

Über die chemische Zersetzung von Feuerstein in tertiären Braunkohlensanden

von E. Voigt, H. R. Lafrenz und J. Eck (Hamburg)

ZUSAMMENFASSUNG:

In miozänen Braunkohlensanden- und Kiesen Norddeutschlands als Gerölle vorkommende Feuersteine sind oft nicht nur gebleicht, sondern in eine weiche poröse abfärbende Kieselmasse zersetzt, aus der sich die ursprünglich im Feuerstein eingeschlossenen, völlig verkieselten Fossilien (Bryozoen, Brachiopoden, Echinodermenreste etc.) herauspräparieren lassen. Obwohl sie das Aussehen von Schreibkreidegeröllen haben, bestehen sie ganz aus SiO₂. Dass diese Feuersteine nicht in diesem Zustand transportiert und eingesedimentiert sein können, wird durch ihre eindeutige Geröllform bewiesen, welche auf ihrer Oberfläche oft noch die charakteristischen Schlagmarken aufweisen, die sie während des Transports erhalten haben. Zuweilen besitzen sie noch einen härteren Kern, der bei erneuter Abrollung und Umlagerung herauspräpariert wird. Vermutlich ist diese sehr ungewöhnliche Art chemischer Zersetzung auf den Einfluss von Humussäuren zurückzuführen.

ABSTRACT

Within several localities of tertiary lignitic sands (Braunkohlensande) in northern Germany, flint pebbles occur which demonstrate a very unusual state of chemical decomposition. With respect to their white colour and porosity they resemble Chalk pebbles. They are soft and rotten, so that they can be crushed with fingers. Small fossils which were originally embedded within the hard flint, can then be washed out of the silica powder. The battermarks on the surface of these pebbles prove that the decomposition took place in situ post-depositionally. Flint pebbles showing various degrees of decomposition were investigated by X-ray diffraction, DTA, TGA and SEM, the latter providing the best evidences for the nature of the decomposition. A partial dissolution of silica is facilitated by the ultrastructure of the pebbles i.e. by the mosaical arrangement of fine grain calcedony and possibly cemented by some amorphous silica. The exclusive occurrence of these rotten flint pebbles in lignitic sands in Northern Germany suggests that their decomposition was influenced by circulating humic acids.

Einführung

Wie andere Kieselgesteine gilt Feuerstein gegenüber chemischen Einflüssen als besonders widerstandsfähig. Gemeinsam mit Lydit, Quarzit und Quarzgeröllen zählen daher Feuersteingerölle zu den charakteristischen Komponenten der sogenannten Restschotter. Umso auffälliger ist die Tatsache, dass unter gewissen Bedingungen auch Feuerstein durch chemische Verwitterung zu einem weichen, kreideartigen Kieselmehl zersetzt werden kann.

Gestalt und Beschaffenheit der chemisch zersetzten Feuersteine von Besenhorst (E. VOIGT)

Derartige durch chemische Verwitterung völlig veränderte Feuersteingerölle wurden zuerst ausführlich von E. VOIGT aus den miozänen Braunkohlensanden der Lausitz und der Gegend von Hamburg beschrieben (VOIGT, 1970 S. 83ff). Hier fanden sich in der heute verwachsenen Sandgrube von Besenhorst bei Bergedorf zahlreiche Feuersteingerölle in offenbar marin beeinflusstem Milieu in Braunkohlensanden, die der Vierland - Reinbeker Stufe des Miozäns angehören. Das dort hauptsächlich von Ob. Präparator W. HÄHNEL (Hamburg) gesammelte Material umfasst etwa 350 weitgehend zersetzte Feuersteine, deren Grösse etwa zwischen 1,5 und 5 cm beträgt. Die meist länglichen Gerölle zeigen sämtlich eine weisse oder weissgraue Farbe und sehen daher aus wie Schreibkreidegerölle, sind jedoch ebenso wie die umgebenden Sande völlig entkalkt. Alle weisen Spuren starker Abrollung auf und sind zum mindesten kantengerundet. Viele waren wohl ehemals poliert wie die sog. Wallsteingeschiebe im norddeutschen Pleistozän. Manche zeigen auf ihrer Oberfläche härtere Partien entsprechend warzen- oder knopfförmigen Erhebungen (Abb. 1) oder primären Hohlräumen entsprechende Vertiefungen. Am meisten fällt jedoch auf, dass viele Feuersteine so mürbe sind, dass sie bei Berührung bereits abfärben oder sich mit dem Finger zu einem kreidigen Kieselpulver zerdrücken lassen. Andere besitzen zwar noch eine grössere Festigkeit, lassen sich aber noch mit dem Fingernagel oder dem Messer

ritzen. Ihre Oberfläche ist oft so porös, dass sie an der Zunge haften. Bei Anfärbung durch Methylenblau färbt sich zwar ihre Oberfläche intensiv, aber die Farbe selbst dringt meist nur Bruchteile eines mm tief in die Rinde ein, wo die Farbe anscheinend wie im Löschblatt festgehalten wird, während die fast farblose Flüssigkeit tiefer in das Gestein einzieht.

An 25 durchgesägten Geröllen zeigen sich im Inneren sehr verschiedene Strukturen. Während noch gelegentlich harte, keineswegs stets zentral gelegene Flintkerne vorhanden sind, zeigen andere eine gleichmässig kreidige Beschaffenheit oder eine unregelmässige Fleckung oder Maserung, die auf verschieden starker Zersetzung der einzelnen Feuersteinpartien beruht. Diese ist offensichtlich abhängig von primären Strukturunterschieden des Flintes selbst, wie sie beim Anschlagen von frischem Feuerstein bereits sichtbar sind. Eine der Gerölloberfläche parallele Zonierung, die ja nicht der primären Rinde des unzersetzten Feuersteins entspricht, dürfte auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen sein, da sie sich ganz ähnlich an Feuersteinen aus dem 'argile à silex' findet, in dem die Feuersteine während längerer geologischer Zeiträume chemischer Einwirkung ausgesetzt waren. Wie an anderer Stelle (VOIGT, 1970 S.84) auseinandergesetzt, sind die pustel- oder knopfförmigen, sich über die Oberfläche der Feuersteingerölle erhebenden dunkleren und meist abgeplatteten Vorsprünge auf härtere unzersetzte später herausmodellerte Partien zurückzuführen.

Der Beweis, dass die Feuersteingerölle zur Zeit ihres Transportes in die Braunkohlensande und ihrer mechanischen Beanspruchung noch völlig hart und spröde waren und ihre mürbe kreidige Beschaffenheit erst später in den sie einbettenden Sanden erlangt haben, geht eindeutig aus folgenden Beobachtungen hervor: Sowohl die scharfkantigen alten Bruchflächen mit ihren charakteristischen Dellen muscheligen Bruchs (Abb. 2) als auch die zahllosen kleinen Schlagmarken auf der abgerollten Oberfläche, wie sie besonders die in marinen Strandwällen abgerollten Feuersteine aufweisen, sind auf der durch die Abrollung geglätteten, aber nunmehr durch die chemische Zersetzung völlig zermürbten Gerölloberfläche noch deutlich

Abb. 1 Zersetzter Feuerstein, angeritzt, mit unverwitterten härteren Partien. Besenhorst. x 6

Abb. 2 Zersetzter Feuerstein, angeritzt, mit altem muscheligen Bruch. Besenhorst. x 6

Abb. 3 Zersetzter Feuerstein, angeritzt, mit alten durch Abrollung erzeugten Schlagmarken auf der Oberfläche. Besenhorst. x 6

Abb. 4 Verkieselte Bryozoenfragmente, aus zersetzten Danien-Feuerstein ausgeschlämmt. Besenhorst. x 6

Abb. 5 Zersetzter Feuerstein, Besenhorst; halbkugelige Körper, aufgebaut aus feinen, orientiert angeordneten Chalzedon-Körnern. x 640

Abb. 6 desgl. x 6400

Abb. 7 Unzersetzter Feuersteinkern, Besenhorst, kompakte Substanz ohne interne Korngrenzen, x 3000

Abb. 8 Unzersetzter Feuersteinkern, Besenhorst, halbkugelige Körper, besetzt mit sekundär gewachsenen Quarzen. x 1200

Abb. 9 desgl. x 3000

Abb. 10 Feuerstein, Besenhorst, Übergangszone zwischen zersetztem und unzersetztem Material, halbkugelige Körper, aufgebaut aus Plättchen mit zerlappten, angelösten Rändern, x 6400



1



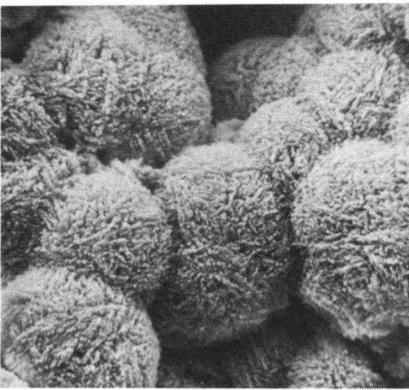
2



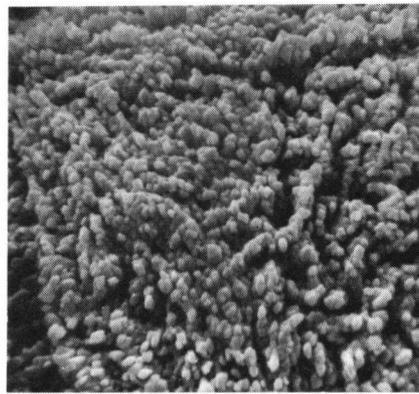
3



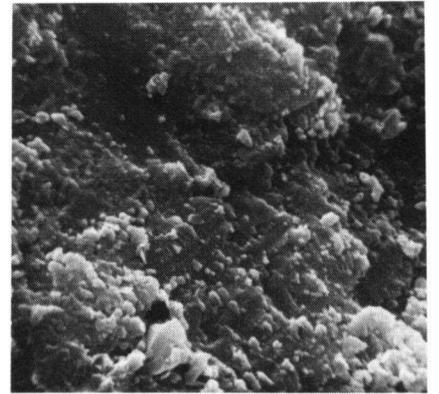
4



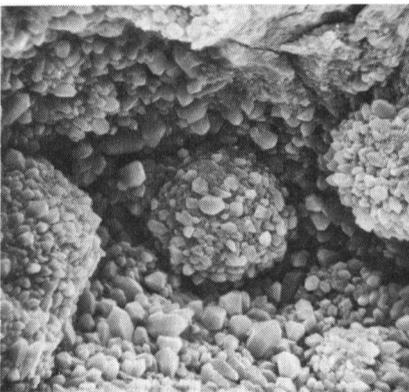
5



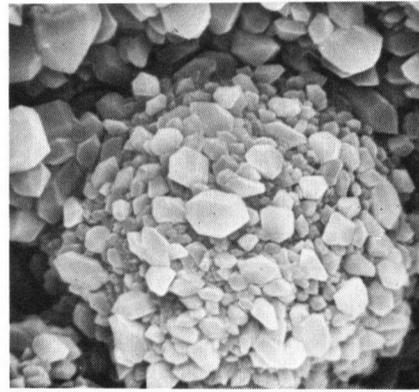
6



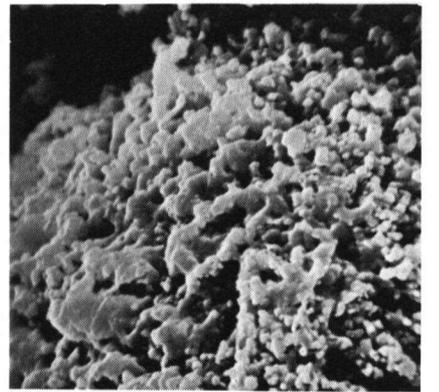
7



8



9



10

erhalten (Abb. 3) In ihrem heutigen Zustande, in dem man mühelos tiefe Kerben in die ehemals glasharte Oberfläche ritzen kann (Abb. 1-3), hätten sie weder den Transport noch die Abrollung an Ort und Stelle überstanden. Aus der Art ihrer Abrollung und ihrem Zusammenvorkommen mit runden oder ovalen abgeplatteten Quarzgeröllen ('Pfenniggeröle') (ILLIES, 1949 S. 107) dürften die Besenhorster Braunkohlensande zeitweise unter marinem Einfluss gestanden haben, wofür auch des Vorkommen von Ophiomorpha-Gängen in diesen Sanden spricht.

Besonders bemerkenswert ist der Erhaltungszustand der ursprünglich in festen Feuerstein eingeschlossenen kleinen Fossilien. So lassen sich heute die eingekieselten Bryozoen aus derartigen zersetzten Danien-Feuersteinen durch Ausschlämmen des Kieselmehlis ebenso isolieren (Abb. 4) wie aus einer weichen Schreibkreide.

Die Tatsache, dass die hier beschriebene Art der chemischen Verwitterung von Feuerstein bisher nur in Braunkohlensanden beobachtet wurde (Besenhorst, Frimmersdorf b. Köln, Seese (Niederlausitz) z. T. Sylt, legt den Gedanken nahe, dass der langfristige Einfluss von Huminsäuren dabei eine Rolle spielt. Dafür spricht auch, dass Feuersteine in Sanden unter Torflagern besonders an ihren Ecken und Kanten bereits intensiv gebleicht sind oder eine weisse Patina aufweisen (WETZEL, 1969). Die in glazialen Sedimenten befindlichen oder auch im 'argile à silex' angereicherten Feuersteine zeigen jedenfalls diese Bleichung und tiefgreifende Zersetzung nicht. Die von CURRY (1964) beschriebenen ebenfalls stark zersetzten Feuersteine aus dem englischen Alttertiär kommen dagegen zusammen mit kalkschaligen Fossilien vor. Dies schliesst die Einwirkung von Säuren als Ursache der Zersetzung aus und spricht nach CURRY in diesem Falle für die Lösung des SiO_2 durch Alkalien.

Mineralogische Untersuchung und Deutung der Ergebnisse

(H. R. Lafrenz & J. Eck)

Um zu Vorstellungen über Art und Weise der chemischen Zersetzung bei den Besenhorster Flinten zu gelangen, wurden zunächst die Mineralzusammensetzungen und die Feinstruktur von dem zersetzten Rindenmaterial und den vielfach vorhandenen, noch unzersetzten Flintkernen untersucht. Acht Proben, darunter fünf mit Flintkern, wurden nach folgenden Methoden bearbeitet:

1. Röntgenbeugung: Zählrohr-Pulver-Aufnahmen,
2. DTA und TGA (differentielle Thermoanalyse und thermogravimetrische Analyse),
3. Untersuchung von Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM),
4. Dichtebestimmung des Rindenmaterials.

1. Zählrohr-Pulver-Aufnahmen

Bei allen acht Proben, die, soweit notwendig, nach Rinde und Kern separiert worden waren, zeigten sich ausschliesslich die charakteristischen Maxima des SiO_2 -Quarzes. Andere SiO_2 -Modifikationen wie Cristobalit und Tridymit, die als Bestandteile des Flints und des Cherts beschrieben worden sind (z. B. FROELICH, 1974) fehlen im Besenhorster Material.

Die Röntgen-Diagramme zeigen im übrigen einen deutlichen Korngrösseneffekt, der darauf schliessen lässt, dass das Rindenmaterial feinkörniger ist als der noch unzersetzte Kern.

2. DTA und TGA

Die DTA- und TGA-Befunde bestätigen die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen.

3. Untersuchungen unter dem REM

Hierzu wurden dünne Platten von den Flintknollen herunter gesägt und geeignete Bruchstücke, auf denen Kern- und Rindenzone zusammen vorkommen, auf Probenhalter montiert und mit Gold beschichtet.

Auffallend ist das deutlich bessere Reflexionsverhalten der Kernbereiche im Rückstreuelektronenbild. Die Kern-

substanz zeigt muscheligen Bruch und auch bei hohen Vergrösserungen keine Kristallflächen oder internen Korngrenzen. (Abb. 7) In Hohlräumen und Kanälen findet man halbkugelige, glaskopftartige Körper und Sphärolithe. Die Wandungen der Hohlräume, die halbkugelige Körper und Sphärolithe sind vielfach mit idiomorphen Quarzkristallen (Grösse bis $5 \mu\text{m}$) bedeckt. (Abb. 8, 9) Im Gegensatz zu den kompakten Kernbereichen sind die Rindenbereiche in hohem Masse porös. Das Material ist sehr feinkörnig. Erst bei Vergrösserungen um $6000 \times$ konnte beobachtet werden, dass die Körner häufig scharfkantige kristallähnliche Umrisse aufweisen. (Grösse bis $0.5 \mu\text{m}$) (Abb. 6)

Die Wandungen von Hohlräumen der Rinde sind an vielen Stellen mit Reliktstrukturen aus der Entstehungsphase des Flints besetzt. Bemerkenswert sind wiederum halbkugelige Körper und Sphärolithe, die sich alle aus den oben beschriebenen feinen Körnern zusammensetzen. (Abb. 5) Die Körner sind auf den Sphärolithen meist orientiert angeordnet und erinnern an Bilder, die BUURMAN & VAN DER PLAS 1971 veröffentlicht haben. Wichtig für die Fragestellung scheint eine Beobachtung im Übergangsbereich Kern-Rinde zu sein, der z. T. nicht scharf, sondern diffus ist: Hier fand sich ein halbkugeliges Körper, bei dem der Zerfall in kleine Körner nicht vollendet ist. Der ursprüngliche Aufbau der Halbkugel aus Kristallplättchen war deshalb teilweise noch erkennbar. Diese Plättchen sind teils unverletzt, teils haben sie zerlappte Ränder, teils sind sie in Körner zerfallen, die orientiert angeordnet sind. (Abb. 10) Es liegt nahe, als Ursache für den hier offensichtlichen sukzessiven Zerfall Lösungsvorgänge anzunehmen.

4. Dichtebestimmung

Es wurde eine einfache Dichtebestimmung von Rindenmaterial vorgenommen. Das abgeleitete Porenvolumen liegt zwischen 50 und 60%.

Diskussion

Die Ergebnisse bestätigen, dass die Rindenbildung (=Zersetzung) an den Flinten postsedimentär und in situ stattgefunden hat. Zur Frage der Entstehung der Rinden geben die Beobachtungen mit dem REM einige Aufschlüsse: Die Feinstruktur der Rinde legt den Schluss nahe, dass partielle Lösungsvorgänge die Rindenbildung verursacht haben. Dabei ist die Beobachtung wichtig, dass sowohl im Kern als auch im Rindenbereich Quarz als einzige kristalline Phase vorkommt. Weiterhin ist das Auftreten von offensichtlich sekundär gebildeten relativ grossen Quarzen im Kern ein Indiz dafür, dass Kieselsäure führende Lösungen in den Hohlräumen vorhanden waren. Auch im Rindenbereich lässt sich aufgrund der scharfkantigen Beschaffenheit der Substanz ein Rekristallisations- oder Sekundärwachstum konstatieren. Ein solches Sekundärwachstum ist nur verständlich, wenn kiesel-säurehaltige Lösungen in den Hohlräumen von Kern und Rinde zirkuliert haben. Ferner kann geschlossen werden, dass wegen des Materialdefizits in der Rinde der Kieselsäuregehalt der Lösung nicht allein aus der Umgebung der Flinte stammen kann. Da weder Calcit oder andere Phasen wie bei GADE & al. (1963) noch deren Pseudomorphosen gefunden wurden, erscheinen folgende Schlüsse sinnvoll:

1. Das Flintmaterial ist partiell angelöst worden. Dieser Vorgang muss durch die Feinkörnigkeit der Kristallite oder durch amorphe Anteile, die allerdings nicht nachgewiesen werden konnten, begünstigt worden sein.
2. Das gelöste Material ist zum grössten Teil abtransportiert worden.
3. Zwischen Kernbereich und Rindenbereich muss ein Konzentrationsgefälle gelöster Kieselsäure bestanden haben.

Die chemische Reaktion, die das Flintmaterial teilweise in Lösung brachte, ist anhand der Ergebnisse nicht festzule-

gen. Hinzuweisen ist auf die Arbeiten von MOPPER & DEGENS (1972) und DEGENS (1973), die einen möglichen Reaktionsmechanismus aufzeigen.

Experimentelle Untersuchungen über Patinabildungen an Feuersteinen (ROTTLÄNDER (1975)) legen den Schluss nahe, dass auch im Falle der Besenhorster Feuersteine die Zersetzung des Flintmaterials unter dem Einfluss von 'Humussäuren' stattgefunden hat.

LITERATURVERZEICHNIS

BUURMANN, P. & VAN DER PLAS, L.: *The genesis of Belgian and Dutch flints and cherts*. - *Geol. en Mijnbouw*, 50, S. 9-27, 19 Textabb., Leiden 1971

CURRY, D.: *On rotten flint pebbles in the paleogene of southern England*. - *Proc. geol. Ass.*, 74, pt. 4, 1974

DEGENS, E. T.: *Metal ion coordination in Biogeochemical systems*. - *Adv. organ. Geochem.*, S. 849-858, 4 Textabb., Paris 1973

FROEHLICH, F.: *Nature, importance relative et place dans la diagenèse de phase de silice présentes dans les silifications de craies du Bassin océanique de Madagascar (Océan Indien) et du Bassin de Paris*. - *Bull. Soc. Géol. de France*, 7e Sér. 16,5, S. 498-508, 3 Abb., 2 Taf., Paris 1974

GADE, M. M., KIRSCH, H. & POLLMANN, S.: *Zur Kenntnis gealterter, natürlicher Kieselgele*. - *N. Jb. Mineral., Abh.*, 100, S. 43-58, 10 Textabb., 2 Tab., Taf. 6-9, Stuttgart 1963

HACHT v., U.: *Über Kreideflintgerölle aus dem Kaiolinsand von Sylt und deren Unterscheidungsmöglichkeiten von ordovizischen Hornsteinen*. - *Der Geschiebesammler* 8 3-4, S. 1-15, 6 Abb., Hamburg 1974

ILLIES, H.: *Die Schrägschichtung an fluviatilen und litoralen Sedimenten, ihre Ursachen, Messung und Auswertung* - *Mitt. Geol. Staatsinstitut Hamburg* 19, S. 89-109, Hamburg 1949

MICHEELSEN, H.: *The Structure of Dark Flint from Stevns, Denmark*. - *Medd. dansk geol. Foren.*, 16, S. 285-368, 31 Textabb., 14 Taf., Kopenhagen, 1965-66.

MOPPER, K. & DEGENS, E. T.: *Aspect of biogeochemistry of carbohydrates and proteins in aquatic environments*. - *Woods Hole oceanogr. Inst.*, 72-68, S. I, II, 1-118, Appendix I-IV, 33 Textabb., Woods Hole, USA, 1972

ROTTLÄNDER, R.: *The formation of patina on flint*. *Archaeometry* 17/1, S. 106-110, 6 Taf., 1975

VOIGT, E.: *Bryozoenführende Danienfeuersteingerölle aus dem Miozän der Niederlausitz*. - *Geologie* 19, 1, S. 83-105, Taf. 1-4, Berlin 1970

WETZEL, W.: *Feuerstein als erdgeschichtliches Dokument*. - *Schr. naturwissensch. Ver. Schlesw.* - *Holst.*, 39, S. 53-57, Kiel, 1969.