



Verborgene geheimen in vuursteen en kalksteen

HANS DE KRUYK
HANSDEKRUYK@HOTMAIL.COM

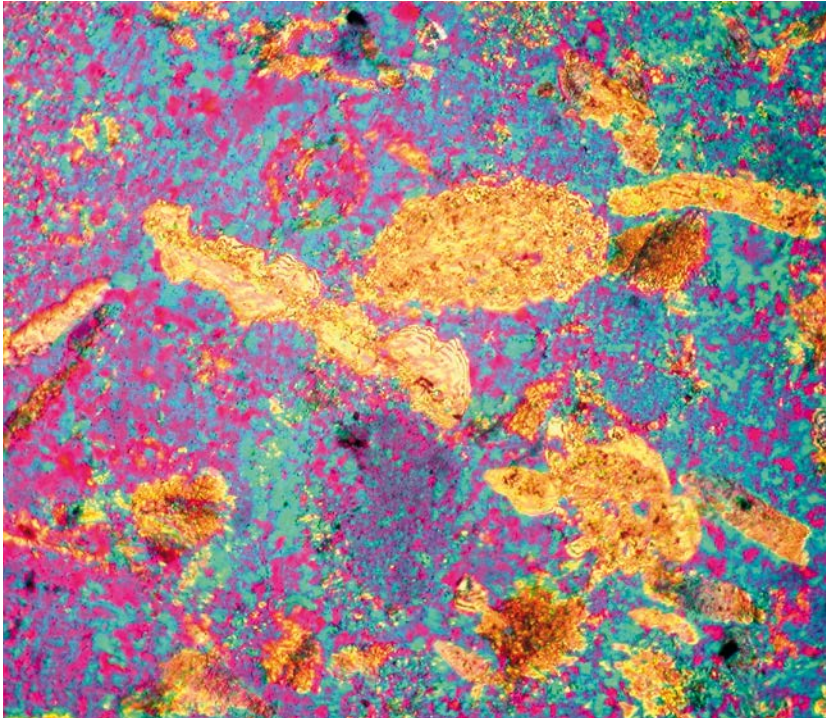
*Alle foto's van de auteur
tenzij anders genoemd.*

Vaak wordt gedacht dat vuursteen een gesteente is dat voor 100% uit kwarts bestaat. Bij sommige heldere vuursteensoorten is dit zeker het geval. Slijpplaatjes, gemaakt van diverse noordelijke en zuidelijke vuursteensoorten, tonen echter een geheel ander beeld. Veel vuursteensoorten bevatten in meer of mindere mate kalksteen maar ook diverse soorten micromineralen. Omgekeerd bevatten de kalkstenen waaruit de vuurstenen vandaan komen ook micromineralen en tevens geheel andere categorie insluitsels bestaande uit verkiezelde microfossielen tezamen met uiterst kleine deeltjes vuursteen. De vraag is: hoe komen deze insluitsels in de vuursteen en kalksteen terecht? Om hierop een antwoord te krijgen is een aantal vuursteensoorten onderzocht samen met de kalksteen. Een bijkomstigheid is dat tijdens de observaties van de slijpplaatjes, interessante informatie verkregen is die mogelijk een verklaring zou kunnen geven voor de ontstaanswijze van vuursteen.



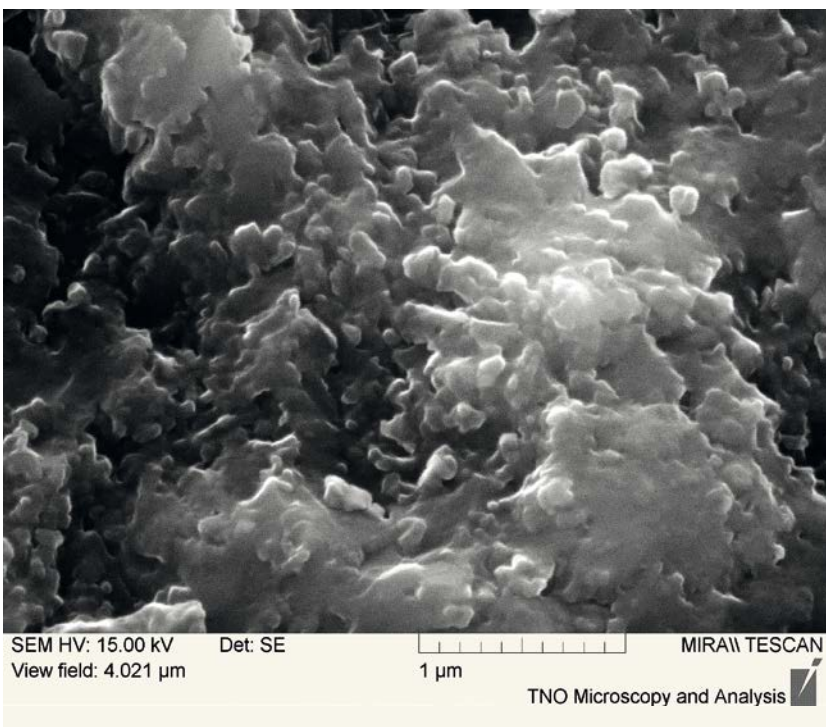
Monsters gebruikt voor onderzoek

Voor onderzoek is gebruik gemaakt van vuursteen- en kalksteenmonsters afkomstig uit (1) het gangenstelsel van de St. Pietersberg, (2) de prehistorische vuursteenmijn van Valkenburg, (3) de kalksteengroeve in Eben Emaël (België) en (4) de kalksteengroeve in Haccourt (België).



AFBEELDING 2. | *Kalksteen in vuursteen afkomstig uit Eben Emaël (B), slijpplaatje met gepolariseerd licht.*

100 μm



SEM HV: 15.00 kV Det: SE
View field: 4.021 μm

1 μm

MIRAX TESCAN

TNO Microscopy and Analysis

AFBEELDING 3. | *Sterk uitvergroete kryptokristallijne kristalstructuur van vuursteen – SEM opname J. Timmer, TNO.*

De overeenkomst tussen deze 4 monsters is dat ze allen afkomstig zijn uit het Boven-Krijt uit de formatie van Maastricht met een ouderdom van 66-72 miljoen jaar.

Onderzoekstechnieken van vuursteen

Om kleine voor het oog onzichtbare mineralen in vuursteen zichtbaar te maken zijn twee onderzoekstechnieken gebruikt:

- het vervaardigen van slijpplaatjes,
- acetaatpeelings maken van verse breukvlakken.

Slijpplaatjes zijn in feite dunne doorsnedes van gesteenten met een dikte van $\pm 30 \mu\text{m}$ (micron). Het maken hiervan is verreweg het meest tijdrovend, maar biedt het voordeel dat de optische eigenschappen van de mineralen bestudeerd kunnen worden. De tweede techniek berust op het maken van replica's van oppervlakestructuren. Hiertoe wordt een velletje celluloseacetaat week gemaakt in aceton en op een breukvlak van vuursteen aangebracht. Na het uitharden van de folie kan dit van het oppervlak worden getrokken en door middel van een preparaat geschikt worden gemaakt voor microscopisch onderzoek.

Onderzoekstechniek van kalksteen

Omdat de aanwezigheid van mineralen in kalksteen te kunnen onderzoeken moet de kalksteen in zoutzuur worden opgelost. Dit is een lastig karweitje dat met beleid en omzichtigheid moet gebeuren omdat die reacties soms erg heftig kunnen verlopen. Voor de analyse zijn steeds kalksteenmonster van 100 gram gebruikt.

Nadat de kalksteen is opgelost is de oplossing troebel en bruin gekleurd door geheel of gedeeltelijk afbraak van glauconiet dat soms rijkelijk aanwezig is in de kalksteen. Na verschillende malen afgieten, aanvullen met water en bezinken (decanteren) kan ten slotte de helder geworden vloeistof met het onopgeloste deeltjes worden afgefilterd en gedroogd. Voor het maken van een microscopisch preparaat is een geringe hoeveelheid van 5 mg tot 10 mg filtraat voldoende. Een niet duurzaam of tijdelijk preparaat kan gemaakt worden door de korrels in te bedden in olie-immersie. Voor een duurzaam preparaat kunnen de korrels worden ingebed in natuurlijke of synthetische



canadabalsem. Met behulp van een lichtmicroscop met schuin donker-veldverlichting worden oppervlaktestructuren van de korrels het beste in beeld gebracht worden. De preparaten kunnen ook bekeken worden met reflecterend licht om de kleuren van de mineralen zichtbaar te maken. Een polarisatiemicroscop wordt gebruikt om de mineralogische eigenschappen van de mineralen te kunnen bestuderen.

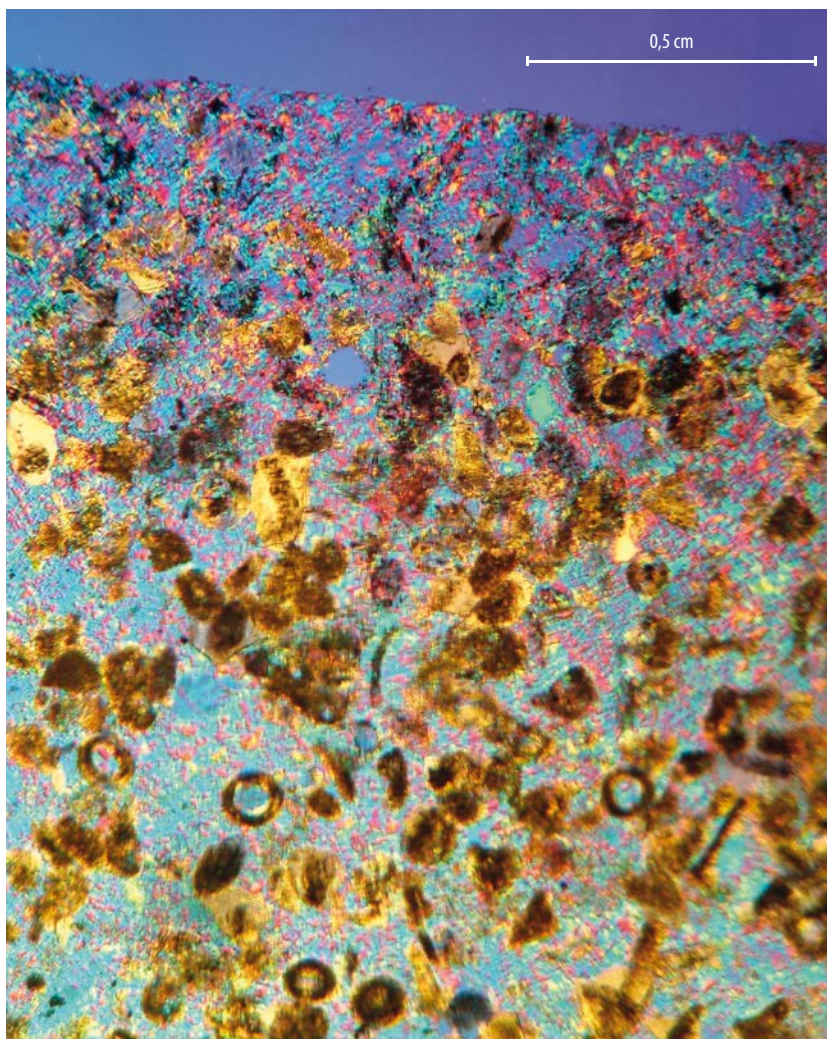
Fotograferen van de preparaten

Voor het maken van microscopische opnamen van mineralen en microfossielen in de preparaten is gebruik gemaakt van de zogenaamde *focus stacking* techniek. Dit is een techniek die bij microfotografie gebruikt kan worden, om een grotere scherptediepte te verkrijgen. Bij deze techniek worden verschillende foto's softwarematig samengevoegd naar één nieuwe foto.

Onderzoekresultaten van mineralen vuursteen

Uit slijpplaatjes gemaakt van 50 noordelijke en 50 zuidelijke vuursteensoorten is gebleken dat ongeveer de helft hiervan in meer of mindere mate kalksteen bevat. Kalksteen is dus verreweg het meest voorkomende mineraal in vuursteen. Een snelle indicatieve methode om de aanwezigheid van kalksteen in vuursteen aan te tonen is door een vers breukvlak ervan te bedruppelen met verdund zoutzuur (HCl 10%). Indien kalksteen aanwezig is bruiet de steen kortstondig op. Slijpplaatjes en analyses uitgevoerd met een *Handheld X-ray fluorescent (XRF) analyzer* tonen aan dat de vuursteensoorten afkomstig uit Valkenburg, Eben Emaël en Haccourt een kalksteengehaltes hebben variërend tussen de 10 % en 11 %. Wat opvalt in de slijpplaatjes is dat aanwezige kalksteen in vuursteen vooral bestaat uit kristallijn calciëet (Afb. 2). Het vuursteenmonster afkomstig uit de St. Pietersberg bevatte weinig of geen kalksteen.

Op het oog lijkt vuursteen op een compact gesteente, maar onder de SEM (Scanning Electronic Microscope) is bij een zeer sterke vergroting te zien dat het gesteente helemaal niet zo compact is als het er uitziet. Het is opgebouwd uit grillig aaneengegroeide platte kryptokristallijne kristalletjes



AFBEELDING 4. | Dwarsdoorsnede van een verweerde Valkenburg vuursteen waar de kalksteen in de randzone door weersinvloeden is opgelost - slijpplaatje met gepolariseerd licht.

die schots en scheef met tussenruimtes over elkaar heen gegroeid zijn (Afb. 3). Hierdoor is tussen de kristalletjes een doolhof van gangen ontstaan die er voor zorgen dat vuursteen poreus is en dus vocht kan opnemen maar ook weer af kan afstaan. Doordat de vuursteen die blootgesteld is aan de buitenlucht regelmatig in contact komt met regenwater met hierin opgeloste kooldioxide dan lost de kalksteen in de randzone van een vers breukvlak langzaam op. In een slijpplaatje gemaakt ter hoogte van een licht verweerde randzone van Valkenburg vuursteen is dit duidelijk te zien (Afb. 4).

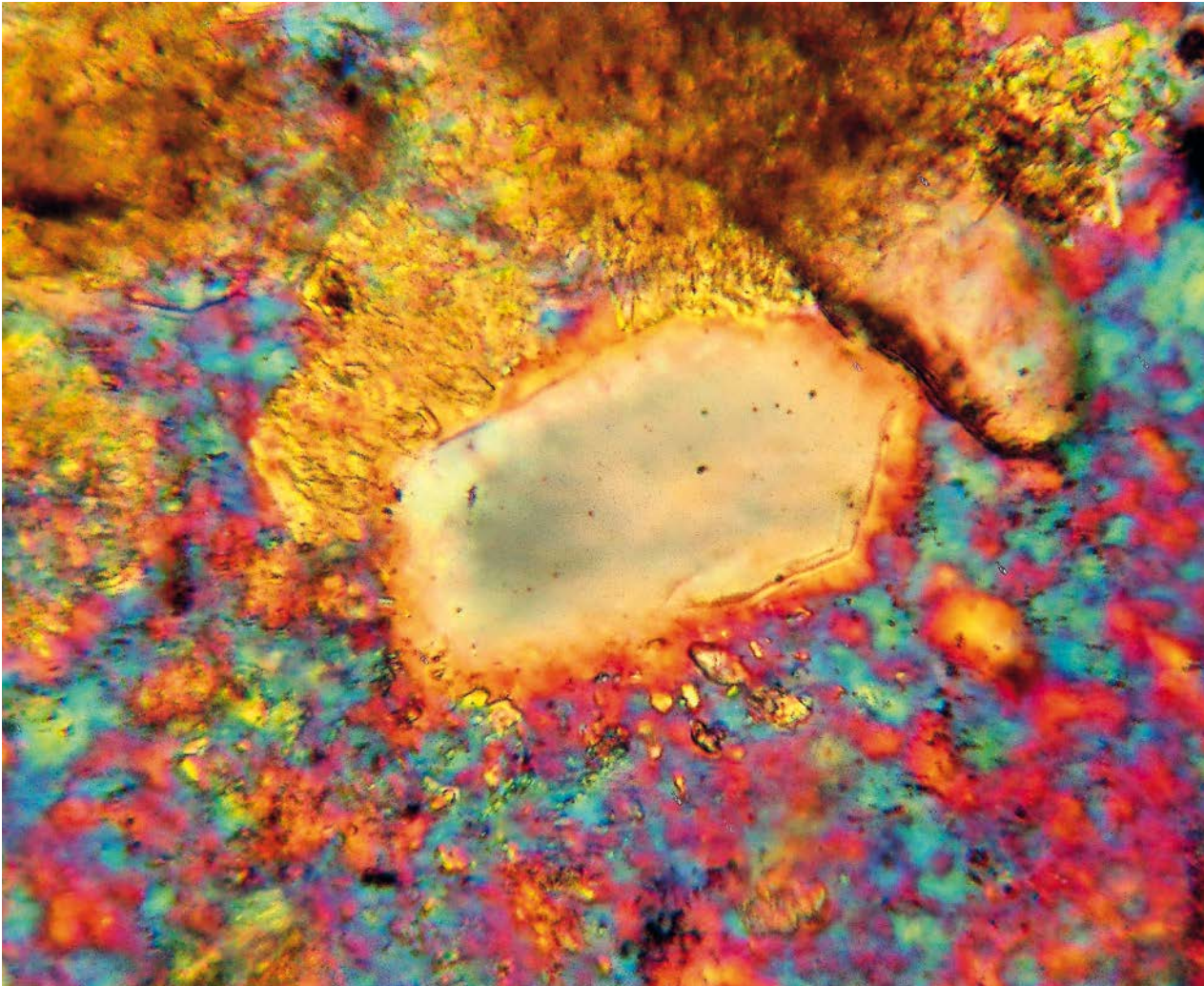
Naast kalksteen bevinden zich ook andere mineralen in vuursteen. Verreweg de meeste mineralen bestaan uit kwarts, gevolgd door mica en soms ook donkere mineralen en veldspaat. De aanwezigheid van mineralen in vuursteen is een niet onbekend verschijnsel.

De uit Frankrijk afkomstige honingkleurige Grand Pressigny vuursteen – die vooral bekend is onder archeologen – bevat talloze kwartsmineralen met een korrelgrootte tot max. 0,2 mm die met een loep al goed zichtbaar zijn.

Uit vele slijpplaatjes – gemaakt van noordelijke en zuidelijke vuursteensoorten – is gebleken dat mineralen vooral voorkomen in de zuidelijke vuursteensoorten, zo ook in de vier onderzochte zuidelijke vuurstenen. De mineralen hierin zijn wel kleiner met een korrelgrootte tot max. 0,1 mm. Op Afbeelding 5 en 6 zijn als voorbeeld een kwartskorreltje en een micadeeltje op twee verschillende manieren weergegeven.

In een enkel geval is in een slijpplaatje van vuursteen, een donkere mineraal en veldspaatkristal aangetroffen.





AFBEELDING 5. | *Kwartsmineraal in Valkenburg vuursteen - slijpplaatje met gepolariseerd licht.*

20 µm

Onderzoekresultaten mineralen en verkieselde microfossielen kalksteen

De vier onderzochte kalksteensoorten bevatten onopgeloste residuen (filtraten) die in gewicht variëren van 0,19 % tot 0,52 %. De korrels waaruit de filtraten bestaan variëren in grootte van $\pm 2 \mu\text{m}$ tot $\pm 150 \mu\text{m}$ met uitschieters naar boven en beneden. Een aantal van deze korrels zijn weergegeven op Afbeelding 7. We zouden daarom kunnen zeggen dat het mengsel bestaat uit zeer fijn zand en silt. Uit een filtraat van 500 mg kunnen minstens 50 preparaten worden gemaakt. Het is een tijdrovend karwei om ze allen te bestuderen en te fotograferen. De beloning echter hiervan is dat de onderzoeker de mogelijkheid wordt geboden een kijkje te nemen in een verborgen onbekende wereld van micro-mineralen en microfossielen.

Na het bestuderen van de preparaten valt op dat de samenstelling van de filtraten van alle vier onderzochte kalksteensoorten opvallend sterk met elkaar overeenkomen. De volgende bestanddelen zijn hierin waargenomen:

Mineralen

- Relatief veel kleine platte vuursteen deeltjes met de hiervoor kenmerkende kryptokristallijne kristalstructuur van kwarts.
- Lichte mineralen bestaande uit kwarts, mica, zirkoon en soms natronveldspaat. Kwarts komt voor als gewone zandkorrels maar soms ook in een perfect gevormde dubbelpuntige kristalvorm. In beide gevallen bevatten de kwartsen vaak ook andere ingesloten mineralen met een grootte van $5 \mu\text{m}$ tot $20 \mu\text{m}$. Enkele voorbeelden hiervan zijn afgebeeld op Afbeelding 8.
- Donkere mineralen uit de pyroxeen en amphiboolgroep.
- Glauconiet, een mineraal gevormd in zee door verwerking van biotiet.

Verkieselde microfossielen

- Diverse soorten benthische en planktonische foraminiferen afkomstig uit de Krijt periode.



100 µm

AFBEELDING 6. | *Mica mineraal uit de kalksteengroeve in Hacourt (B) - acetaat peeling afkomstig van een vers breukvlak.*



Bentisch is levend op de bodem van de zee, planktonisch is vrij zwemmend in zee.

Enkele voorbeelden hiervan zijn weergegeven op Afbeelding 9.

- Schelpresten.
- Resten van sponsnaalden.

De microfossielen bezitten dezelfde kryptokristallijne kristalstructuur als vuursteen. Ze bevinden zich solitair verdeeld in kalksteen en zijn allen van Krijt ouderdom.

Herkomst van mineralen kalksteen

Rivieren die in zee uitmonden voeren naast fijn slib ook grote hoeveelheden zand en silt met zich mee. Het zijn in feite erosieproducten van gesteentes afkomstig uit hun achterliggende stroomgebied. Deze erosieproducten kunnen tot ver in zee worden afgezet. Om dit aan te tonen is op ± 40 mijl uit de kust ter hoogte van Hoek van Holland op 52° NB en 3° OL een monster van 10 liter zeewater genomen en is het zandgehalte hierin bepaald. Na filtering hiervan blijkt dit toch nog ± 3 mg zand bevat. Dit zand zit voornamelijk vastgehecht aan dood organisch materiaal wat is meegelift met zeestromingen.

Dit proces is van alle tijden en het zal in de Krijt periode net zo gegaan zijn. De zanddeeltjes zijn tegelijkertijd bezonken met kalkhoudende resten van in zee levende organismen.

Hierdoor ontstaat een sediment wat uiteindelijk tot vorming van krijtgesteente heeft geleid.

Het fascinerende hiervan is dat we niet weten hoe de loop van de rivieren is geweest en uit welke stroomgebieden ze afkomstig waren.

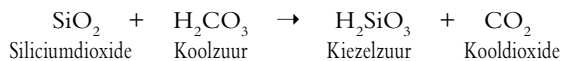
Herkomst van mineralen in vuursteen

Om een antwoord op deze vraag te kunnen krijgen komen we er niet onderuit iets te vertellen over de mogelijke ontstaanswijze van vuursteen.

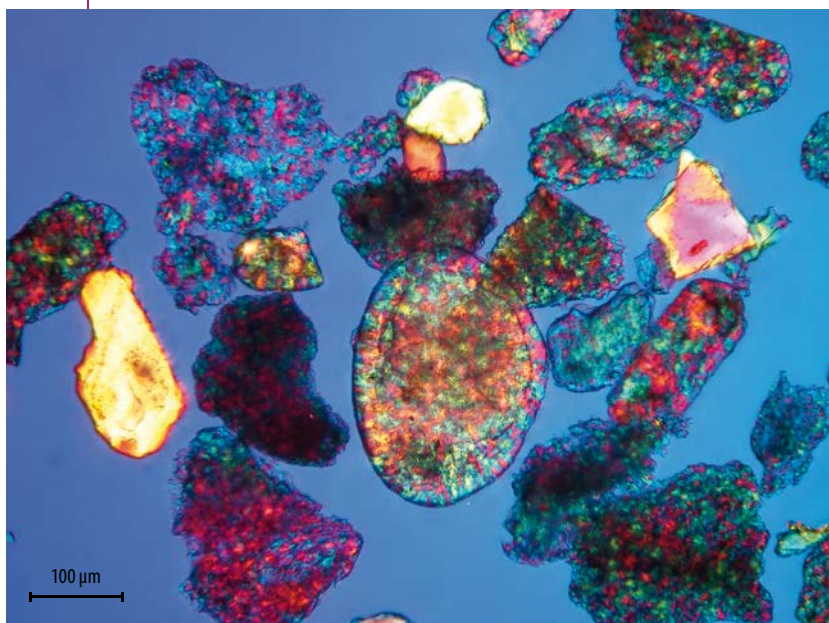
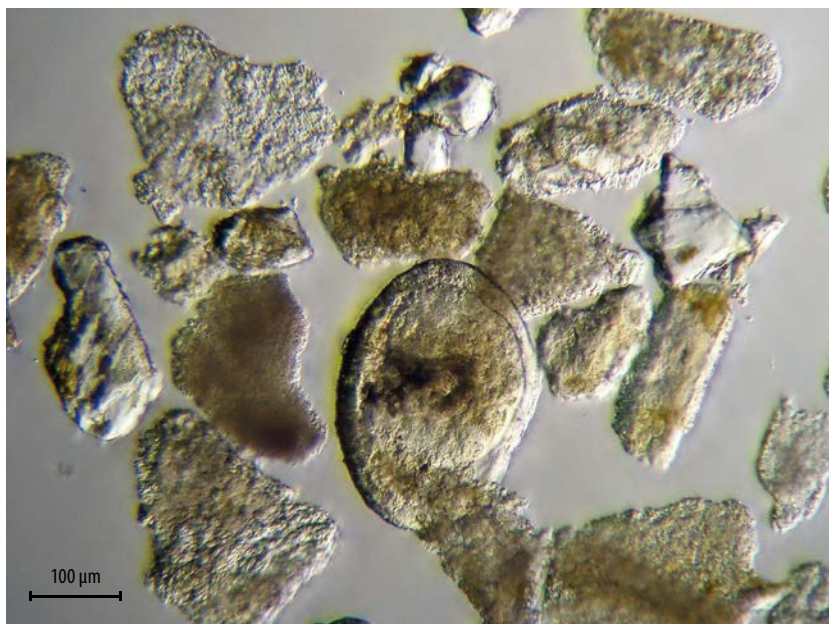
In slijpplaatjes gemaakt van kalksteen houdende vuurstenen is te zien dat de overgangen van kalksteen naar vuursteen grillig verlopen, wat duidt op chemische aantasting van de kalksteen (Afb. 2). Soms komt het ook voor dat de helft van een fossiel uit kalksteen bestaat en de andere helft uit vuursteen. Eveneens is zichtbaar dat vooral kristallijne kalksteen (Calciet) moeilijker verkiezelt dan amorf kalksteen. Aan de hand van deze waarnemingen zouden we kunnen zeggen dat

vuursteenvorming een substitutieproces is, waarbij kalksteen wordt vervangen door vuursteen. Onderstaand is getracht dit proces in 2 stappen vereenvoudigd weer te geven.

Stap 1: siliciumdioxide, dat vooral bij vulkaanuitbarstingen rijkelijk in water in oplossing komt, veranderd door de aanwezigheid van koolzuur in kiezelzuur. Koolzuur ontstaat door opname van kooldioxide in water vanuit de atmosfeer en verlaagd de pH van het water.



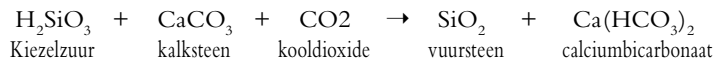
Stap 2: kiezelzuur lost in het bijzijn van kooldioxide de kalksteen op en veranderd in vaste vuursteen en calciumbicarbonaat wat een relatief hoog oplossingsvermogen heeft.



AFBEELDING 7. | Boven: Aantal korrels uit een filtraat gefotografeerd met schuin donkerveldverlichting. Onder: Zelfde korrels gefotografeerd met gepolariseerd licht. De microfossielen onderscheiden zich van de mineralen en vuursteendeeltjes door hun kryptokristallijne kristalstructuur.



Tijdens het verkieselingsproces van kalksteen blijven de meeste (oorspronkelijk aanwezige) mineralen intact en blijven gewoon op hun plaats zitten.



Mogelijke herkomst van verkieselde microfossielen en vuursteendeeltjes in kalksteen

Omdat de microfossielen en vuursteendeeltjes zich verspreid in de kalksteen bevinden is het lastig een verklaring te vinden op welke wijze ze hier in terecht zijn gekomen. De microfossielen zijn vaak onbeschadigd en volkomen intact. Soms bevatten ze ook nog restanten vuursteen afkomstig uit het moedergesteente. Vuursteen zelf is hard en laat zich niet zo gemakkelijk afbreken door mechanische erosie. Omdat de erosieproducten waarschijnlijk zeer klein en splinterig zijn ligt het niet voor de hand dat de microfossielen hieruit losgeraakt zijn.

Een theorie die meer voor de hand ligt is dat de deeltjes afkomstig zijn uit de cortex. De cortex aan de buitenzijde van een vuursteenknol kan soms enkele mm dik zijn en heeft een spongieus en brokkelig karakter. Het is niet ondenkbeeldig dat tijdens de vuursteenvorming deeltjes vuursteen en microfossielen hieruit losgeraakt zijn en in de kalksteen terecht komen.

Een andere mogelijke verklaring is dat de microfossielen en vuursteendeeltjes uit holtes van vuursteen komen. Deze bevatten vaak een poederachtige wit of

crème gekleurde stof, de zogenaamde 'Flint Meal'. Hierin bevinden zich talloze verkieselde microfossielen zoals verkieselde foraminiferen sponsnaalden en ostracoden.

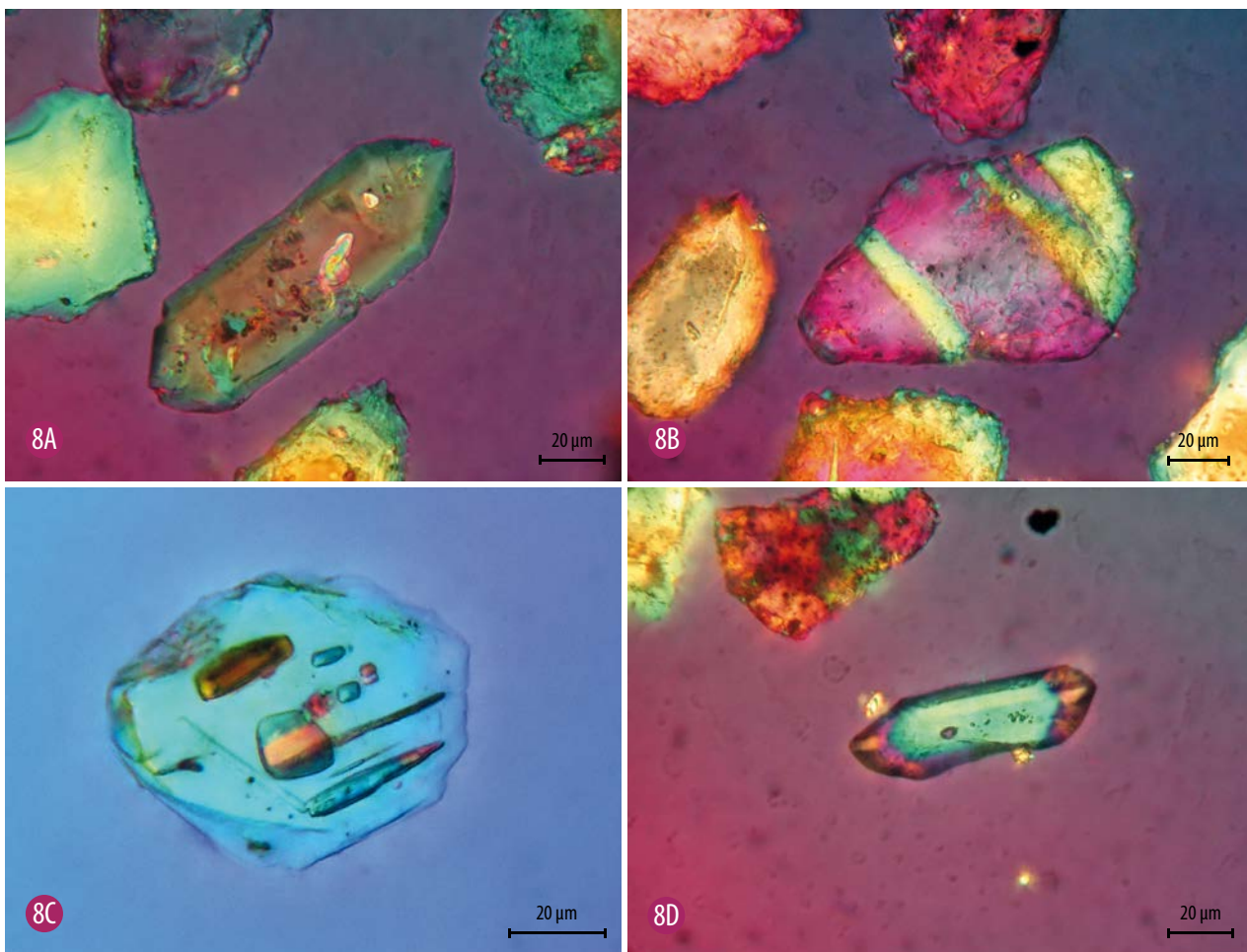
Dankwoord

Mijn dank gaat uit naar: Cees Laban en Simon Troelstra (VU Amsterdam) voor het determineren van de microfossielen, correcties en aanbevelingen.

Jaap Beuker, oud conservator van het Drents museum en schipper G.F. de Vries, kapitein van de MV Emma voor het nemen van een watermonster op de Noordzee.

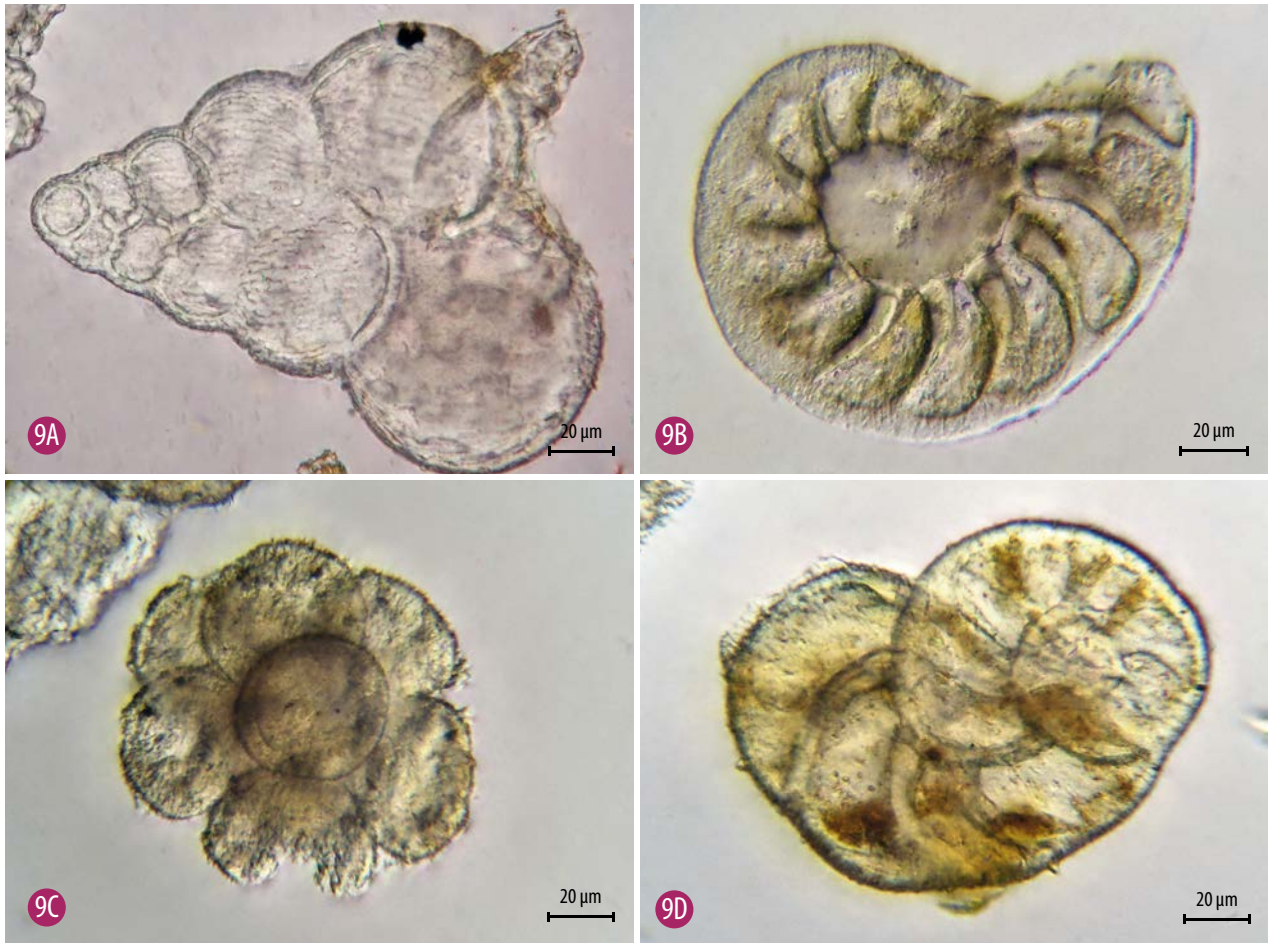
Ludo Indeherberge, NGV lid van de afdeling Limburg voor het verzorgen van kalksteenmonsters uit België die gebruikt zijn voor het onderzoek.

Jan Timmer van TNO (Utrecht) voor het maken van SEM foto Afb. 3.



AFBEELDING 8. | Enkele voorbeelden van micromineralen aangetroffen kalksteen.
 Links boven 8A: dubbelpuntig kwartskristal met ingesloten andere mineralen – gepolariseerd licht.
 Rechts boven 8B: afgerond natronveldspaat kristal- opname met gepolariseerd licht.
 Links onder 8C: kwartsdeeltje met ingesloten andere mineralen – gepolariseerd licht.
 Rechts onder 8D: zirkoonkristalletje – schuin donkerveldverlichting.





AFBEELDING 9. | Planktonische en benthische foraminiferen uit het Maastrichtien. 9A *Pseudotextularia elegans*, plankton; 9B een rotalide benthische soort, cf *Cibicidoides* sp; 9C plankton, cf *Whiteinella* sp. en 9D een benthische indet. soort.

LITERATUUR

- Brounen, 1998; Brounen, F.T.S., 1985: *HVR-183*, midden- en laat-neolithische vondsten te Echt-Annendaal, *AiL* 24, 66-71.
- Brounen, F.T.S., & A.E. Ploegaert, 1992. *A Tale of the Unexpected: Neolithic shaft mines at Valkenburg aan de Geul (Limburg, the Netherlands)*. Brounen, F.T.S., P. Ploegaert, A.E. *De Hingh. Journal* Title: *Analecta Praehistorica Leidensia* volume 25, pp. 189-223.
- Felder, Werner M., 1975. *Lithostratigrafie van het Boven-Krijt en het Dano-Montien in Zuid-Limburg en het aangrenzende gebied*. In: W.H. Zagwijn & C.J. van Staalduinen (eds): *Toelichting bij geologische overzichtskaarten van Nederland*, Rijks Geolo-gische Dienst, Haarlem: 63-72.
- Felder, W.M., 1977. *Ons Krijtland Zuid-Limburg. I. Van Epen naar Vaals. Geologie van een toeristenweg*. Koninklijke Nederlandse Natuurhistorische Vereniging, *Wetenschappelijke Mededelingen* 55: 1-36. [Google Scholar](#)
- Felder W.M. & P.W. Bosch, 1998. *Geologie van de St. Pietersberg bij Maastricht*. *Grondboor & Hamer* 52: 53-63. [Google Scholar](#)
- Felder W.M. & P.W. Bosch, 2000. *Geologie van Nederland, deel 5. Krijt van Zuid-Limburg*. *Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen TNO (Delft/Utrecht)*: 190 pp. [Google Scholar](#)
- De Grooth, Majorie E. Th., 2011. *New 14C dates from the Neolithic flint mines at Rijckholt-St. Geertruid, the Netherlands*. Marjorie E. Th. de Grooth, Roel C. G. M. Lauwerier & Muuk E. ter Schegget. <http://www.academia.edu/19768195>
- Pisters, 2017. *Boven-Krijt, formatie van Maastricht*.
- Haynes, John R. 1981. *Flint meal*. University Collage of Wales, Aberystwyth, *Dyfed Flint meal*, ISBN978-1-349-05397-1. (1981)
- Haynes, J.R., 1981. *Foraminifera*. JOHN R. HAYNES BSc, PhD, DSc, FGS Reader in Geology University College of Wales, Aberystwyth, Dyfed © John R. Haynes 1981. Softcover reprint of the hardcover.
- Mark A. Wilson & Timothy J. Palmer. 1989. *Preparation of acetate peels*. The Paleontological Society. Mark A. Wilson and Timothy J. Palmer. Department of Geology. The College of Wooster. Wooster, Ohio 44691 and. Department of Geology, University of Wales, UK. <http://www.hullgeolsoc.co.uk/flintmeal.htm>

