

De vele onbekende kanten van klei:

III. Halloysiet-voorkomens

in cryptokarsten in het gebied tussen de Sambre en de Maas, Zuid-België

door Theo Kloprogge en Marloes Pronk

In het vorige deel over de onbekende kanten van klei hebben we uitgebreid gesproken over bentonietvoorkomens in Canada (Kloprogge, Gea dec. 1998). In dit deel willen we het dichterbij huis zoeken en wel in de Ardennen in Zuid-België. Het gebied tussen de Sambre en de Maas (Entre-Sambre-et-Meuse) in de directe omgeving van Dinant is vanuit Nederland goed in een dag te bezoeken en vormt ook een zeer mooi gebied voor een vakantie. Naast de welbekende toeristische bezienswaardigheden (o.a. de citadel) kun je er ook een aantal wandelingen langs geologisch bekende fenomenen maken, zoals karstverschijnselen, grotten en interessante kleimineralen die normaal gesproken weinig aandacht krijgen, zoals het hier besproken halloysiet en sudoiet, dat een speciale vorm van chloriet is.

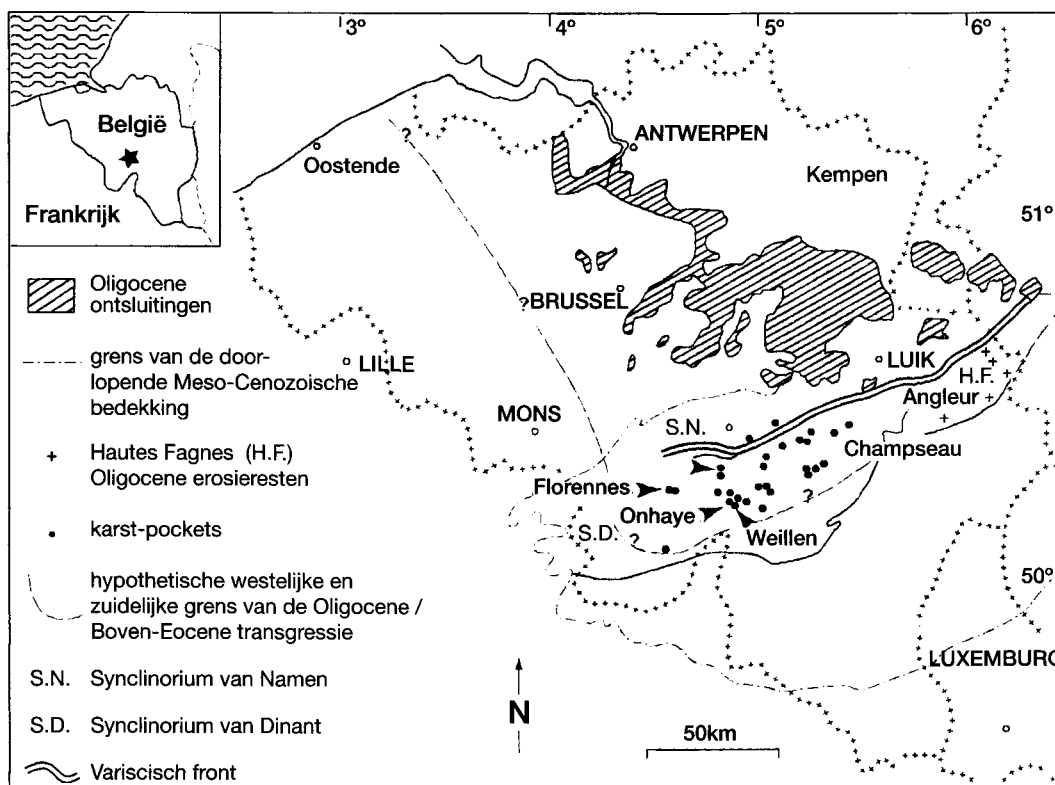
Wat is halloysiet?

Halloysiet heeft zijn naam gekregen van Berthier in 1826 ter herinnering aan de oorspronkelijke ontdekker van het mineraal, de Belgische geoloog Omalius d'Halloy (1707-1789). Berthier beschreef de oorspronkelijke vondst als *il vient d'Angleur (sic), près Liège, il se trouve en rognons ou tubercules quelquesfois plus gros que le poing, dans un de ces amas de minerai de fer, de zinc, et de plomb qui remplissent les cavités du calcaire de transition (Dinantien)*, vrij vertaald: *Het komt van Angleur, in de nabijheid van Luik, en het komt voor in de vorm van niervormige massa's of tuberkels - waarvan sommige groter zijn dan een vuist -*

in een van de Fe-Pb-Zn (ijzer-lood-zink) ertsmassa's die in de overgangszone de gaten in de Dinantien-kalksteen opvullen. Deze oorspronkelijke vindplaats bestaat heden ten dage niet meer, maar er zijn nog diverse vergelijkbare vindplaatsen in het gebied zoals bij Champseau, Onhaye en Weillen, enkele kilometers westelijk van Dinant (afb.1).

In deel I (Kloprogge en Kloprogge, Gea juni 1997) hebben we de systematiek van de kleimineralen in vogelvlucht beschreven. Halloysiet behoort volgens de in dit artikel weergegeven classificatie thuis in dezelfde groep als de zogenaamde 1:1 kleimineralen kaolinit, dickiet en nacriet. Het belangrijkste verschil met deze mineralen is echter, dat zich in de vrije ruimte tussen de opeenvolgende kleilagen, elk opgebouwd uit een stapeling van 1 silicium-tetraederlaag en 1 aluminium-octaederlaag (vergelijkbaar met kaolinit), nog een variabele hoeveelheid water bevindt. De ideale mineraalformule kan worden weergegeven als $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$. De aanwezigheid van water wordt voornamelijk veroorzaakt doordat een kleine hoeveelheid van de silicium in de tetraederlaag vervangen kan worden door aluminium, waardoor er een kleine negatieve lading op de kleilaagjes ontstaat die elkaar daardoor gaan afstoten. De aanwezigheid van het water tezamen met een klein aantal uitwisselbare kationen (zoals in smectieten, maar dan in veel kleinere hoeveelheid) vermindert echter dit afstotingseffect. Het gevolg is ook dat halloysiet een veel minder duidelijke stapeling vertoont dan kaolinit en zich soms zelfs oprollt tot een soort cilindertje. Aan de lucht is halloysiet niet stabiel en verliest snel een deel

van het water, waarbij het overgaat in een fase die men metahalloysiet is gaan noemen (Mehmel, 1935). Gedurende dit verlies van water, ook wel dehydratie genoemd, neemt de afstand tussen twee opeenvolgende lagen met een kleine 3 Å af (de c-as neemt af van 10.1 Å tot 7.3 Å). Dit water kan niet gemakkelijk of helemaal niet meer worden opgenomen. Daarnaast blijkt het gemak en de snelheid waarmee water wordt verloren bij elke vindplaats van halloysiet weer anders te zijn. Veel over dit zogenaamde dehydratiegedrag van halloysiet is dus nog steeds een vraagteken.



Afb. 1. Overzicht van karstlocaties in het gebied Entre-Sambre-et-Meuse (uit Fieldtrip Guide Euroclay '95).

In het kort kunnen de overige macroscopische eigenschappen als volgt worden samengevat. De hardheid volgens de schaal van Mohs ligt tussen de 1 en 2. De streepkleur is wit, terwijl de eigen kleur van wit kan afwijken naar gelig, roodachtig, groenig en blauwig, afhankelijk van de zuiverheid (insluiting in de structuur van bijvoorbeeld ijzer, Fe, chroom, Cr, magnesium, Mg, nikkel, Ni en koper, Cu). Halloysiet is doorschijnend, heeft een dof vettige glans en een aardachtige breuk. Hierbij moet worden gezegd dat gezien de zeer kleine kleideeltjes (meestal kleiner dan 2 micron) dit eigenlijk geen correcte term is. Het soortelijk gewicht ligt tussen de 2,0 en 2,2.

Het onderscheid met andere in zuivere vorm witte kleimineralen, zoals kaoliniet en montmorilloniet, is zonder ingewikkelde analysetechnieken als röntgendiffractie en elektronenmicroscopie zo goed als onmogelijk. Halloysiet wordt in de oudere literatuur ook nog wel beschreven onder de naam *endelliet*. Deze naam is echter niet meer officieel als mineraalnaam erkend door de Commission on New Minerals and Mineral Names. De enige correcte naam is dan ook halloysiet.

Grote afzettingen van halloysiet kunnen ontstaan door de omzetting ter plekke (*in situ*) van bijvoorbeeld zure vulkanische gesteentes, maar ook omzetting van dieptegesteentes als graniet zijn bekend. In de meeste gevallen komt halloysiet in dit type omzettingen voor samen met kaoliniet. Een goed voorbeeld is bijvoorbeeld de grootschalige omzetting van rhyoliet in halloysiet in Northland, Nieuw Zeeland, zo'n 240 km van Auckland (Harvey and Murray, 1993). De vorming van de halloysiet in deze afzetting heeft plaatsgehad door omzetting van vulkanisch glas en veldspaatfenokristen als gevolg van verwerking en hydrothermale reacties. Deze zeer witte halloysiet, die bijzonder arm is aan andere storende elementen als ijzer en titaan, wordt in grote open groeves gewonnen en bewerkt tot een zeer zuivere klei met een gehalte aan halloysiet van 98 %, met een deeltjesgrootte kleiner dan 2 micron.

Halloysiet vindt net als kaoliniet voornamelijk toepassing in de keramische wereld, waarbij vooral moet worden gedacht aan de porseleinindustrie, en daarnaast als bouw materiaal en in de rubberindustrie, verfindustrie, papierindustrie en plasticindustrie. Grootschalige export van deze halloysiet vindt voornamelijk plaats naar Japan, Engeland en de Verenigde Staten.

Het lijkt erop dat de morfologie van de halloysietdeeltjes afhangt van het materiaal waaruit het wordt gevormd. Het is bekend dat halloysietkristalletjes die gevormd zijn door omzetting van vulkanisch glas over het algemeen een bolvormig uiterlijk hebben. Daarnaast vertonen halloysietkristalletjes, gevormd door omzetting van veldspaten en vooral mica's, vaak een buis- of naaldvormige morfologie. Hierbij wordt over het algemeen aangenomen dat de vorming uit vulkanisch glas en veldspaten verloopt via allereerst oplossing en vorming van een amorfe fase (zoals allofaan), gevolgd door kristallisatie van halloysiet. Door het verschil in kristalstructuur is het dus niet mogelijk dat de nieuw te vormen deeltjes via topotaxiale of epitaxiale groei (groei op het oppervlak van het moederkristal met een kristallografische oriëntatie eender of bijna eender aan die van het moederkristal) kan plaatsvinden en men vindt geen consistente oriëntatie van de nieuw gevormde halloysiet ten opzichte van het moeder materiaal. Dit is echter niet het geval voor de mica's waarvan de structuur en de samenstelling wel overeenkomsten vertonen met de halloysiet. Epitaxiale groei is hier dan ook een zeer gewoon verschijnsel. Het verklaart echter niet waarom halloysiet zich vaak oprollt tot een naald- of buisvormig deeltje. Naar alle waarschijnlijkheid wordt dit veroorzaakt doordat de aluminium-octaederlaag en de silicium- tetraederlaag niet perfect op elkaar passen, waardoor er spanning in de structuur ontstaat. Het gevolg is dat dit wordt opgevangen door het oprollen van de laagjes, waardoor de spanning minder wordt. Hiervoor worden verschillende ingewikkelde mechanismen beschreven, die te ver gaan voor dit artikel. Deze mechanismen vormen nog steeds een belangrijk discussiepunt in het onderzoek naar de vorming van dit type halloysiet (Singh and Gilkes, 1992; Singh, 1996).

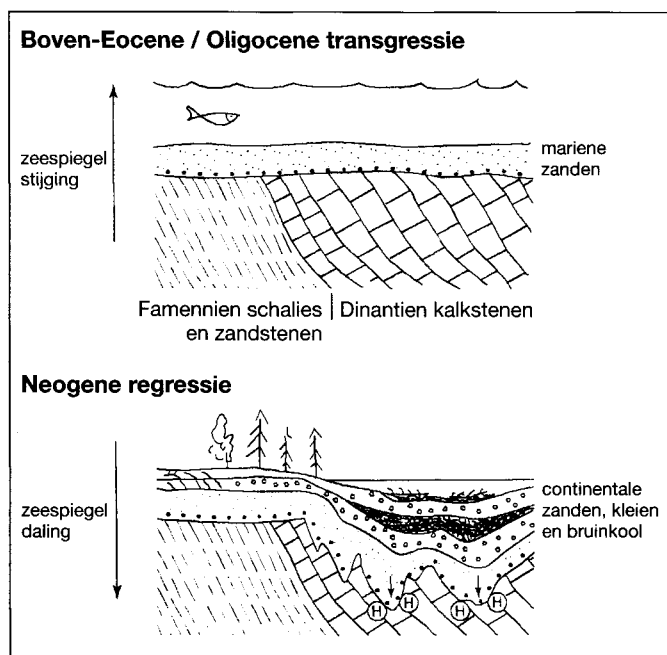
Regionale geologie

Het gebied Entre-Sambre-et-Meuse heeft zijn naam te danken aan zijn geografische ligging tussen de twee gelijknamige rivieren in Zuid-België. Het gebied bestaat uit geplooid pakketten schalies uit het Boven-Devoon (360-374 miljoen jaar geleden) en kalksteen uit het Onder-Carboon (= Dinantien, 333-360 miljoen jaar geleden, genoemd naar het plaatsje Dinant), die werden opgeheven gedurende de Variscische orogenese. In het algemeen wordt het Devoon gekenmerkt door afbraak van de Caledonische gebergten en grote verspreiding van terrestrische sedimenten. Alleen op grote afstand van de Caledonisch geplooid gebied is de ontwikkeling van mariene kalken te zien. In het Midden-Devoon werd het Bekken van Dinant geheel door zee bedekt (transgressie). Gedurende deze periode was er sprake van een aanzienlijke bodemdaling, gezien de dikte van de mariene sedimenten in het Ardennengebied. Het Boven-Devoon kenmerkt zich door schalies en kalken met daarin veel riffen, die een aanwezig zijn voor zeer ondiep, helder en warm water dicht bij de kust. Veel voorbeelden van deze riffen zijn te vinden in het typegebied voor het Frasnien bij het dorpje Frasné (enkele kilometers ten noorden van Couvin vlak bij de Franse grens in de buurt van Givet) (Stemvers-van Bommel, 1973a). In het Onder-Carboon werden in het Bekken van Dinant voornamelijk sedimenten met een kalkig karakter afgezet. Dit gesteente staat bekend als Kolenkalk en is over het algemeen enorm fossielrijk. Denk hierbij bijvoorbeeld aan de bekende als gevel- en stoepsteen gebruikte "*petit granit*" met zijn vele crinoidenstelen. Vanaf het Boven-Carboon en gedurende het Cenozoicum vindt men in het beschreven gebied een afwisseling van continentale fases en verschillende zuidwaarts gerichte transgressieve fases. Gedurende het Neogeen (2-24,6 miljoen jaar geleden) was er een belangrijke relatieve zeespiegeldaling, met als gevolg de afzetting van continentale sedimenten. Een uitgebreidere beschrijving van de geologische geschiedenis van de Belgische Ardennen is te vinden in het speciale België-nummer van Gea (1973) in onder andere het verhaal van Stemvers-van Bommel (1973b).

Karstvorming

De oplossende werking van water komt het meest tot uiting in goed oplosbare gesteentes zoals kalk, dolomiet, gips en steenzout. Normaal gesproken is de oplosbaarheid van kalk en dolomiet in water zeer beperkt, maar deze neemt snel toe met toenemende zuurgraad van het water. Deze toename van de zuurgraad is voornamelijk een gevolg van de opname van koolzuur uit de lucht en door ontleding van humus. De oplosingsreactie van kalk kan als volgt vereenvoudigd worden weergegeven in een chemische reactie: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ waarbij CaCO_3 de chemische formule voor calciet is, het belangrijkste mineraal in kalksteen. Het gevolg van deze reactie is dat in gemakkelijk oplosbare gesteentes zoals kalk en dolomiet kenmerkende reliëfvormen kunnen ontstaan, die bekend staan als karstvormen. Karst komt van het Sloveense woord *Kras* of *Krs* wat steen of rots betekent. Het gebied waarnaar dit verschijnsel is genoemd is het geologisch klassieke Adriatische Karstplateau ten noordoosten van Triëst. Bekende karstverschijnselen in de Ardennen zijn onder andere karstdepressies en dolines, maar ook de bekende grotten van Han en Remouchamp zijn een gevolg van de oplossende werking van water. Deze grotten zijn over het algemeen niet ouder dan zo'n 10 miljoen jaar en lopen over het algemeen parallel aan de laagvlakken en diaklazen in het gesteente. In het geval van de grotten van Han heeft de rivier de Lesse ondergronds een vroegere dalmeander afgesneden. Diverse instroomopeningen liggen op verschillende hoogtes boven de huidige waterspiegel. Bij het insnijden van de Lesse in de kalkstenen zijn de bovenste tunnels achtereenvolgens drooggevallen, waardoor nu alleen door de onderste tunnel nog rivierwater stroomt.

In het geval van de in dit verhaal beschreven karsten geldt, dat er vanaf het begin van de regressiefase in het Neogeen oplossing van de Carboonkalken heeft plaatsgevonden, met voortdurende verdieping van de karsten als gevolg. Vervolgens werden bestaande Eocene en Oligocene mariene zanden en klei, evenals Neogene continentale sedimenten in de karsten opgevangen. Uiteindelijk werd het geheel bedekt door een dunne bodem. Vanwege de opvulling en bedekking van de karsten wordt er gesproken van cryptokarsten (*crypto* betekent verborgen). (Afb. 2).



Afb. 2. Schets van de twee hoofdstappen in de geologische evolutie van de cryptokarsten in de Ardennen (uit Fieldtrip Guide Euroclay '95).

Halloysiet in een karstvoorkomen nabij Weillen

Vanwege het feit dat Belgische geologen nog uitgebreid bezig zijn met het onderzoek naar de voorkomens waar de halloysiet zich in kleine hoeveelheden maar in zuivere toestand aan de randen van de karsten bevindt, zullen we de exacte locaties niet precies beschrijven. Maar wie die in het gebied rondrijdt zal geen moeite hebben om deze karsten in het landschap als zodanig te herkennen.

De rozig gekleurde, mariene zanden zijn in het recente verleden gebruikt in de bouw, waardoor de hellingen waar zich de halloysietvoorkomens bevinden bloot zijn komen te liggen (afb. 3). De eerste plek (aangegeven met een 1 in afb. 4) waar de halloysiet kan worden gevonden bevindt zich halverwege de huidige helling in de vorm van een breccie van variabele dikte maar waarschijnlijk enkele meters dik (afb. 5). Deze breccie bestaat uit centimetergrote brokken van gesilicificeerde kalk in een matrix van witte halloysiet en kaoliniet. Soms zijn deze brokken ook gedeeltelijk omgezet in halloysiet.

De meest recente theorie gaat ervan uit dat deze breccie is ontstaan door instorting van een stratiforme afzetting hoger op de helling van de karst tijdens het steeds dieper worden van de karst. De tweede plek (aangegeven met een 2 in afb. 4) bevindt zich hoger op de helling en bestaat uit een stratiforme afwisseling van gesilicificeerde kalk, pure helderwitte halloysiet en soms kaolinietrijke halloysietlagen van enkele decimeters dikte.

Het lijkt erop dat de afwisseling van de verschillende laagjes zijn oorsprong vindt in de oorspronkelijke afwisseling van de Dinantien-kalken en selectieve halloysietisatie van bepaalde laagjes, mogelijk door



Afb. 3. Overzichtsfoto van de cryptokarst bij Weillen. De beschreven ontsluitingen van halloysiet bevinden zich in de rechterwand en achteraan linksboven aan de helling.

verschillen in porositeit en permeabiliteit (poreusheid en doorlaatbaarheid). De vorming van halloysiet, en ook kaoliniet, vraagt om een sterke mobiliteit van twee belangrijke elementen, te weten silicium en aluminium.

Dit wordt waarschijnlijk bereikt door uitloging en oxidatie van organisch materiaal in de lagustriene afzettingen in de karst, waarbij zuren vrijkomen die ervoor zorgen dat de pH van het circulerende grondwater daalt tot waarden tussen de 2 en 3 (ter vergelijking: normaal water heeft een neutrale pH van ongeveer 7). Onder zulke zure omstandigheden worden het noodzakelijke Al en Si gemakkelijk gemobiliseerd als gevolg van chemische vertering van onder andere mineralen als veldspaten, mica's en kleimineralen en zelfs kwarts wordt in deze karst sterk aangeast. Dit laatste is wel opvallend, aangezien de oplosbaarheid van kwarts eigenlijk afneemt met een daling van de pH. Hier spelen echter ook andere factoren een rol, zoals de korrelgrootte (en daaraan gekoppeld het reactieve oppervlak), oververzadiging en polymerisatie van silicium in oplossing en de aanwezigheid van aluminium en organische complexen. In de grotendeels met water gevulde karst bij Onhaye, die op particulier grondgebied uit het zicht van de weg ligt en waar men zonder toestemming van de eigenaar niet in mag, is te zien dat het organisch materiaal in de kern van de karst vaak nog duidelijk te herkennen is door de bijna zwarte kleur van het sediment, vergeleken bij de lichte kleuren van de overige afzettingen (afb. 6). Het is mogelijk



Afb. 5. A. Detailfoto van lokatie 1 van afb. 4 (Weillen) op pag. 58. B. Een groot brok van nagenoeg pure halloysiet, ingebed in rozige mariene zanden (detail van A).

om nog goed bewaarde stukken hout te vinden. Dit lijkt erop te duiden dat de kern van de karst bewaard is gebleven onder anoxische condities (zonder zuurstof) en dat de naar beneden percolerende oxiderende oplossingen naar de zijkanten werden gedreven. Dit is mogelijk een gevolg van de aanwezigheid van dunne, ondoordringbare kleilaagjes boven de organisch materiaal bevattende sedimenten. Aan de zijkanten van de karst komen de zure oplossingen rijk aan silicium en aluminium in contact met de kalksteen en dringen daarbij door in beschikbare holtes, zoals langs breukjes, diaklazen en laagvlakken. Het gevolg van dit contact is een zeer snelle verandering van de pH en als gevolg daarvan immobilisatie van het silicium.



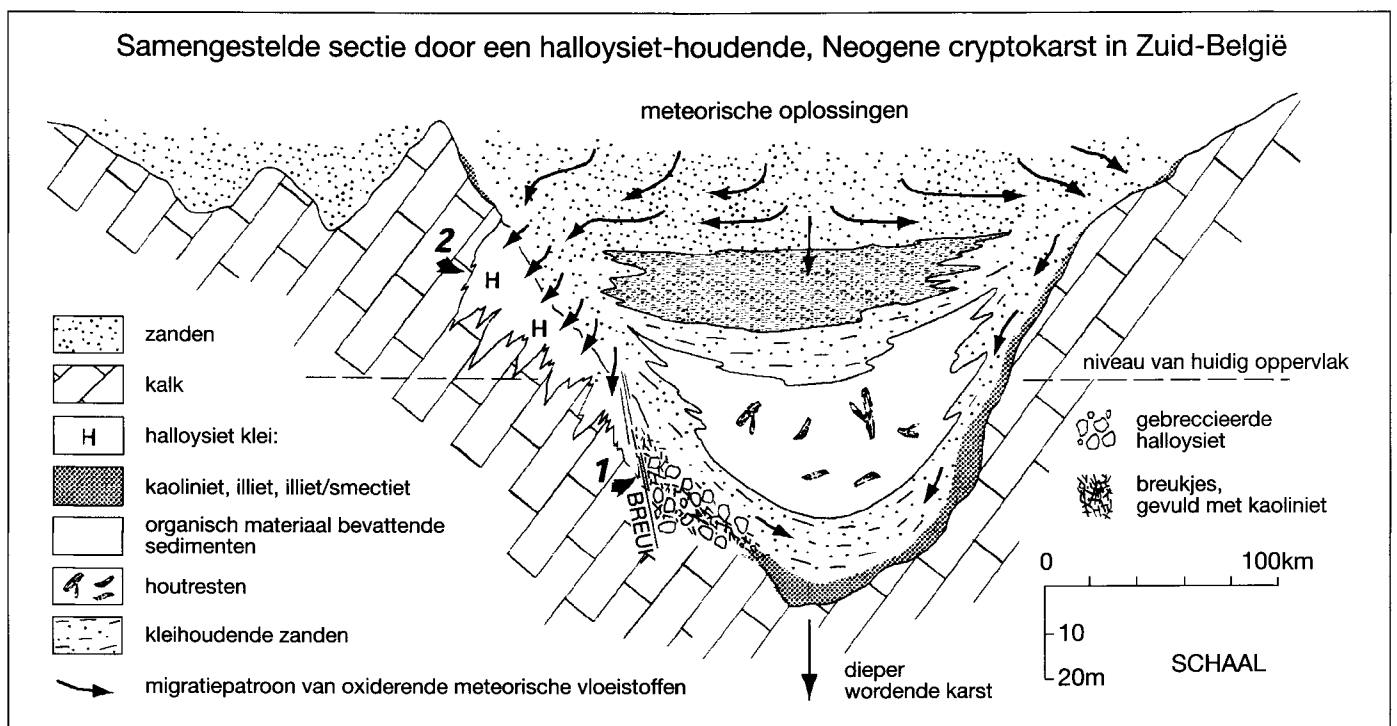
Afb. 6. Foto van een gedeelte van de Onhaye-karst waarin duidelijk het verschil is te zien tussen de zwarte organisch-materiaalhoudende sedimenten rechts en de overige lichtgekleurde sedimenten links.

Hierdoor ontstaat de gesilicificeerde kalksteen. Direct hierna volgt waarschijnlijk een recombinatie en immobilisatie van zowel silicium als aluminium, waarbij afhankelijk van de fysieke condities diverse kleimineralen waaronder halloysiet en kaolinite worden gevormd. Alhoewel het precieze proces nog onduidelijk is, zou het kunnen zijn dat de ontwikkeling verloopt via de

formatie van allofaan, een gel-fase voorafgaande aan de uiteindelijke vorming van de kleimineralen. Alhoewel allofaan niet in deze karst is aangetoond, is het wel bekend van andere karsten in dit gebied waar ook halloysiet is gevonden (Buurman en van der Plas, 1968; Buurman et al., 1975).

Literatuur

- Berthier, P. (1826) Analyse de l'halloysite, Ann.Chim. Phys. 32, 332-335.
- Buurman, P., Boekschoten, G.J. and Koster, Y. (1975) Allophane and its initial crystallization products as concretions in the South Limburg chalk, Geol. en Mijnbouw 54, 36-42.
- Buurman, P. and van der Plas, L. (1968) The occurrence of halloysite and gibbsite in peneplain deposits of the Belgian Condroz, Geol. en Mijnbouw 47, 345-348.
- Bailey, S.W. (editor), Reviews in Mineralogy vol. 19, 29-66.- Harvey, C.C. and Murray, H.H. (1993) The geology, mineralogy and exploitation of halloysite clays of Northland, New Zealand, in Kaolin Genesis and Utilization, Murray, H.H., Bundy, W. and Harvey, C.C., Clay Minerals Society Special Publication no. 1, 233-248.
- Klopogge, J.T. en Klopogge, J.J. (1997) De vele onbekende kanten van klei: I. Een algemene inleiding, Gea 30, nr. 2, 61-65.
- Klopogge, J.T. (1997) De vele onbekende kanten van klei: II. Bentoniet en baksteenklei uit de omgeving van Regina (Saskatchewan, Canada), Gea 31, nr. 4., 132-134.
- Mehmel, M. (1935) Über die Struktur von Halloysit und Meta-halloysit, Z. Kristallogr. 90, 35-43.
- Nicaise, D., Dupuis, Ch. en De Putter, Th. (1995) Field Trip Guide. Euroclay '95, Leuven, Belgium, August 20-25, 1995.
- Singh, B. (1996) Why does halloysite roll? - A new model, Clays & Clay Minerals 44, 191-196.
- Singh, B. and Gilkes, R.J. (1992) An electron optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite, Clays & Clay Minerals 40, 212-229.
- Stemvers-van Bommel, J. (1973a) Van koraalrif tot kalkheuvel, Gea 6, nr. 1, 11-16.
- Stemvers-van Bommel, J. (1973b) Hoe ontstond België?, Gea 6, nr. 1, 2-7.



Afb. 4. Schematische sectie door de Weillen cryptokarst met de beschreven lokaties, aangegeven als 1 en 2 (uit de Fieldtrip Guide Euroclay '95).