De vorming van verkiezelingen en vuursteen in kalksteenafzettingen

Mario Maessen
mario.maessen@upcmail.nl

Tom Reijers
tjareijers@hetnet.nl

Wie regelmatig fossielen zoekt in kalksteen zal het opvallen dat er op sommige locaties erg veel vuursteen in voorkomt. Soms zijn ook de fossielen zelf geheel vervangen door vuursteen, alsof ze daarin zijn "ingevroren". Een fossielenexcursie naar Denemarken in 2011 stond voor een groot deel in het teken van tot vuursteen verkiezelde zee-egels (zie de omslagfoto van dit nummer van G&H), en riep de vraag op: waarom zit er zoveel vuursteen in kalk?

De eerste auteur analyseert die vraag hier met de subvragen:
(1) Waarom wordt van de vele kwartsvarianten juist vuursteen afgezet? en (2) Waarom wordt vuursteen in kalksteen afgezet? Dit deel is een samenvatting van een artikel dat eerder in de Geograaf is uitgebracht. De tweede auteur geeft een verdere dimensie aan het verhaal door ook de verkiezeling van koralen en stromatoporen in de Boven-Devonische *Portilla Formatie* in het Cantabrische Gebergte in Noordwest-Spanje te bespreken.

Afbeelding linkerpagina | *Deze doorsnede door een verkiezeld stammetje van een fossiele varen (Tiatea singularis, Perm, Araguiana Petrified Forest, Brazilë) laat zien hoe gedetailleerd structuren door verkiezeling kunnen worden vastgelegd: niet alleen de vaatbundels, maar ook al hun afzonderlijke cellen zijn zichtbaar.*

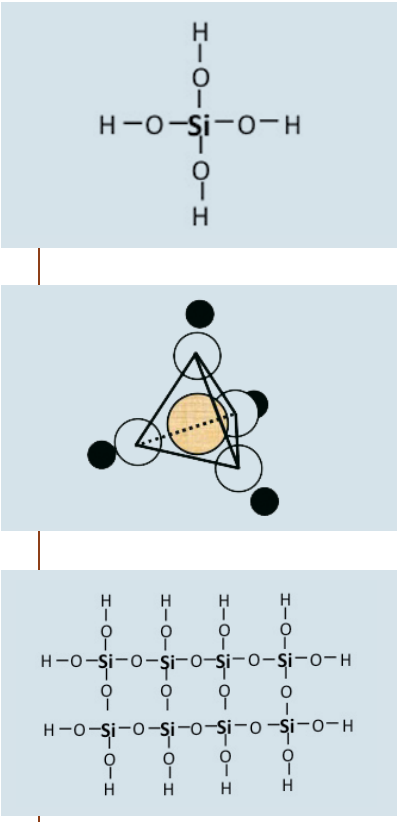
Kwartsafzettingen

Begrip over vuursteenvorming vereist enige kennis over de verschijningsvormen kwarts en kwartsafzetting. Vuursteen is slechts een van de vele kwartsvormen; elke vorm heeft eigen vormingsomstandigheden. Hier concentreren we ons op vroege, ondiepe kwartsvorming en -verkiezeling uit een waterige omgeving bij lage temperatuur. Kwarts gevormd onder hoge druk en/of temperatuur wordt hier niet besproken. De "kwarts-groep" heeft veel varianten. Alle hebben als basis zuiver siliciumoxide (SiO_2), een verbinding tussen de twee meest voorkomende elementen van de aardkorst, silicium (Si) en zuurstof (O). SiO_2 lost langzaam op in water door zich te binden met twee H_2O moleculen volgens de reactie: $SiO_2+2H_2O \rightarrow SiH_4O_4$ (kiezelzuur). Het gevormde molecuul heeft de een structuur zoals getoond in afbeelding 1 en afbeelding 2. In de natuur is kristalvorming niet altijd perfect zeshoekig; de kristalstructuur kan subtiel veranderen, zodat bijvoorbeeld calcedoon ontstaat (Afb. 3). Dat is een amorfe verzameling microscopisch kleine kristallen (micro- of cryptocristallijn) die onder de elektronenmicroscoop zichtbaar worden. Die structuur maakt het materiaal homogeen zonder voorkeurssplijtrichting. Breuken zijn dan ook schelpvormig *(conchoidaal)* met scherpe randen. Daarom was vuursteen in de steentijd zo waardevol. Er is een enorme variatie in structuur en kleur, elk met een eigen naam zoals agaat (Afb. 4), jaspis, amethyst aventurijn, carneool, chrysopraas, heliotroop, onyx, enz.).

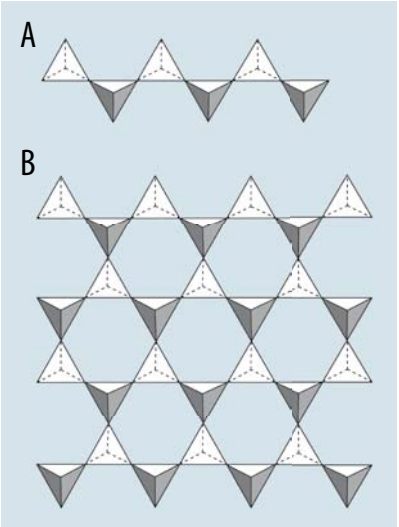
Mineralogisch gezien is vuursteen een vorm van *chert*, wat een verzamelnaam is voor zowel amorfe als micro/cryptokristallijne kwartsafzettingen. Het woord *chert* wordt meestal gebruikt als de afzettingen gesteentevormend zijn terwijl "vuursteen" meestal wordt gebruikt voor kleine knollen van crypttokristallijn kwarts in een grondmassa van kalksteen. Soms worden vormen van verkiezeld hout ook "vuursteen" genoemd, net als sommige gebande afzettingen. Het zijn steeds harde, homogene en cryptokristallijne gesteenten met een mooie conchoidale breuk. Vuursteen wordt ook wel *flint* (Engels) of *silex* (Frans) genoemd.

Kristallisatie van kwarts uit een vloeistof

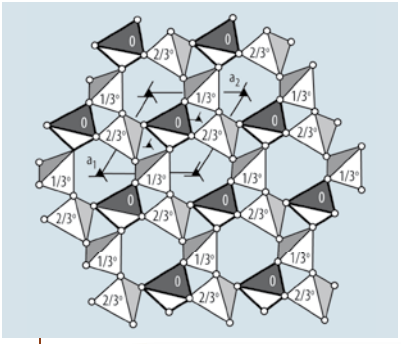
Kwartsmineralen kristalliseren uit een kiezelzuuroplossing. De kiezelzuurconcentratie beïnvloedt de vorming van kristallen omdat opgelost kiezelzuur al in oplossing de neiging heeft om ketens te vormen. In lage concentraties is er in de vloeistof weinig kiemvorming en is de kristalaangroei regelmatig, laag na laag

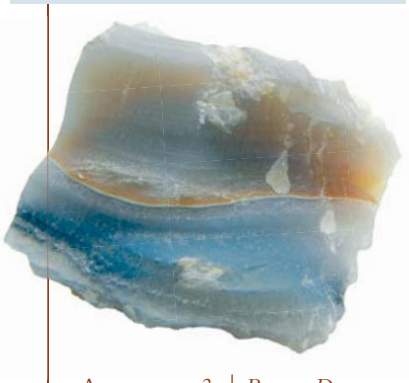


Afbeelding 1. | *Boven: Eén atoom silicium (Si) wordt omringd door vier zuurstofatomen (O) die elk een waterstofatoom (H) binden. Midden: In werkelijkheid is het molecuul een viervlak (tetraëder). Onder: Zulke moleculen binden (poymeriseren) zich in een kristalrooster aan elkaar onder afsplitsing van H_2O.*



Afbeelding 2. | *Ruimtelijke weergave van de kiezelzuur-polymeren in het kristalrooster uit afbeelding 1. Hier komt de zeshoekige structuur naar voren. Deze zeshoekige structuur komt terug in de bekende zeshoekige kwartskristallen (foto links)*





Afbeelding 3. | *Boven: De stapeling in het chalcedoon-kristalrooster is anders dan die van kwarts (Afb. 2). Onder: In plaats van rechte structuren ontstaan kleine spiraalvormige kristalletjes (fibers genoemd) die in elkaar groeien.*

als zeshoekige kristallen (Afb.2). In sommige fabrieken worden op die manier zeer zuivere kwartskristallen gemaakt o.a. voor sieraden, optische instrumenten en kwartsklokken. Bij hogere concentraties vindt er in de oplossing al gedeeltelijke ketenvorming plaats. Hierdoor ontstaan gelijktijdig veel kristalkiemen die samen een microscristallijne structuur vormen (Afb.3). Bij geode-opvullingen slaat eerst een band van agaat (chalcedoon) neer op de geode-wanden. Als bijna al het kiezelzuur is neergeslagen, kristalliseert het laatste restje uit als fraaie kwartskristallen (bv. amethystkristallen, of in het centrum van agaten, zoals in Afb. 4). Organisch materiaal is soms de 'kiem' voor kwarts- of chalcedoonvorming. Lignine (de basisstof van hout) bestaat uit suikerketen met veel vrije OH-roepen (net als bij opgelost kiezelzuur). Die OH-groepen zijn de kiemen voor de mineralen kwarts of chalcedoon. Soms gaat zulke hout-verkiezeling zo goed dat de houtcel-wanden exact vervangen wordt door kwarts (zie Steur & de Kruyk, 2012). Dan wordt de celstructuur in kwarts gekopieerd, waardoor ze honderden miljoenen jaren intact blijven (zie de afbeelding boven de titel van dit artikel).

De geochemische kringloop van kwarts

Alle kwartsmineralen en silicaten lossen enigszins op in water en vormen kiezelzuur. Bij hogere temperaturen gebeurt dat sneller. Kiezelzuur van diep (warm) grondwater kan in het oppervlaktewater en uiteindelijk in de zee terecht komen. In warme klimaatperioden, met veel neerslag, verweren kleimineralen en spoelt het kiezelzuur uit via het grondwater en de zee. Ook bij vulkaanuitbarstingen komt veel silica-rijk vulkanisch materiaal beschikbaar. Bij voldoende kiezelzuur slaat dat op de bodem van de zee neer als amorfe, chalcedoon-achtige gebande afzettingen met de verzamelnaam chert. In Precambrische *Banded Iron Formations* (BIF; Afb. 5) wisselt *chert* af met ijzeroxide-afzettingen. Zulke kiezelzuuruitspoeling naar zee trad afwisselend op in de hele geologische aardgeschiedenis, zodat er perioden waren met en zonder *chert* afzettingen. We zagen al dat organische materie, waaronder levende organismen, een rol spelen in de binding van het kiezelzuur als "kiem' voor *chert*-afzettingen. In dat proces fossiliseren de

Afbeelding 4. | *In geoden zien we dat het laatste deel van het opgeloste kiezelzuur tot onder de chalcedoongrens. Dan zien we, zoals in deze agaat, chalcedoon-ringen aan de buitenkant, en kwartskristallen in het centrum.*

Afbeelding 5. | *Boven: Banded Iron Formation (Australië; foto: Piet Vierbergen). Onder: Microfoto en een laser Raman beeld (inzet) van een ±3,47 miljard jaar oud draadvormig microsfossiel in de West-Australische Apex chert. De Raman analyse laat zien dat het donkere materiaal koolstof is.*

organismen zelf ook. Heel vroege voorbeelden zijn afzettingen in het *Apex-chert* in Australië met buitengewoon primitieve eencellige fossielen van 3,4 miljard jaar oud (Afb. 5, inzet). Ook de beroemde opaalafzettingen in Australië blijken onder de microscoop resten van bacteriën te bevatten.

Het opgeloste kiezelzuur slaat niet altijd direct neer. Sommige organismen zoals sponzen, radiolariën en diatomeeën hebben een kiezelzuur-skelet dat gevormd is uit kiezelzuur dat is opgelost in het omringende water. In Denemarken bestaat de afzetting "Moler" voor bijna 100% uit diatomeeënskeletjes. Na afsterven van de diatomeeën en sponzen lost het kiezelzuur uit de skeletten op en concentreert zich in de toplaag van de zeebodem waardoor de concentratie kiezelzuur in het poriewater zo hoog op kan lopen, dat kwarts of chalcedoon werd afgezet.

Verkiezeling

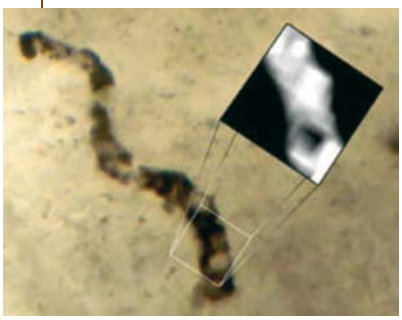
Een vloeistof die tot boven de chalcedoon-grens is verzadigd met kiezelzuur levert niet altijd massief gelaagde chalcedoon op. In skeletholten bijvoorbeeld, kan het kiezelzuur direct polymeriseren tot een ongeorganiseerde, sterk water-houdende gel (opaal-A). Het feit dat het kiezelzuur afkomstig is van organisch gevormde skeletjes is van belang omdat deze skeletjes zelf ook al bestaan uit opaliet ofwel opaal-A. Bij het oplossen van deze skeletjes lost het opaal-A niet geheel op tot vrij kiezelzuur, maar blijven brokstukjes opaal-A in oplossing. Hierdoor verloopt de vorming van opaal-A makkelijker. In dit stadium is het kiezelzuur nog niet volledig gepolymeriseerd. Bij verdergaande verkiezeling splitst meer water af en wordt het materiaal harder. Ook dan bevat het nog 3-20% water en wordt het opaal-CT genoemd. Het heeft nog niet de volledige hardheid en sterkte van vuursteen. Bij nog verdergaande verkiezeling gaat de kristalvorming door. Het laatste water wordt uitgedreven, waardoor een stevig, cryptokristallijn materiaal ontstaat:chalcedoon of microkristallijn kwarts. Het materiaal wordt homogener en harder naarmate er minder verontreinigingen zijn ingesloten. Zulke niet verontreinigde *chert* in kalksteen wordt meestal "vuursteen" genoemd. Als *chert* wel verontreinigd is, krijgt het een andere structuur; bij vuursteenverontreiniging met kalksteen (het witte randje aan de buitenkant van vuursteenknollen, de *cortex*) heet dat *porcellaniet* (Afb. 6).

De kwaliteit van de gebruikte vuursteen in de steentijd hing af van de puurheid van de moedervloeistof en de mate waarin het chalcedoon homogeen en voldoende fijn was uitgekristalliseerd. Alleen dan kreeg de vuursteen mooie, scherpe, schelpvormige breuken die bijgeslepen konden worden. Schone vuursteen is lichtbruin; toenemende verontreiniging van organisch materiaal maakt het zwart en ijzer maakt het rood.

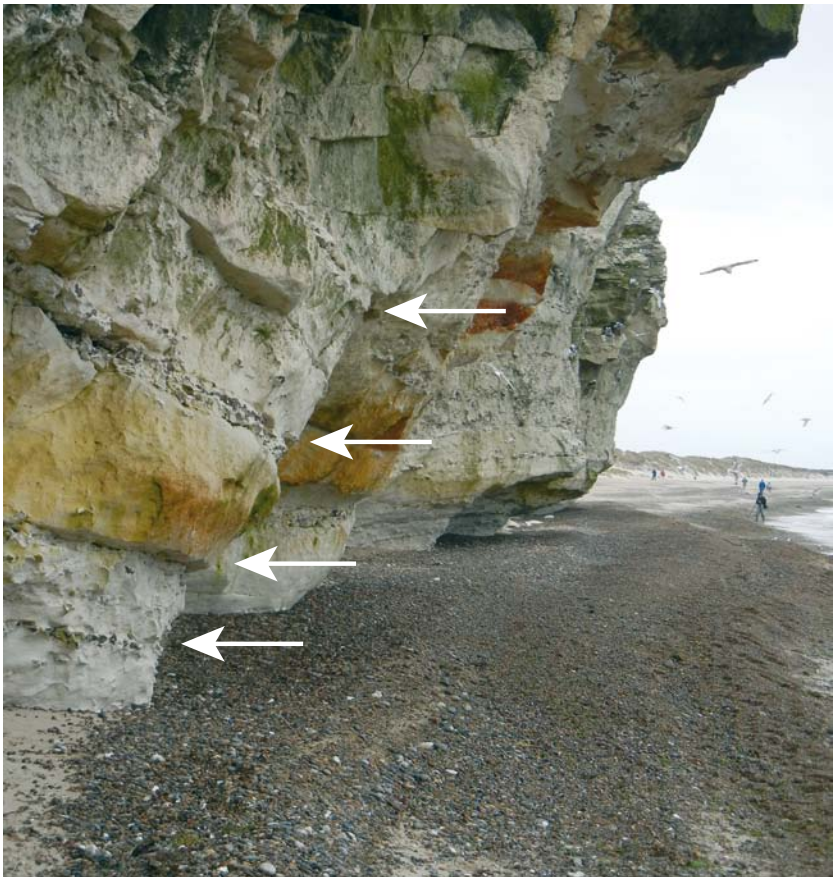
Zee-egels van vuursteen in Denemarken

Tijdens een fossielenexcursie in Denemarken in 2011 werden veel verkiezelde zee-egels gevonden (Afb. 6, rechts). Waarom verkiezeling precies daar? Madsen & Stemmerik (2010) gaven hiervoor een hypothese.

In perioden met voldoende kiezelzuur groeiden er op de zeebodem diatomeeën en sponzen. Na afsterven werden die begraven door nieuw sediment. De silicium-skeletjes losten op, waardoor de concentratie kiezelzuur in het poriënwater steeg. Dit kiezelzuur sloeg neer in holten in de kalksteen als amorf opaal, of als silicagel. Bij snelle sedimentatie verdeelde dit silicium zich in de kalkporiën en bleef het onzichtbaar. Maar als de sedimentatie werd onderbroken, ontstond er een chemische gelaagdheid in de sedimenten. Enkele centimeters onder het zeebodemoppervlak werd dan door bacteriën organisch materiaal van afgestorven organismen afgebroken. Dit proces verbruikte alle aanwezige zuurstof, en het aanwezige sulfaat werd omgezet tot sulfide. Weer in de zuurstofhoudende zone reageerde dit sulfide het met zuurstof en vormde zo zwavelzuur. Dit zuur loste



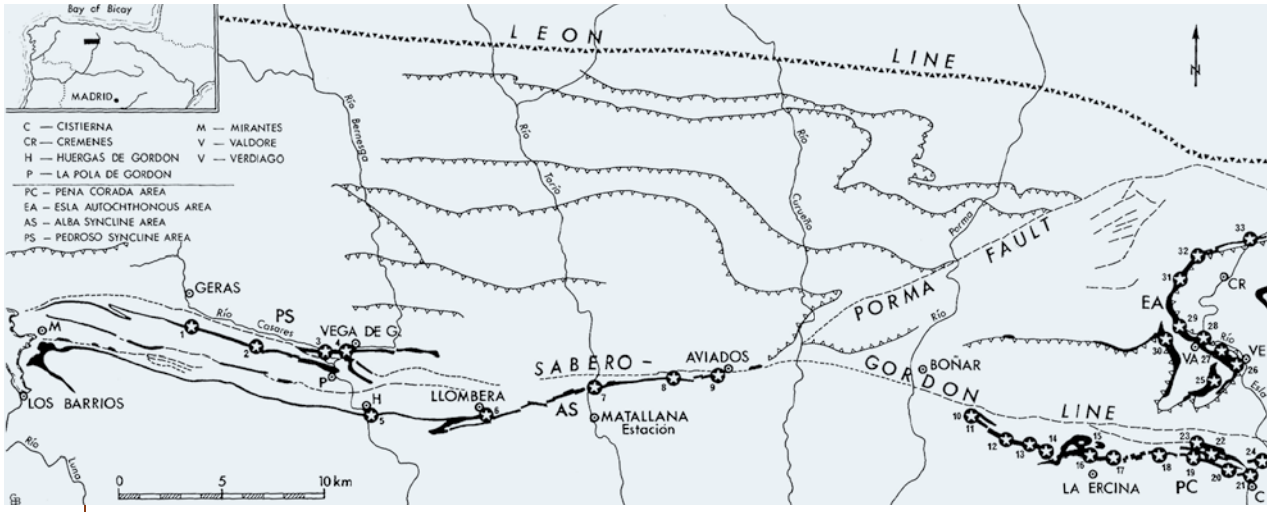
Afbeelding 6. | *Boven: Een halve, doorgezaagde zee-egel uit de grind-groeve bij Günderup, Jutland, Denemarken (ouderdom: Danien; soort: Echinocorys slucatauit). Onder: doorsnede door deze zee-egel, met witte porcellaniet-korst aan de buitenkant.*



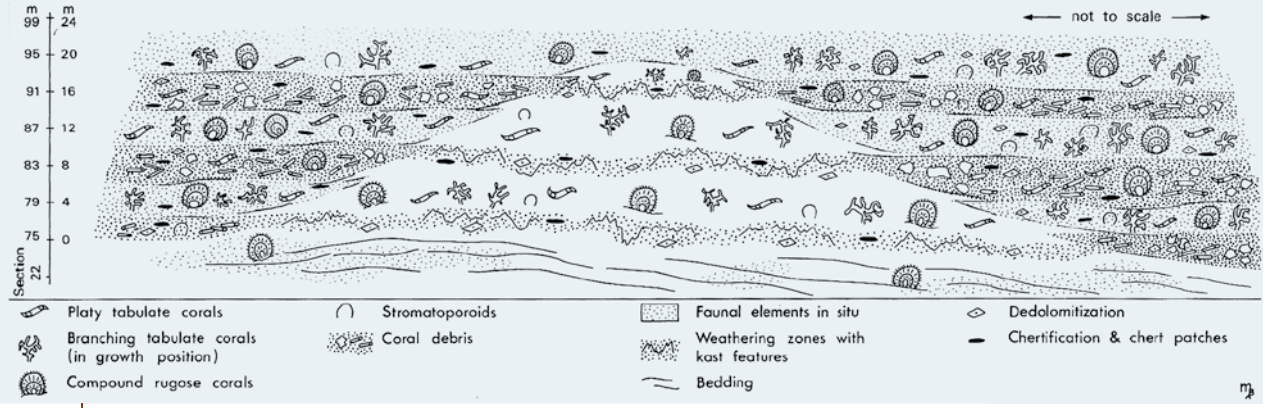
Afbeelding 7. | *Rechts: Vuursteenlagen (pijlen) in Bulbjerg (Denemarken); in deze, vroeger door graafgangen doorboorde lagen, sloeg de vuursteen in de vorm van knollen neer. Links: Gesilificeerde zee-egels in het Moler Museum, Denemarken.*

vooral de magnesiumcarbonaten (dolomiet) op. Oplossend magnesiumcarbonaat fungeerde als een "kiem" voor het neerslaan van kiezelzuur als opaal-CT. Vervolgens daalde de kiezelzuurconcentratie in het poriënwater. Het reeds neergeslagen silicagel en amorfe opaal in de onderliggende lagen losten hierdoor weer op. Vervolgens sloeg dit nieuw opgeloste kiezelzuur neer op de opaal-CT kiemen. Op het grensvlak, waar het sulfide reageert met zuurstof, bleef daardoor het opaal verder doorgroeien. Het wegvreten van kalk door het zwavelzuur gaf nieuwe ruimte voor de aangroei van opaal-CT. Omdat juist in graafgangen (van bv. wormen) in de bodem veel grondwatertransport plaatsvond, sloeg vooral dáár het opaal neer. Daarom hebben de vuursteenknollen vaak de vorm van graafgangen (Afb. 7).

Isotopenanalyse van resten opaal-CT laat zien dat de vorming ervan plaats vond bij een temperatuur van ±15 °C dus net onder het oppervlak. Na verdere begraving rekristalliseerde het gevormde opaal-CT tot chalcedoon of microkristallijn kwarts, dus vuursteen. Deze rekristallisatie is temperatuurafhankelijk en geschiedt langzaam. De rekristallisatie duurde, onder enige druk en iets verhoogde temperatuur (17- 45 °C), enkele tientallen miljoenen jaren. Het wegrotten van het lichaam van de gefossiliseerde zee-egels liet ruimte achter waarin zich dit



Afbeelding 8. | *Het in Noordwest-Spanje onderzochte gebied met riffen van diverse aard.*



Afbeelding 9. | *Massive biohermen (riffen) omringd met gelaagde rifafzettingen (biostromen) met veel silicificatie-lagen (zwarte knollen).*

opaal-CT kon afzetten. Dit wegrotten droeg bij aan een tijdelijk, lokaal zuurstofgebrek en daarmee sulfide-vorming. Latere reactie van de sulfides met zuurstof tot zwavelzuur vrat de omringende kalkschaal weg. Daar waar voldoende zuur en kiezelzuur aanwezig was, nam opaal-CT de plaats in van de zee-egels en hardde het verder uit tot vuursteen. Zo ontstond vuursteen door gehele of gedeeltelijke substitutie van kalksteen.

Silicificaties in Noordwest-Spanje

In Noordwest-Spanje is het Paleozoïcum goed ontsloten en goed toegankelijk voor excursies. De Boven-Devonische *Portilla Formatie* (Reijers, 1972) is een uitgestrekte rif-provincie (Afb. 8) met zeven kalksteenfacies (Afb. 9). In *biostromen* (= gelaagde rif-afzettingen) komt plaatselijk veel verkiezeling voor van koralen en stromatoporen. Die gelaagde verkiezelingen fungeren als referentielagen bij geologische kartering. Evenals in het Krijt van Denemarken bestaat hier een verband tussen afzettingsomstandigheden en vroege diagenese. Verkiezeling is een "vroeg en ondiep diagenetisch proces". In het veld komen knollige silica-plekken voor, vaak in lagen van verkiezelde, maar goed herkenbare organismen (Afb. 10), vooral in biostromen naast biohermen (Afb. 8). Vaak is de calcitische grondmassa selectief verkiezeld, maar werd dolomiet niet aangetast. De herkomst van het silica is bij de Portilla onduidelijk. Er zijn geen tekenen van woestijnen, vulkanische aanvoer of silica-bevattende organismen. Het meest waarschijnlijk is dat silica afkomstig is van bodem-vormend processen in ondiepe zeeën zoals besproken door Fairbridge (1967, p. 58). De plaatsen van neerslag van kiezelzuur in de Portilla Formatie zijn vooral de lichaamsholten van coelenteraten (= holtedieren). Dat komt overeen met de analyse van de situatie in Denemarken. Misschien is neerslag van SiO_2 een gevolg geweest van periodes van uitdroging tijdens blootstelling aan daglicht (Rutten, 1957, p. 436), waarna ook dolomitisatie kon plaatsvinden. Behalve verkiezelingen, maken veel sedimentaire en structureel-geologische verschijnselen dit gebied tot een aantrekkelijke excursiebestemming.

Afbeelding 10 | *Links: Knollige chertlagen in biostromaire kalksteen lateraal van biohermen (zie Afb.8). Rechts: Verkiezelde thamnopore koralen, geconcentreerd in speciale lagen.*

LITERATUUR

Fairbridge, R.W., 1967.
Phases of diagenesis and autigenesis. In: (Larsen, G. & Chilingar, G.V., eds.) Diagenesis in sediments, Vol. 8 of Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam: pp. 19-90.

Madsen, H.B. & Stemmerik, L., 2010.
Diagenesis of flint and porcellanite in the Maastrichtian Chalk at Stevns Klint, Danmark. Journal of Sedimentary Research 80: pp. 578–588.

Reijers, T.J.A., 1972.
Facies and diagenesis of the Devonaian Portilla Limestone Formation between the river Esla and the Embalse de la Luna, Cantabrian Mountains, Spain, Leidse Geologische Mededelingen 47, pp.163-249.

Rutten, M. G., 1957.
Remarks on the genesis of flints. Am. Jour. Sci. 255: pp. 432-439.

Steur, H. & H. de Kruyk, 2012.
Avontuur in loofhout. Grondboor & Hamer 3: pp. 276-281.