

Handel in versteend leven

Wij kunnen niet anders concluderen dan dat het kopen van fossielen overwegend heilzaam is geweest. Niet alleen werden uit de vindplaatsen van fossielen ook zoekers en bewaarders; ook het zorgvuldige prepareren heeft door de winst bij verkoop een welverdiende beloning gevonden. Hier verdient speciale vermelding het ontzilten en met lakken behandelen van beenderen van Pleistocene grote zoogdieren uit de Zeeuwse zeegaten en uit de Noordzee; zonder de handel was hiervan alles verloren gegaan. Maar de handel kan u 't plezier ook ontnemen. Een advertentie als afb. 8 doet mij toch vrezen dat hier kristallen en versteningen louter verzamelobjecten zijn geworden, net als ongestempelde postzegels van nietige emiraten en als voor 't verzamelen gefabriceerde porcelijnen vingerhoeden. Wanneer u uitsluitend koopt

mist u niet alleen de vreugde van het zelf vinden, maar u mist ook de context. Wat dat is, wil ik u met een voorbeeld verduidelijken. Wie tunnels graaft in de zeebodem, wordt na overlijden veel secuurder begraven dan wie gewoon maar aan het oppervlak blijft liggen. En zo komt het dat we meestal de fossiele zee-egel aantreffen aan het eind van een graafgang. Ook vinden we losse sporen van zee-egels zoals afgebeeld op afb. 9. Dit soort stukken zoeken we in de handel vergeefs. De geldswaarde van zo'n grote plaat steen staat in geen verhouding tot de moeite die het uitbreken en het bewaren ervan zou kosten. Ten verkoop worden uitsluitend losse zee-egels aangeboden, geen stukken fossiele zeebodem met versteend leven in context. Wanneer we echter dit soort fossielen goed bezien, dan weten we ons getuige van één moment rust tussen de reusachtige golven van het leven in de tijd. Wie geen fossielen koopt, mist wat; wie geen fossielen zoekt, mist veel.

Thermometers in mineralen

Metamorfe mineralen als sleutels tot de geologie

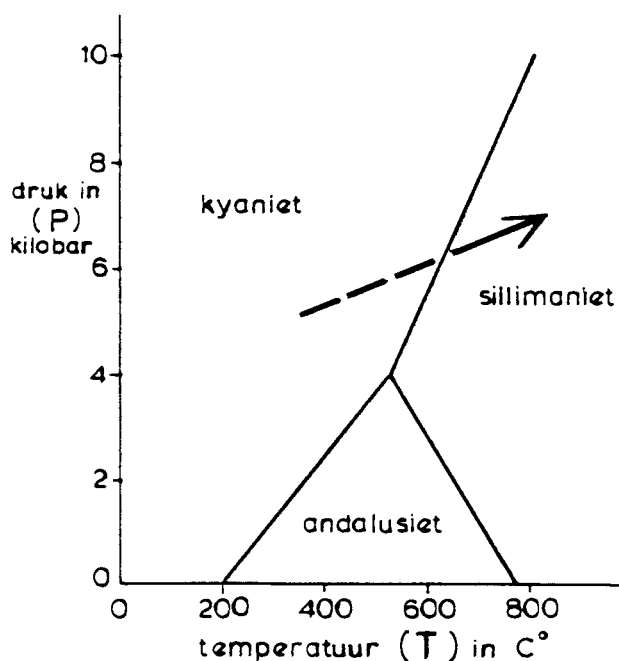
door P. Maaskant

Onder welke omstandigheden zijn gesteenten en mineralen gevormd? In dit artikel wordt ingegaan op de methoden, die ons ten dienste staan om de condities van temperatuur (T) en druk (P, van *pressure*) te achterhalen, waaronder mineralen in metamorfe gesteenten ontstaan. Eerst wordt de aandacht gevestigd op enkele typische metamorfe mineralen, die op zichzelf al een aanwijzing geven voor bepaalde P- en T- condities. Vervolgens wordt stilgestaan bij combinaties van mineralen en daarna bij variaties in chemische samenstelling en wat deze betekenen voor temperatuur en druk. Tenslotte worden voorwaarden voor het gebruik van mineraal-thermometers aangestipt, wordt een voorbeeld uit de praktijk gegeven en worden latere veranderingen of omzettingen vermeld.

Gesteenten

De indeling van het gesteenterijk in sedimentaire, stollings- en metamorfe gesteenten geeft reeds een aanwijzing over de temperaturen die bij hun vorming geheerst hebben. Sedimentaire gesteenten zijn door korreltransport en door chemische en/of biogene processen bij temperaturen van 0 tot 20 °C neergeslagen op de zeebodem. Bij temperaturen tot hoogstens 150-200 °C werden ze verhard tot kalkstenen en zandstenen; dit proces van verharding noemt men diagenese. Stollingsgesteenten, ook wel magmatische gesteenten genoemd, worden verdeeld in diepte- en uitvloeiingsgesteenten; ze zijn in de diepte gevormd of uitgevloeid over het aardoppervlak of over de zeebodem. Ze ontstaan, zoals het woord aangeeft, door kristallisatie uit een smelt. Voorbeelden: granieten zijn in de diepte uitgekristalliseerd bij 600-700 °C; bazalten, die uit vulkanen afkomstig zijn, stollen bij 1000-1100 °C. Metamorfe gesteenten zijn gesteenten die een metamorfe, een gedaanteverandering, hebben ondergaan: in aanleg waren het sedimentaire of stollingsgesteenten. Een veel gebruikte definitie van metamorfe luidt: metamorfe is de mineralogische en structurele aanpassing aan fysische en chemische omstandigheden, die gesteenten zijn opgelegd bij diepten onder de zone van vertering en diagenese, en die afwijken van de omstandigheden waaronder deze gesteenten zijn

ontstaan. In de meeste gevallen verandert de chemische samenstelling van het gesteente bij metamorfe niet, afgezien van het verlies van water en koolzuur: er ontstaan alleen nieuwe mineralen en structuren. H₂O en CO₂ (water en koolzuur) spelen als vloeibare en gasvormige fasen bij metamorfe processen een belangrijke rol omdat ze bij de reactie als het ware als smeermiddel dienen. Ze vergemakkelijken het transport van elementen en warmte en ze verhogen de snelheid waarbij een reactie plaatsvindt. Ze worden als relatief mobiele componenten beschouwd, d.w.z. ze worden bij de metamorfe toegevoegd of uitgedreven.



Afb. 1. De stabiliteitsvelden van andalusiet, sillimaniet en kyaniet. De pijl geeft aan dat bij hogere temperatuur en druk kyaniet zal omzetten naar sillimaniet: een gesteente dat zich aanvankelijk in het stabiliteitsveld van kyaniet bevindt komt, door oplopende temperatuur en druk, in het stabiliteitsveld van sillimaniet.

Gesteld kan worden, dat de meeste metamorfe reacties plaatsvinden in een systeem, dat gesloten is voor alle niet-vluchtige bestanddelen.

Metamorfe mineralen

Veel mineralen kunnen alleen gevormd worden binnen een beperkt T- en P-bereik. Bekende voorbeelden zijn kyaniet, sillimaniet en andalusiet, alledrie aluminiumsilicaten met dezelfde chemische samenstelling: Al_2SiO_5 . In de grafiek van afbeelding 1 staan de velden aangegeven, waarin deze mineralen stabiel kunnen voorkomen.

De aanwezigheid van deze mineralen wijst er bovendien op, dat de gesteenten waarin ze voorkomen relatief aluminiumrijk zijn, bijvoorbeeld metapelieten. We zien, dat het voorkomen van andalusiet wijst op vorming bij een T van 400-600 °C en een druk die lager is dan 3000 atmosfeer (ongeveer 3 kilobar). Voor de aanwezigheid van sillimaniet zijn daarentegen temperaturen van tenminste 550 °C bij een druk van tenminste 4 kilobar vereist. Kyaniet wordt gevormd bij relatief hoge drukken, in vergelijking met andalusiet en sillimaniet.

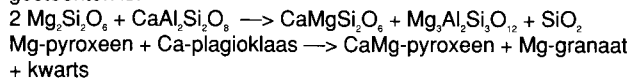
Granaten vertonen grote verschillen in vormingstemperatuur. Spessartien (mangaan-granaat), komt al voor in laagmetamorfe gesteenten. IJzer-rijke granaten kunnen pas ontstaan bij vrij hoge T (meer dan 500 °C) in grove schisten, gneizen en amfibolieten. Pyroop-rijke (= magnesium-rijke) granaat is vooral bekend van granaatperidotieten uit de onderkorst en bovenmantel, waar zeer hoge T en P heersen.

Door verschillende omstandigheden - bijvoorbeeld door opheffing tijdens gebergtevorming en door erosie van bovenliggende aardlagen - kunnen mineralen buiten hun stabiliteitsveld komen. Waarom worden deze mineralen en gesteenten, die immers onder hoge druk en temperatuur in de aardkorst zijn gevormd, toch nog onveranderd aan het aardoppervlak gevonden? Waarom zijn ze niet omgezet?

Afwezigheid of moeilijke toegankelijkheid van vloeistoffen, vooral water, in de poriën van het gesteente is hiervoor een belangrijke oorzaak. Tijdens de omvorming van de gesteenten bij *oplopende* temperatuur en druk zijn deze dikwijls ondoorlaatbaar geworden, omdat de poriën met kristallijn materiaal gevuld raakten en het watergehalte sterk is afgenomen. Bovendien wordt bij *teruglopende* T en P (retrograde metamorfose) de snelheid van de metamorfe reacties zo laag, dat er geen verandering meer kan optreden.

Mineraalreacties en mineraalparagenesen

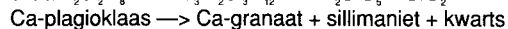
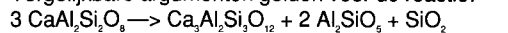
Een bekende mineraalreactie in de petrologie van metamorfe gesteenten is:



In het algemeen gesteld :

Een Mg-pyroxeen (een orthorhombische pyroxeen) reageert, bij oplopende druk, met een aangrenzende Ca-plagioklaas en de reactie levert een andere (monokliene) pyroxeen, Mg-granaat en kwarts. De temperaturen en drukken, waarbij deze reactie kan optreden, zijn experimenteel bepaald voor de zuivere eindleden van de mineralen, zoals weergegeven in de formule hierboven. In de natuur zal de Mg (magnesium)-pyroxeen niet zuiver zijn, maar vaak Fe (ijzer) bevatten, terwijl de plagioklaas zowel Ca (calcium) als Na (natrium) zal bevatten. Daarom zullen de reactieproducten ook geen zuivere CaMg-pyroxeen en Mg-granaat zijn, maar een mengvorm, die tussen de eindleden in ligt.

Vergelijkbare argumenten gelden voor de reactie:



Deze reactie is in het laboratorium uitgetest bij hoge temperaturen en drukken (want dan verloopt de reactie tenminste nog binnen afzienbare tijd!) en geijkt. In de natuur speelt deze reactie zich af

in metapelieten, dit zijn aluminium-rijke en calcium-arme, metamorfe gesteenten. De plagioklaas heeft in deze gesteenten een samenstelling die veel dichter bij het natrium-eindlid albit dan bij het calcium-eindlid anorthiet zal liggen, terwijl de granaat ijzer-rijk zal zijn met een laag calcium-gehalte.

Nu rijst de vraag: mogen de uitkomsten van het laboratorium-onderzoek zonder meer worden toegepast op de geologische werkelijkheid? Mag de reactiecurve, bij hoge T en P bepaald, zonder meer doorgetrokken worden naar de lagere T- en P-omstandigheden van het gesteente? Mogen we extrapoleren naar mineraalsamenstellingen die aanzienlijk afwijken van die in het laboratorium zijn gebruikt?

Uit het bovenstaande kunnen we aflezen, dat in veel gevallen de aanwezigheid van een mineraal (kyaniet of sillimaniet) of van een bepaald mineraalgezelschap (pyroxeen + granaat + kwarts) informatie kan verstrekken over de globale T- en P-omstandigheden waaronder het betreffende gesteente gevormd is. In deze gevallen kunnen we spreken van *mineralen als thermometers en barometers*. Een nadere precisering kan vervolgens worden gegeven als:

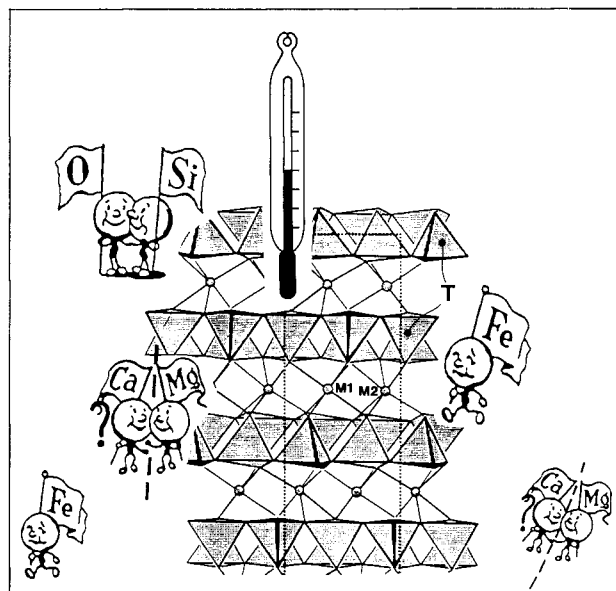
- de chemische samenstelling van de mineralen die aan de reactie meedoen bekend is;
- diverse fysische en kristalchemische modellen bekend zijn;
- de reactie met laboratorium-experimenten aan natuurlijke of synthetische mineralen geijkt is.

Nu wordt "de thermometer in het mineraal gestoken". Daarbij is de elektronenmicrosonde een voortreffelijk en onmisbaar hulpmiddel.

Uitwisseling van kationen tussen roosterplaatsen binnen één mineraal (intrakristallijne uitwisseling)

Het kristalrooster van een mineraal kent verschillende roosterplaatsen. Bij hyperstheen (een orthorhombische pyroxeen) bezetten Si (silicium)-ionen de tetraëderplaatsen (T), terwijl Mg- en Fe-ionen octaëderplaatsen (M) bezetten. In de octaëderplaatsen kan een verdere onderverdeling worden gemaakt: in M1- en M2-plaatsen bij pyroxenen en M1-, M2- en M3-plaatsen bij amfibolen. Zie afbeelding 2.

De verdeling van Mg en Fe over deze plaatsen is niet willekeurig: Fe heeft, althans bij pyroxenen, voorkeur voor de M2-plaatsen.



Afb. 2. De kristalstructuur van een orthorhombische pyroxeen, geprojecteerd op het (010)-vlak. Tussen de ketens van SiO_4 -tetraëders liggen de M1- en M2-roosterplaatsen, waar Ca, Mg en Fe plaatsnemen. De thermometer geeft aan, dat de bezetting van deze plaatsen afhankelijk is van de temperatuur.

Deze voorkeuren zijn temperatuurgevoelig. In zijn algemeenheid geldt, dat bij hogere temperaturen de voorkeur afneemt. De uitwisseling van Mg en Fe binnen één mineraal kan echter niet met behulp van de elektronenmicrosonde worden bepaald. Bovendien gaat de, bij een bepaalde temperatuur vastgelegde, verdeling binnen het rooster bij teruglopende temperatuur en druk door diffusie snel verloren.

Uitwisseling van kationen tussen twee mineralen (interkristallijne uitwisseling)

Granaat en biotiet zijn veel voorkomende mineralen in metamorfe gesteenten. Beide mineralen kunnen Mg en Fe opnemen in hun kristalrooster. De voorkeur van granaat en biotiet voor Mg ten opzichte van Fe is verschillend. De mate van dit verschil is bovendien afhankelijk van temperatuur en druk.

In klare taal: Jan (granaat) en Piet (biotiet) hebben een schaal met appels (Mg) en peren (Fe) voor zich staan. Ieder lust 10 vruchten: zowel granaat als biotiet nemen elk 10 kationen (hetzij Mg of Fe) op in hun rooster. Jan heeft 's zomers (hoge temperatuur) een grote voorkeur voor appels (8 appels en 2 peren) en Piet voor peren (7 peren en 3 appels). In de winter (lage temperatuur) zijn appels en peren voor Jan hetzelfde, Piet houdt zijn voorkeur voor peren: Jan eet 5 appels en 5 peren en Piet 7 peren en 3 appels. De voorkeur van Jan verandert als er ook bananen (Ca en andere elementen) in de schaal liggen: Jan eet 4 appels, 4 peren en 2 bananen; Piet lust geen bananen en blijft 7 peren en 3 appels verorberen.

Schematisch weergegeven:

Fe-granaat + Mg-biotiet = Mg-granaat + Fe-biotiet, waarbij Fe-granaat staat voor de ijzer-component (= almandien) in de granaat; Mg-granaat voor de magnesium-component (= pyroop), enz. Bij hogere temperaturen neemt de voorkeur van granaat voor magnesium-opname toe, terwijl de biotiet ijzer-rijker zal worden. Als met de elektronenmicrosonde de samenstelling van beide mineralen geanalyseerd is kan, met gebruikmaking van literatuurgegevens over reactiewarmte en verandering van volume, de temperatuur afgelezen worden waarbij granaat en biotiet samen zijn gevormd.

Evenwicht tussen coëxisterende mineralen

Mineraalthermometers en -barometers mogen alleen worden toegepast als de betreffende, aan een reactie deelnemende, mineralen met elkaar in evenwicht zijn. Dit vraagt dus een diepgaand microscopisch onderzoek van slijpplaatjes! Enige petrografische aanwijzingen voor evenwicht zijn: alle mineraalfasen die deelnemen aan de reactie komen in contact met elkaar voor (A met B, B met C, C met A); gladde en schone korrelcontacten; afwezigheid van latere omzettingsverschijnselen (zoals biotiet die omzet naar chloriet of pyroxeen naar amfibool) en afwezigheid van reactieranden om mineralen.

Bovendien moet aandacht geschonken worden aan de schaal waarop het evenwicht is bereikt. Bij hoogmetamorfe gesteenten, in de zg. granulietfaciës, bestaat doorgaans evenwicht op "handstuk" schaal. Bij laaggradige metamorfose is dit vaak niet zo. In dat geval kunnen, tot zelfs binnen de luttelste cm² van het slijpplaatje, bepaalde domeinen onderscheiden worden waarbinnen evenwicht heerst.

Tenslotte dient men rekening te houden met de oorspronkelijke heterogeniteit van het gesteente. Bijvoorbeeld, een granaat-biotietgneis heeft lichte banden met voornamelijk kwarts en veldspaten en een enkele "verdwaalde" granaat, en donkere banden die voornamelijk biotiet en granaat bevatten. Voor thermometrie mag men niet de granaat uit de lichte band vergelijken met de biotiet uit de donkere band.

Invloed van andere elementen

De meeste mineralen bevatten meer elementen op de octaëderplaatsen dan alleen ijzer en magnesium. Zo zullen in granaat ook calcium en mangaan voorkomen, terwijl ijzer en magnesium in

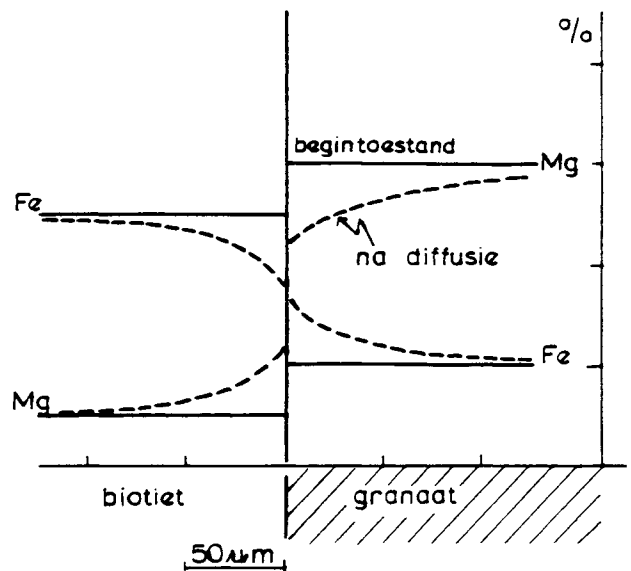
biotiet gedeeltelijk door aluminium en titaan kunnen worden vervangen. Aangezien veel experimenten worden uitgevoerd met zuivere eindleden, moet bij het vaststellen van de thermodynamische gegevens met deze andere elementen terdege rekening worden gehouden. Bovendien kan het voorkomen van andere elementen de voorkeur van magnesium en ijzer voor een mineraal beïnvloeden. Calcium-rijke granaten bijvoorbeeld, vragen om een sterke aanpassing van de granaat-biotiet-thermometer.

Beperkingen van de analyse

Andere elementen kunnen een rol spelen bij het vaststellen van temperatuur en druk; analyse van zoveel mogelijk elementen is daarom noodzakelijk. Met de elektronenmicrosonde kan echter geen onderscheid worden gemaakt tussen verschillende valenties: twee- en driewaardig ijzer kunnen niet van elkaar worden onderscheiden. Bij sommige mineralen kan het driewaardig ijzer berekend worden - uitgaande van een vast aantal kationen (positieve ionen) - op een bepaald aantal zuurstof-ionen. Granaat, met als formule $(Mg, Fe, Ca, Mn)_3 Al_2 Si_3 O_{12}$, heeft 8 kationen op 12 zuurstof-ionen: $3 \times (Mg, Fe, Ca, Mn) + 2 \times Al + 3 \times Si$; bij pyroxenen zijn er 4 kationen op 6 zuurstof-ionen. De nauwkeurigheid van het berekende driewaardig ijzer is geheel afhankelijk van de nauwkeurigheid waarmee alle andere elementen bepaald zijn, terwijl tevens de onzekerheid over de aanwezigheid van vacante plaatsen in het rooster een storende factor kan zijn. Bovendien kan met de elektronenmicrosonde niet het watergehalte worden bepaald, wat de berekening van mogelijk driewaardig ijzer in waterhoudende mineralen als amfibool en biotiet extra moeilijk, zo niet onmogelijk maakt.

Keuze van te analyseren korrels

Welke korrels moeten worden geanalyseerd en hoeveel? Als evenwicht op slijpplaatje-schaal aanwezig is en het slijpplaatje geen gebandheid vertoont, mag aangenomen worden dat de samenstelling van een mineraal, binnen de telstatistiek, constant is, afgezien natuurlijk van zonaire mineralen. Analyse van 4 - 5 goed gepolijste, insluitsele vrije korrels per mineraal is dan voldoende.



Afb. 3. Diffusie van Fe en Mg in granaat en aangrenzende biotiet. Oorspronkelijke Fe- en Mg-niveaus (kwalitatief weergegeven) veranderen door resetting (bij lagere temperatuur en druk zijn de oorspronkelijke verdelingen niet meer stabiel en vindt aanpassing plaats). Vooral in kleinere korrels kan de oorspronkelijke samenstelling geheel verloren gaan.

Voorbeeld van een thermometer

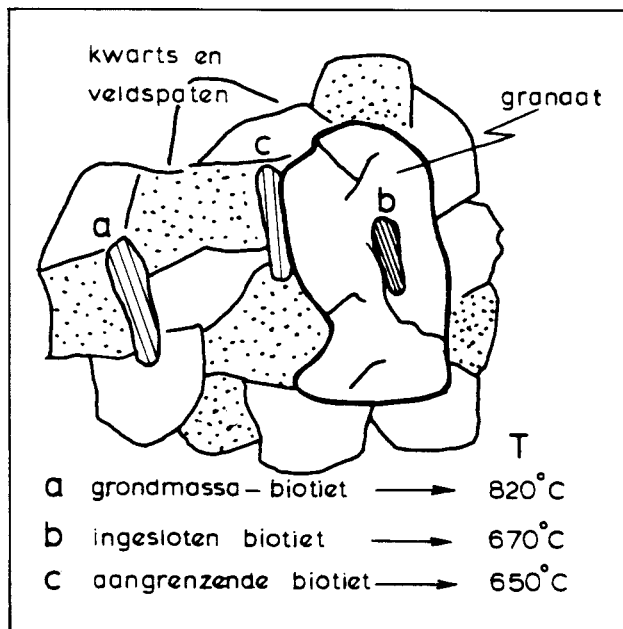
Een recente granaat-biotiet-thermometer, die rekening houdt met de aanwezigheid van andere elementen en met niet-ideaal menggedrag, is als volgt gecalibreerd:

$$T = \frac{7751 + .038 \cdot P - 1903 \cdot \text{Al}(\text{bi}) + 5737 \cdot x\text{Ca}(\text{gt})}{1.987 \cdot \ln K + 5.185 - 0.287 \cdot \text{Al}(\text{bi}) - 1.466 \cdot x\text{F}(\text{bi}) + 2.88 \cdot x\text{Ca}(\text{gt})}$$

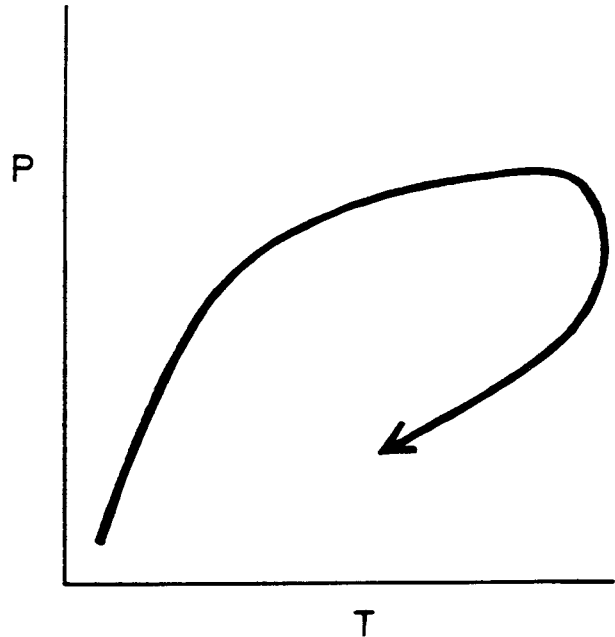
P wordt hier in atmosfeer uitgedrukt en kan variëren van 4000 tot 10000 atmosfeer. Al(bi) en xF(bi) slaan op het aluminium- en het fluor-gehalte in de biotiet. xCa(gt) geeft de grootte van de calcium-component in de granaat aan. ln.K is de logaritme van de magnesium-ijzer-verdeling over granaat en biotiet.

Latere wijzigingen: retrogradatie, diffusie, geospeedometrie

Bij lagere temperatuur- en drukomstandigheden is de vastgelegde elementverdeling niet meer stabiel, en zal het systeem streven naar aanpassing van deze verdeling. Tot een bepaalde temperatuur, de bloktemperatuur, is dit mogelijk, daarna worden de reactiesnelheden te laag. Diffusie kan optreden over de korrelgrenzen heen, waardoor de oorspronkelijke samenstelling zelfs in de kern van een korrel niet meer bewaard blijft (zie afb. 3). Diffusiesnelheden variëren per mineraal en liggen in de grootteorde van enkele micrometers per miljoen jaar. Dit geeft aan, dat analyse van de grootste korrels de beste kansen biedt voor het vinden van de maximale temperatuur. Granaat en biotiet zijn "beruchte" voorbeelden: bij aan elkaar grenzende granaat en biotiet kan aan de gemeenschappelijke korrelgrenzen uitwisseling van Mg en Fe optreden. Hierdoor is het, voor het vinden van maximale piek-metamorfose temperaturen, noodzakelijk de kernen van granaat te vergelijken met "grondmassa"-biotiet, die omgeven is door magnesium- en ijzer-vrije mineralen als kwarts en veldspaten. De combinaties granaatkern met ingesloten biotiet en granaatrand met aangrenzende biotiet geven altijd temperaturen die 50 ° tot 200 °C lager aangeven (zie afbeelding 4). Bij



Afb. 4. Schematische weergave van de verschillende wijzen van voorkomen van granaat en biotiet, en de consequenties voor de thermometrie. Maximale temperaturen worden gemeten bij kernen van grote granaten in combinatie met grondmassa-biotiet.



Afb. 5. Het P-T-pad van een gesteente in het P-T-diagram. Stijging van temperatuur en druk tot een druk-maximum wordt bereikt, waarna een temperatuur-maximum volgt. Daarna vervolgt het gesteente zijn weg terug naar het aardoppervlak door opheffing en erosie.

pyroxenen is het nauwelijks nodig deze voorzorgen te nemen: soms worden alleen dunne randjes van een 30 - 50 micrometer met een andere samenstelling aangetroffen.

Uit het samenstellingsprofiel door een retrograad, zonair mineraal kan worden afgeleid hoe snel het gesteente (tijdens de opheffingsfase van een gebergte) omhoog gekomen is: dit wordt wel geospeedometrie genoemd.

P-T-paden en de geologische geschiedenis

In het temperatuur-drukdiagram kan een oorspronkelijk sedimentair gesteente, als het ware, een lus beschrijven (zie afbeelding 5), wanneer de veranderingen in temperatuur en druk variëren. Eerst kan er bijvoorbeeld van een sterke druktoename sprake zijn, daarna van een flinke stijging van de temperatuur en tenslotte van een geleidelijke terugkeer van het gesteente naar oppervlakteomstandigheden. Geologisch kan zo'n proces dan vertaald worden in termen van: een snel transport van het gesteentepakket naar de diepte, opwarming door ter plekke aanwezig magma en vervolgens een geleidelijke opheffing. Een dergelijke ontwikkeling kon bijvoorbeeld worden aangetoond bij bepaalde gesteenten in de Alpen, met name bij glaucofaanschisten. Op deze wijze wordt de mineraalthermometer, mits de nodige voorzorgen zijn genomen, een bruikbaar verlengstuk van hamer en kompas bij het ontrafelen van de geschiedenis van Moeder Aarde.

