worden zo gevormd.
Fluviatiel:	Door een rivier bewerkstelligd.
Fumarole:	Uitlaat voor vulkanische gassen, meestal langs breuken in een vulkaanflank of in de krater.
Gabbro:	Groep van donkergekleurde basische intrusieve gesteenten vnl. samengesteld uit basische plagioklaas en clinopyroxeen
Gley:	Slecht ontwaterde bodem waarin door reductie (rotting) ijzer neerslaat, grijzige kleur.
Granaat:	Mineraal met de samenstelling $A_3B_2(SiO_4)_3$ waarin A = Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ en Mn ²⁺ . B = Al, Fe ³⁺ , Cr, Mn ³⁺ en V ³⁺ . Komt vooral voor in metamorfe gesteenten maar ook als accessoirisch mineraal in magmatische gesteenten.
Graniet:	Een stollingsgesteente, samengesteld uit vnl. kwarts en alkaliveldspaat
Grauwacke:	Donkergrijze slecht gesorteerde grove zandsteen, vnl. bestaande uit kwarts en veldspaat met klei in de matrix
Greisen:	Een granitisch gesteente bestaand uit kwarts en mica's.
Hematiet:	Fe ₂ O ₃ , veelvoorkomend ijzermineraal.
Hoornblende:	Mineraal dat behoort tot de amfibool groep $Ca_2(Fe, Mg)_4Al_2Si_7O_{22}(OH)_2$
Illiet:	Kleimineraal $K_{1,5-1,0}Al_4(Al_{1,5-1,0}, Si_{6,5-7}O_{20})(OH)_2$.
Ilmeniet:	FeTiO ₃ , veelvoorkomend accessoirisch mineraal in magmatische en metamorfe gesteenten.
Lacustrien:	Afzetting of landschapkenmerk veroorzaakt door een meer.
Lithofiel:	Element dat zich bij voorkeur in de silicaatfase concentreert.
Magnetiet:	Fe ₃ O ₄ , veelvoorkomend ijzermineraal. Zwart en magnetisch.
Mafisch:	Van stollingsgesteente, samengesteld uit vnl. donkere ferromagnesium mineralen
Mergel:	Fijnkorrelig sedimentair gesteente bestaande uit 35-65% klei en 65-35% kalk
Metabasiet:	Naam voor metamorf basisch gesteente dat door metamorfose alle oorspronkelijke kenmerken is verloren.
Mica's	Groep van mineralen waartoe biotiet, muscoviet en phlogopiet behoren.
Montmorilloniet:	Kleimineraal $(1/2Ca, Na)_{0,7}(Al, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$
Muscoviet:	Mineraal uit de glimmergroep $KAl_2(Al, Si)_3O_{10}(OH)_2$
Olivijn:	grijsgroen ijzer-magnesiumsilicaat $(Fe^{2+}, Mg^{2+})_2SiO_4$
Pegmatiet:	Ganggesteente met grote mineralen, lijkt qua samenstelling meestal op graniet.
Peridotiet:	Magnesiumrijk stollingsgesteente grotendeels samengesteld uit olivijn.
Podzol:	Bodem met een organische toplaag, een dunne minerale en organische bovenlaag, een uitgespoelde laag en een laag waarin ijzer, aluminium en organische bestanddelen weer zijn neergeslagen.
Pyriet:	FeS ₂ , meest voorkomende sulfide op aarde. Werd door het bronsglede glimmende uiterlijk vaak aangezien voor goud (fools gold).
Pyroxeen:	Donkergekleurd, gesteentevormend mineraal met structuur $ABSi_2O_6$ waarin A = Mg, Fe ²⁺ , Ca, Na en B = Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ca, Mn, Cr of Al



Plagioklaas:	Groep van trikliene veldspaten met algemene formule $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8$
Schalie:	Fijnkorrelig detritisch sedimentair gesteente, gevormd door compactie van klei, silt of modder.
Serpentinit:	Gesteente dat vrijwel geheel bestaat uit serpentijnmineralen. Serpentijn mineralen zijn omgezette (verweerde) pyroxeen en olivijn.
Skarn:	Hydrothermaal omgezet kalkgesteente.
Ultrabasisch:	Van stollingsgesteenten, zeer weinig silica bevattend in de regel < 44%
Veldspaat:	Groep van veelvoorkomende gesteentevormende mineralen met algemene formule $M\text{Al}(\text{Al,Si})_3\text{O}_8$ waarin $M=\text{K,Na,Ca,Ba,Rb,Sr}$ en Fe.

Enkele gebruikte grootheden:

1 ppm = 1 part per million = 10^{-6} Kg/Kg = 1 mg/l (voorvloeistoffen met een s.g. = 1)

1 ppb = 1 part per billion = 10^{-9} Kg/Kg = 1 μg /l (voor vloeistoffen met een s.g. = 1)

