

# Paleontologie en mineralogie hand in hand

## Kristallen in fossiele zee-egels

Hans L. Bongaerts, Roland Meuris & John W.M. Jagt

Uit de enorme hoeveelheden vuursteen die te vinden zijn op het meest zuidelijke (Belgische) deel van de Sint Pietersberg, ter hoogte van de grote kalksteengroeves 'Ciments Portland Liégeois SA' en 'Cimenteries Briqueteries Réunies' (Haccourt-Lixhe, provincie Luik) is, met vereende krachten, al menige fossiele zee-egel te voorschijn getoverd (Van der Ham, 1984, 1995; Van der Ham *et al.*, 1987). Minder bekend is de associatie van mineralen met deze zee-egels. Kristallen, weliswaar van bescheiden afmeting, zijn tot ontwikkeling gekomen in kleine holtes die ontstonden op plaatsen waar de oorspronkelijke schaal niet volledig met sediment was volgelopen. Gips en volledige pseudomorfen<sup>1</sup> van limoniet naar pyriet, afkomstig uit een vuursteenblok vol met *Hemiaster (Bolbaster) koninckanus* D'ORBIGNY 1855 en andere zee-egels, worden hier voor het voetlicht gebracht. Hieruit mag blijken dat het ook voor mineralenliefhebbers lonend kan zijn, kapotte vuursteen-zee-egels mee te nemen.

### De aanleiding

Het vuursteeneluvium<sup>2</sup> in de buurt van Haccourt-Lixhe (Belgische provincie Luik) heeft al menige spectaculaire vondst opgeleverd. Een handvol (amateur)paleontologen heeft zich tot doel gesteld, een zo groot mogelijke diversiteit aan fossielen, in hoofdzaak zee-egels, uit deze vuurstenen te halen. Uit paleontologisch oogpunt zijn de zee-egelfauna's uit deze afzetting van groot belang, hoewel er nog diverse haken en ogen aan kleven, vooral als het gaat om de stratigrafische inpassing van de vondsten. Doorgaans tonen in vuursteen bewaard gebleven zee-egels veel meer details dan vergelijkbare vondsten, gedaan in de grofkorrelige kalken van Laat-Maastrichtien ouderdom (ca. 65,5-67 miljoen jaar geleden) in de omgeving van Maastricht. Niet alleen zijn er vaak sedimentkorrels gekit aan de buitenzijde, maar ook het verschijnsel rekristallisatie heeft zee-egels uit zulke afzettingen geen goed gedaan. Hoewel het bij de vuursteen-zee-egels slechts gaat om steenker-

nen en afdrucken, is de bewaringstoestand voorbeeldig te noemen. Details van zowel buiten- als binnenkant van de oorspronkelijke zee-egelschaal zijn tot in de puntjes nagevormd in de vuursteen. Wat te denken van rijen putjes (Van der Ham, 1985; Defour *et al.*, 1994) aan de binnenzijde van de schaal die de oorspronkelijke ophanging van de darmen vertegenwoordigen? Alleen al door dit soort details genieten de zee-egels uit het zogenoemde vuursteeneluvium een zekere faam.

De constatering dat mineralenverzamelaars in het algemeen niet echt warm lopen voor fossielen, en fossielenfreaks vaak een grote boog om mineralen maken, is natuurlijk niet nieuw. Dat deze disciplines echter soms hand in hand kunnen gaan, mag blijken uit het onderstaande voorbeeld. Uit een blok vuursteen uit het eluvium van Haccourt kwam een groot aantal exemplaren van de kleine, gravende zee-egel *Hemiaster (Bolbaster) koninckanus* te voorschijn. Hieronder bevonden zich twee, waarbij de binnenzijde van de schaal niet volledig was opgevuld. Als gevolg hiervan zijn deze steenkernen niet compleet; de breuk correspondeert met een vlak vol kleine kristallen. Volledige pseudomorfen van limoniet naar pyriet krijgen hieronder de nodige aandacht; daarnaast is gips herkend. De beschreven exemplaren maken deel uit van de collecties van het Natuurhistorisch Museum Maastricht (NHMM registratie nummers).

### De interpretatie

Limoniet, door Clark (1993, p. 400) omschreven als 'hydrated oxide of Fe<sup>3+</sup>', komt in zuidelijk Limburg en omgeving in diverse geologische milieus voor (Bongaerts 1986). Bekend zijn onder andere lokaal ontstane banken, concreties en andere concentraties in sedimenten van pleistocene ouderdom. Vaak ontstaat limoniet als gevolg van oxidatie (roest) van Fe-sulfiden (ijzersulfiden), met name pyriet (FeS<sub>2</sub>). Mineralogisch vormt goethiet [ $\alpha$ -FeO(OH)] het hoofdbestanddeel van

limoniet. Daarnaast komen kleinere hoeveelheden lepidokroket [ $\gamma$ -FeO(OH)] voor. De limonietstructuur kan los-poederachtig tot compact zijn, wat afhankelijk is van o.a. de waterinhoud.

Pyriet is een algemeen voorkomend sulfide dat in een zeer uiteenlopend milieu tot ontwikkeling kan komen, variërend van magmatisch, metamorf tot sedimentair. Een uitgebreid onderzoek naar het ontstaan van Fe-sulfiden door bacteriële activiteiten is uitgevoerd door Rickard (1969). Pyriet is een regelmatige verschijning in carbonaten uit het Laat-Krijt in Maastricht en omgeving (Zijlstra 1994); in het veld aan te treffen als concreties met vaak goed ontwikkelde kristallen aan de buitenzijde. In de Formatie van Aken (? Midden-Santonien tot ? Vroeg-Campanien) komt het plaatselijk in grote hoeveelheden voor.

Kristalliserend in het kubische systeem heeft het overgrote deel van de pyrietkristallen de vorm van de hexaëder {100}, pentagondodecaëder {210}, octaëder {111} en combinaties van deze hoofdvormen<sup>3</sup>. In het algemeen is de meest voorkomende vorm de eerstgenoemde, de minst voorkomende de octaëdrische. Door diverse auteurs (o.a. Endo 1978) is onderzocht op welke manier de kristalvorm wordt beïnvloed door het milieu waarin de pyrietkristallen groeien. Onder ideale omstandigheden ontstaan veelal octaëders, terwijl hexaëders voorkomen onder minder ideale condities; elementaire deeltjes toegevoegd aan het 111-vlak zijn een efficiënte uitbreiding van het rooster, waardoor dit vlak vaak een minimale afmeting heeft.

De kristallen<sup>4</sup> die nu in zee-egels uit Haccourt zijn verzameld bestaan uitsluitend uit euhedrische<sup>5</sup> octaëders (fig. 1a en 1b). Op een groot aantal pyrietconcreties die uit sedimenten van de Formatie van Vaals (Vroeg-Campanien) in de groeve CPL SA werden verzameld, bevinden zich eveneens kristallen die worden gedomineerd door octaëdrische vlakken. Er

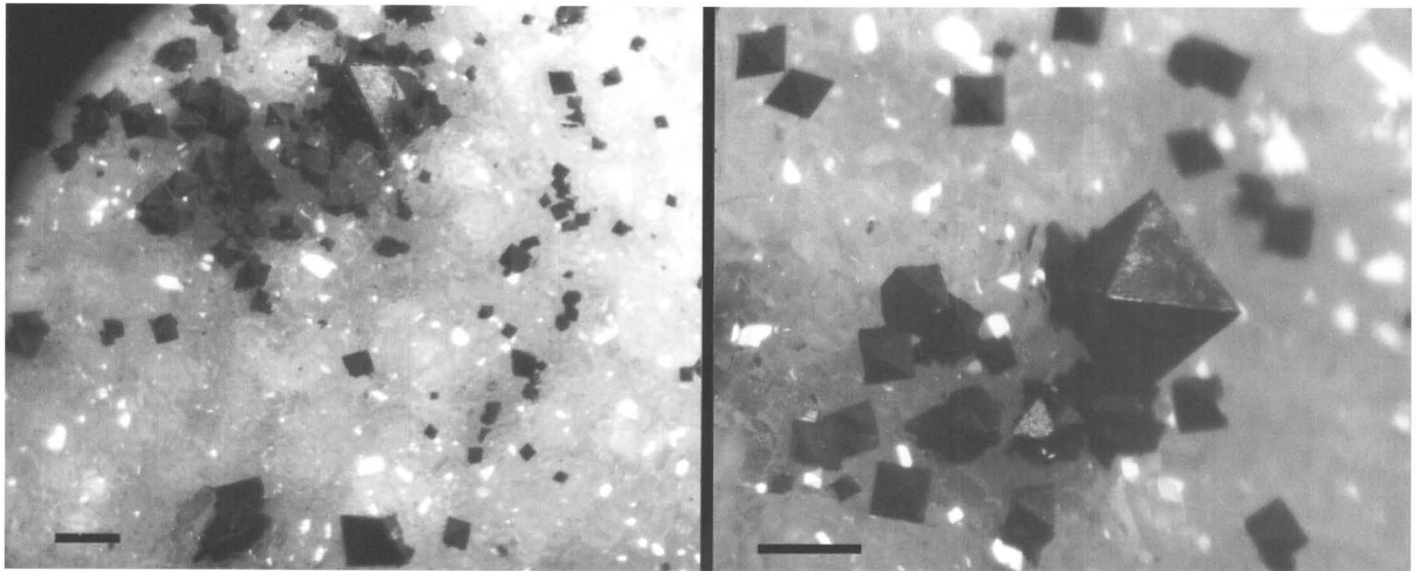


Fig. 1a, b. Octaëders van limoniet, pseudomorf naar pyriet (NHMM 1997105-1); maatstrepen zijn 0,25 mm.

treden bij deze kristallen echter ook zeer kleine hexaëdrische vlakken op. Vergelijkbare kristallen werden door Kirsch (1953) uit het late krijt van Rügen (Noordoost-Duitsland) beschreven. De grootte van de octaëders (NHMM 1997105-1, leg. R. Meuris) uit Haccourt bedraagt meestal 0,1 tot 0,2 mm, enkele bereiken een lengte van 0,5 mm. Hoewel bij pyriet vooral {100} wordt gekenmerkt door streping, zijn octaëdrische vlakken vaak sterk glanzend, wat ook bij de kristallen uit Haccourt te zien is. Er konden geen groeistrukturen worden vastgesteld. De oxidatie heeft een brede zone van Fe-hydroxiden rond de octaëders doen ontstaan. De octaëders bevinden zich op een laag tegen elkaar liggende kleurloze kwartskristallen. Een voor de helft bewaard gebleven zee-egel uit hetzelfde vuursteenblok (NHMM 1997105-2, leg. R. Meuris) is opgevuld met metaalachtig glanzende limoniet. Als bron voor de S-ionen (zwavel-ionen) van de oorspronkelijke pyrietkristallen kunnen sulfaat-reducerende bacteriën worden genoemd, wat ook door Kirsch (1953) ter sprake werd gebracht. Fe (ijzer) is eveneens van lokale oorsprong en kan als hydroxide of oxide zijn gebonden aan sedimentkorrels. Als drager van Fe treedt in deze sedimenten het silicaat glauconiet (K, Na)  $(\text{Fe, Al, Mg})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  op.

Veel pyriet ontstaat in mariene milieus tijdens vroege diagenese door sulfaat-reductie van detritische mineralen, met de 'monosulfiden' greigiet ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) en mackinawiet ( $[(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_6]$ ) als voorlopers. Veel onderzoek op dit gebied is verricht door Berner (zie Berner *et al.*, 1979). Omdat de geringe

hoeveelheid materiaal dit niet toeliet, kon een (poeder-)röntgendiffractie niet worden uitgevoerd. De octaëders zijn onderzocht met elektronenmicroscopie (SEM) en EDX. In overeenstemming met de waarnemingen onder een optische microscoop, konden ook met SEM uitsluitend octaëdrische vlakken worden vastgesteld. Aan de hand van EDX-analyses is de chemische samenstelling onderzocht; er werden metingen aan de oppervlaktes en in de kernen van de octaëders uitgevoerd. Gegevens als laboratoriumcondities en correcties zijn ook ondergebracht in de collecties van het Natuurhistorisch Museum Maastricht (NHMM) onder bovenstaande registratienummers.

Uit de spectra blijkt dat Fe een basis-element is van de octaëders; daarnaast zijn aan de oppervlaktes Si (silicium) en Ca (calcium) (fig. 2) en in de kernen Cu (koper), Al (aluminium) en Zn (zink) (Fig. 3) vastgesteld. S (zwavel) uit de oorspronkelijke pyrietstructuur is als  $\text{SO}_4$  complex in gips opgenomen dat op één plaats naast de octaëders is geconcentreerd.

### Dankwoord

Voor discussies danken we de heer J. van den Biggelaar (laboratorium van het Zuiveringschap Limburg te Roermond).

### Summary

Palaeontology and mineralogy going hand in hand: crystals in fossil echinoids. Crystals of limonite (pyrite pseudomorphs) and gypsum are described

from partially infilled internal moulds of late Cretaceous (late Maastrichtian) echinoids [*Hemiaster (Bolbaster) koninckanus*] collected from the flint eluvium at Haccourt-Lixhe (province of Liège, Belgium). SEM and EDX were used to study these specimens.

### Adressen van de auteurs

H.L. Bongaerts  
 Rector Van den Boornlaan 13  
 6061 AN Posterholt

R. Meuris  
 Lijsterstraat 11  
 B-2580 Beerzel

J.W.M. Jagt  
 Dienst KCO/Natuurhistorisch Museum  
 Maastricht  
 Postbus 882  
 6200 AW Maastricht

### Noten

1) Een pseudomorfose van limoniet naar pyriet wil zeggen dat limoniet in de plaats is gekomen van pyriet, waarbij de kristalvorm van pyriet bewaard is gebleven.

2) Het woord 'eluvium' is afgeleid van het Latijnse 'elúere' dat 'uitspoelen' of 'afwassen' betekent. In de geologie is het de benaming voor het residu van een gesteente, als het fijnere materiaal door water is weggespoeld of na oplossing is afgevoerd. In Zuid-Limburg en omgeving gebeurde dit met de bovenliggende vuursteenhoudende kalksteenlagen uit het Laat-Krijt, waardoor het vuursteeneluvium werd gevormd. In Grondboor & Hamer werd meer

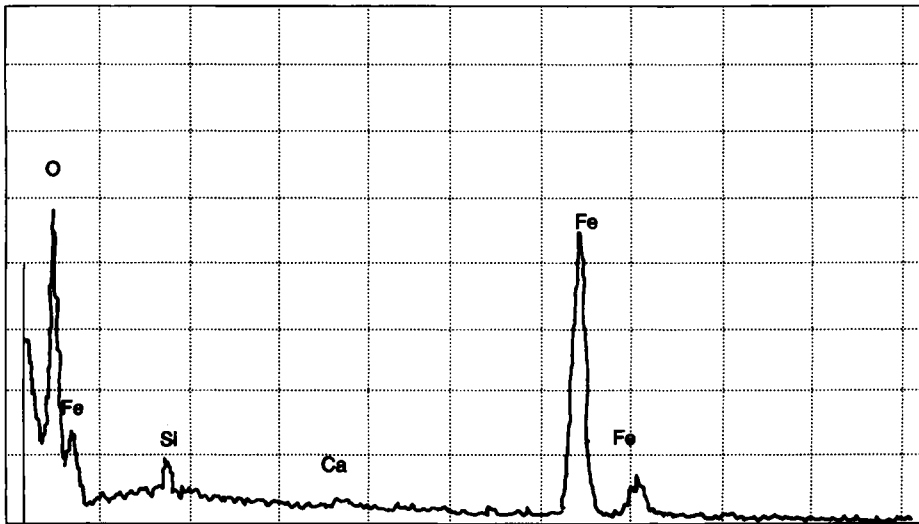


Fig. 2. EDX-spectrum, meting aan de oppervlakte.

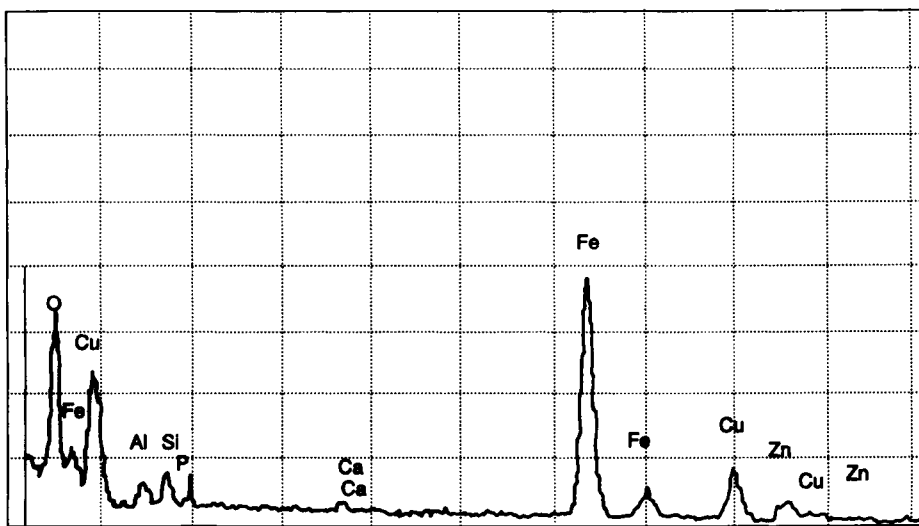


Fig. 3. EDX-spectrum, meting in de kern.

dan eens aandacht geschonken aan het vuursteeneluvium, o.a. door P.J. Felder (1961, p. 337-344).

3) Karakteristieke kristalvormen van mineralen die kristalliseren volgens het kubische of reguliere stelsel zijn de tetraëder (regelmatig viervlak), hexaëder (regelmatig zesvlak of kubus), octaëder (regelmatig achthoek) en de pentagondodecaëder (regelmatig twaalfvlak).

De kristalvlakken worden in beschrijvingen van mineralen meestal aangeduid met de Miller-index. Dit is een symbool, waarmee de positie van de kristalvlakken ten opzichte van de symmetrie-assen wordt weergegeven. Zo wordt met {100} een kubus bedoeld. De 1 geeft aan dat het vlak de as kruist die van voren naar achteren loopt, de eerste 0 betekent dat het vlak evenwijdig is aan de as van links naar rechts en de tweede 0, dat het

vlak bovendien evenwijdig is aan de verticale as. De accolades geven aan dat dit geldt voor alle vlakken van de kubus.

4) In de tekst wordt gemakshalve de term 'kristal' gebruikt. De oorspronkelijke kristalstructuur is echter verdwenen. De pseudomorfofen zijn mengsels van ijzerhydroxiden waarvan de ordeningen binnen de kristalroosters nogal variëren.

5) Een kristal is euhedrisch (= idiomorf) als het geheel begrensd wordt door kristalvlakken en dus de ideale vorm bezit.

## Literatuur

- Berner, R.A., T. Baldwin & G.R. Holden jr., 1979. Authigenic iron sulfides as paleosalinity indicators. *J. sedim. Petrol.*, 49(4), 1345-1350.
- Bongaerts, H., 1986. Fluviaatiele afzettingen in Limburg: een systematisch-mineralogische beschouwing. *Jaarboek Heemk. Ver. Roerstreek*, 18, 97-104.
- Clark, A.M., 1993. *Hey's mineral index*, xi + 848 pp. London (Chapman & Hall).
- Defour, E., T. Geussens, L. Indeherberge & V. Strijbos, 1994. Vormvariaties van *Hemipneustes striatoradiatus* en *Hemiaster prunella* uit het Boven-Krijt van Limburg. *Likona Jaarboek '93*, 7-14.
- Endo, Y., 1978. Surface microtopographic study of pyrite crystals. *Bull. geol. Surv. Japan*, 29, 701-764.
- Ham, R.W.J.M. van der, 1984. De zeeëgel *Hemiaster koninckanus* d'Orbigny, 1855 in het Maastrichtien van Zuid-Limburg en aangrenzende delen van België en Nederland. *Natuurhist. Maandbl.*, 73(9), 169-176.
- Ham, R.W.J.M. van der, 1985. *Hemiaster koninckanus* en de zeeëgel fauna van het vuursteeneluvium van Hallembaye: aanvullingen. *Natuurhist. Maandbl.*, 74(6/7), 110-112.
- Ham, R.W.J.M. van der, 1995. *Hemiaster (Leymeriaster) eluvialis*, a new echinoid from the late Maastrichtian of NE Belgium and SE Netherlands. *Bull. Inst. r. Sci. nat. Belg., Sci. Terre*, 65, 153-164, 3 pls.
- Ham, R. van der, W. de Wit, G. Zuidema & M. van Birgelen, 1987. Zeeëgels uit het Krijt en Tertiair van Maastricht, Luik en Aken. Een atlas van de zeeëgels uit het Campaniën, Maastrichtiën en Daniën van Zuid-Limburg en aangrenzende delen van België en Duitsland. *Publ. Natuurhist. Gen. Limburg*, 36, 1-92, 24 pl.
- Kirsch, H., 1953. Untersuchungen zur Klärung der Genese der Schwefeleisenkonkretionen der obersenen Schreibkreide Rügens. *Chemie der Erde*, 1953, 223-231.
- Rickard, D.T., 1969. The microbiological formation of iron sulphides. *Stockh. Contrib. Geol.*, 20, 49-66.
- Zijlstra, J.J.P., 1994. Sedimentology of the Late Cretaceous and Early Tertiary (Tuffaceous) chalk of northwest Europe. *Geol. Ultraiectina*, 119, 1-192.