

Hoe één slijpplaatje het ontstaan van continenten verradt

door Frank Beunk^{1,2} Henk Schriemer²
en Jan Langendoen²

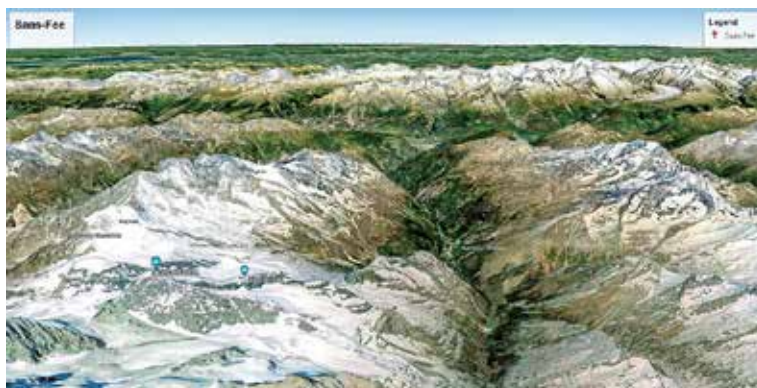
Continentkorst, oceaankorst, aardmantel, alle hebben ze hun karakteristieke mineralogische en chemische samenstelling. Door mineralogie van gesteenten te combineren met hun chemie kun je hun ontstaansgeschiedenis uitlezen.

Eén van ons (HS) verzamelde gesteentemonsters in de ofioliet van Zermatt-Saas-Fee, in de Zwitserse Alpen. Ofiolieten zijn restanten van oceaankorst en de onderliggende mantel, die bij gebergtevorming bewaard zijn gebleven. Je vindt ze in alle Fanerozoïsche gebergten. In ons geval ging het om de gabbro's van de Allalinhorn, een vierduizender bovenin het dal van Saas-Fee in Zwitserland (afb. 1 en 2). Ze stammen van de diepere delen van de oceaankorst van de Tethys Oceaan en zijn voorafgaand aan de botsing tussen het Zuid-Europese continent Adria met de Euraziatische plaat tot zo'n 100 km diepte gesubduceerd en daarna weer via hetzelfde 'subductiekanaal' omhoog gekomen. In de diepte zijn de gabbro's gemetamorfoseerd tot eclogieten.

Eclogietmetamorfose vindt plaats onder hoge druk maar bij relatief lage temperatuur, omstandigheden die karakteristiek zijn voor subductiezones. Eclogieten en blauwschisten zijn het ultieme kenmerk van metamorfose tijdens het subductieproces, nergens anders vinden we die combinatie van lage temperatuur en hoge druk. Maar er is nog een tweede, even sterk signaal van sub-



▲ Afb. 2. Geologische kaart van de Allalinhorn en omgeving. Donkergroen zijn (meta)gabbro's en serpentinieten van de ofioliet van Zermatt-Saas-Fee (ouderdom: midden/laat Jura). Het in dit artikel beschreven monster komt van 'Vindplaats 2', bij het stuwmeertje Mattmark See, direct ten oosten van de tong van de Allalingsletscher en in diens strooiveld. © swisstopo, met toestemming.



▲ Afb. 1. Google Earth-beeld van het dal van Saas-Fee en omgeving in de Walliser Alpen, naar het noorden gekeken. Bovenin (v.l.n.r. van west naar oost), het Rhonedal en de bergen van het Berner Oberland. In de rechter bovenhoek is de grote Aletsch-gletsjer te zien. Het onderzochte monster komt van een los blok bij de Mattmark See, het stuwmeertje in het verlengde van het dal van Saas-Fee, midden op de voorgrond. Het monster is waarschijnlijk afkomstig van de Allalinhorn (4207 m), de door sneeuw en ijs omgeven piek met de driehoekige rotswand ten NW van het meer en ten ZW van Saas-Fee (zie ook afb. 2).

Over de GEA-Werkgroep Optische Petrologie (WOP)

De GEA-Werkgroep Optische Petrologie (WOP) bestaat uit een groep geïnteresseerde amateurgeologen en -mineralogen die twee keer per maand, op de tweede en vierde woensdagavond, aan de Vrije Universiteit bijeenkomt om slijpplaatjes van gesteenten te bestuderen. De slijpplaatjes komen uit de verzameling van de stichting CORONA, of worden door leden van de werkgroep ingebracht. Vaak maken de leden hun eigen slijpplaatjes. De bijeenkomsten worden begeleid door een professionele petroloog (nu Frank Beunk), voor uitleg over specifieke plaatjes, dan wel van onderwerpen van meer algemeen petrologische aard. Deelname aan de WOP vraagt geen voorkennis; belangstelling is voldoende, en al doende leert men. Er is altijd plaats voor nieuwe belangstellenden! Voor contact: dhr R. van Krieken (033-4729274), P. Kakes (020-6928582) of W. Pieters (wilfredpieters@hotmail.com).

ductie: de chemische samenstelling van de lava's van de vulkanen die boven de subductiezones staan – denk aan de Andes, Java en Japan – en in het bijzonder hun zgn. 'negatieve Nb-Ta-anomalie': in het magma komt relatief weinig niobium (Nb) en tantalium (Ta) voor.

Chemische variatiediagrammen (1): TAS

Met standaard chemische analysemethoden is het sinds een halve eeuw mogelijk om een chemische gesteenteanalyse uit te voeren voor ongeveer de helft van de elementen van het Periodiek Systeem (PS), d.w.z. de

¹ Aardwetenschappen VU, Amsterdam; f.f.beunk@vu.nl ² GEA-Werkgroep Optische Petrologie (WOP)

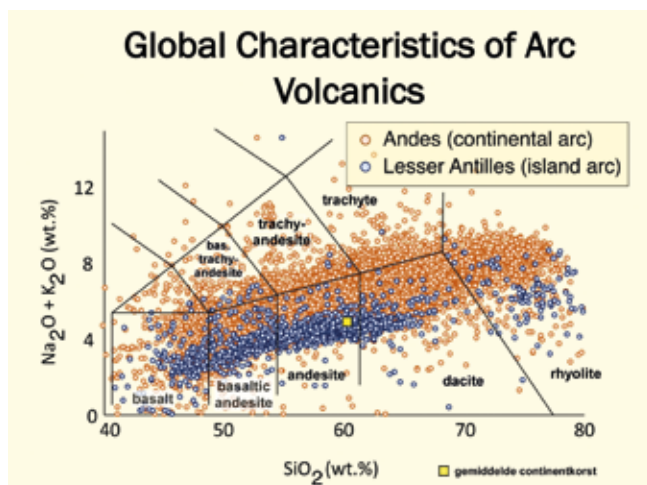
acht hoofdelementen en een hele trits van neven- en spoorelementen. Hoe visualiseer je dat allemaal? Daar zijn mettertijd talloze zgn. 'variatiediagrammen' voor bedacht, meestal X-Y diagrammen met slim gekozen selecties van chemische elementen langs de twee assen. Het meest gebruikte is het zgn. TAS-diagram: 'Total Alkali vs. Silica', ontworpen voor de chemische (i.p.v. petrografische) classificatie van uitvloeiingsgesteenten (afb. 3).

Chemische variatiediagrammen (2): Chondriet-normalisatie

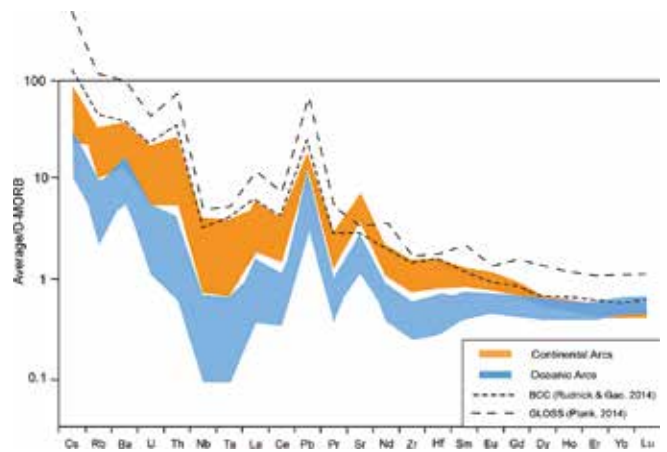
Een andere, veelgebruikte visualisatie is het zgn. 'genormaliseerde spoorelement-variatiediagram' (afb. 4). Langs de horizontale as staan hierin de symbolen van ruim twintig (spoor)elementen. In de verticale richting plotten we hun gehalten in het gesteente, zij het met gebruikmaking van een slimigheid: de gehalten in het gesteente worden eerst gedeeld door de concentraties van de elementen in een referentiegesteente. Heel vaak is dat een gemiddelde van chondritische meteorieten. [Een chondriet is een "stenig" type meteoriet dat geen sporen van smelten of differentiatie bevat. Red.] Chondritische meteorieten vormen het oermateriaal waaruit alle binnenplaneten van het zonnestelsel (de 'aardse planeten' Mercurius, Venus, Aarde, Mars) zijn ontstaan. De chondriet-genormaliseerde concentratie van elk spoorelement in een gesteente is het eindresultaat van alle processen die er gespeeld hebben tussen de 4,5 miljard jaar oude meteorieten (het begin van ons zonnestelsel) en de vorming van het uiteindelijke gesteente, in de meer recente aardgeschiedenis.

Waarom 'normaliseren'?

Een wat bescheidener, maar belangrijker doel van het 'normaliseren' is het gladstrijken van de natuurlijke variatie van de concentraties van de elementen als gevolg van hun even of oneven atoomnummer. Al deze elemen-



▲ Afb. 3. Het Total-Alkali-Silica diagram (TAS) is de chemische classificatie van uitvloeiingsgesteenten, met enkele namen van de meest voorkomende lava's. Geplot zijn de samenstellingen van lava's van vulkanische series boven twee verschillende subductiezones: de Andes, gevormd op bestaande continentkors, en de Kleine Antillen (o.a. Saba, St. Eustatius, St. Maarten), die op oceaan-kors staan. De gehalten (gewichtspersenta-ges) van drie elementen (Na, K en Si) worden hier als oxiden uitgedrukt. 'SiO₂' betekent hier dus niet (het mineraal) kwarts, maar alle silicium in het gesteente, geschreven als Si-dioxide. De rechtvaardiging voor deze kunstgreep is tweeledig: (i) van alle (hoofd-)elementen in silicaatgesteenten wordt het meest voorkomende, zuurstof, nooit apart geanalyseerd, maar (ii) alle silicaatmineralen kun je schrijven als som van hun oxiden, bijv. anorthiet (Ca-plagioklaas): $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Bron: Adam_kent_cider_2017.pdf (op internet). Toegevoegd: samenstelling van gemiddelde continentkors (Rudnick & Gao, 2014).



▲ Afb. 4. Genormaliseerde patronen van spoorelementen van gemiddelden van aardse gesteenten. De verticale as heeft een logaritmische schaal. De hier gekozen normalisator is 'D-MORB', *depleted mid-oceanic ridge* basalt, het meest voorkomende basalttype van de mid-oceanische ruggen. De oranje band correspondeert met vulkanen-boven-subductiezones op continentranden, de blauwe band met oceanische supra-subductievulkanen. BCC = 'bulk continental crust', gemiddelde continentkors. GLOSS = 'Global subducting sediment', gemiddelde samenstelling van sediment op de oceaanbodem. Naar: Turner & Langmuir, 2022.

ten zijn ooit ontstaan in grote sterren, die aan het eind van hun leven zijn ontploft. De natuur houdt meer van even dan van oneven getallen, een eigenaardigheid van de processen van elementvorming (nucleosynthese), die ervoor heeft gezorgd dat elementen met even atoomnummer ruwweg tien tot honderd keer vaker voorkomen dan hun oneven directe burens. Zou je de elementen van afb. 3 niet eerst 'normaliseren', dan kreeg je een heel piekerige figuur; door de concentraties te delen op die van een ander gesteente (bijv. een meteoriet) strijk je die oneffenheden glad en resulteert er, in principe, een vloeiend patroon. In plaats van meteorieten, kan men elk willekeurig gesteente als referentie t.b.v. het normaliseren gebruiken, zoals een veelvoorkomend type basalt van de mid-oceanische ruggen (afb. 4).

Compatibele en incompatibele elementen

De elementen in het diagram staan niet gerangschikt naar oplopend atoomnummer. Een belangrijke gedachte achter hun schijnbaar willekeurige volgorde is de volgende: om van een oermeteoriet te komen tot de grote variatie aan natuurlijke gesteenten, hebben er in de loop van de aardgeschiedenis talloze processen gewerkt. Daarvan zijn magmatische processen de belangrijkste veroorzakers van chemische verschillen tussen gesteenten en hun elementen onderling: processen van smelten en stollen. In magmatische processen speelt er altijd een competitie tussen vaste mineralen en vloeibaar magma: elk chemisch element heeft een natuurlijke voorkeur voor inbouw in bepaalde mineralen en juist niet in andere. Soms zijn er geen goed 'passende'

mineralen voorhanden en blijft een element liever in het magma. Die voorkeuren berusten op de ionstraal en -lading van de elementen: passen die goed bij de kristalstructuur van een mineraal, dan wordt zo'n element bij voorkeur in dat mineraal ingebouwd en blijft het in veel mindere mate in het magma achter.

Zo vervangen bijvoorbeeld de spoorelementen kobalt en nikkel, ijzer en magnesium in olivijn, en heeft europium (Eu), het enige Zeldzame-Aarde-element dat naast driewaardige ook tweewaardige ionen vormt, een spe-



◀ Afb. 5. Polijstvlak (5x7,5 cm) van de metagabbro gevonden bij de Mattmark See in het dal boven Saas-Fee (afb. 1). De groene partijen zijn metamorfe pseudomorfosen van magmatische pyroxeen, nu vnl. bestaand uit natriumrijke clinopyroxeen (omphaciet) plus fijnkorrelige rutiel. De witte partijen zijn pseudomorfosen van magmatische plagioklaas, bestaand uit vergroeiingen van albiet met twee mineralen van de epidootgroep, zoisiet en clinozoisiet. De pijlen wijzen naar roze granaten; de paragenese omphaciet + granaat is kenmerkend voor (mafische) eclogieten. (NB een 'mafische eclogiet' kan afstammen van elk mogelijk mafisch magmatisch moedergesteente, dus ook van basalt; in dit geval verraadt de microtextuur dat het om een gabbro ging).

ciale voorkeur voor calciumhoudende veldspaten, omdat het sprekend op tweewaardig calcium lijkt. Andersom blijven elementen met een 'afwijkende' ionstraal en/of -lading bij voorkeur in het magma achter. Geochemici gebruiken de term 'compatibiliteit' voor deze eigenschap: een 'compatibel element' past goed in een mineraal van een gesteente, een 'incompatibel element' juist niet. De volgorde van de elementen in afb. 3 is er één van toenemende compatibiliteit (in magmatische processen) van links naar rechts. Links staan de minst compatibele elementen, oftewel de 'magmatofiele' elementen (met de sterkste voorkeur voor het magma), rechts de elementen met een grotere voorkeur voor inbouw in de kristalroosters van mineralen waar het magma mee in contact staat. Bovendien lossen de drie elementen Cs (cesium), Rb (rubidium) en Ba (barium), geheel links, relatief makkelijk op in heet water dat als oplosmiddel dient bij metamorfe reacties, waarbij gesteenten water afgeven of juist opnemen. In grote lijnen vertoont het diagram een trend van afnemende aanrijkingen in lava's t.o.v. de normalisator (hier D-MORB) van links naar rechts. Die trend is het gezamenlijke effect van (i) magmatische processen in de diepte (d.w.z. smelten van de mantel én het (gedeeltelijk) kristalliseren van die magma's in diepe magmakamers) en (ii) van het ontsnappen van water uit een onderduikende oceanische plaat in subductiezones. Maar er zijn een paar opvallende uitschieters, negatieve dan wel positieve anomalieën op de globale trend.

Positieve uitschieters: lood en strontium

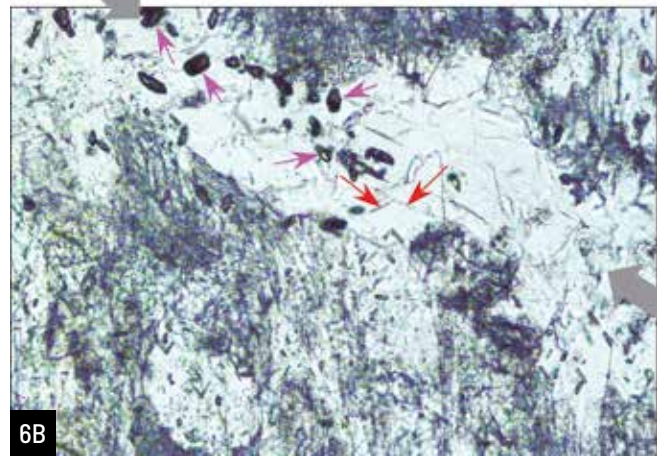
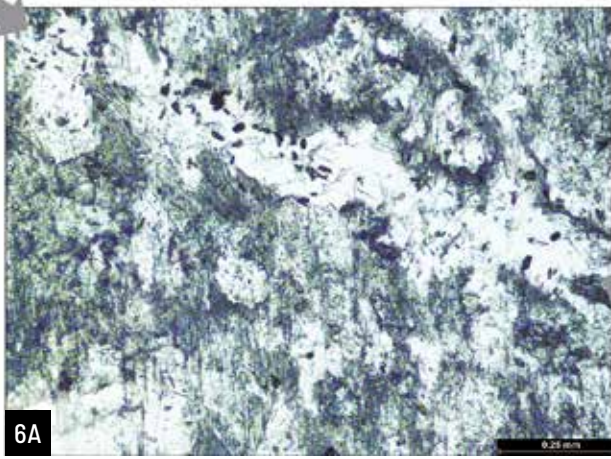
Positieve anomalieën treden op bij lood (Pb) en strontium (Sr), zoals te zien is in afb. 4. Die twee uitschieters zijn goed te begrijpen: lood wordt door hete zeewaterbronnen van de mid-oceanische ruggen ('black smokers') uit oceanische basalt uitgelooft en slaat neer als massieve dan wel disperse aanrijkingen van galeniet (PbS) op en in de basalten van de mid-oceanische slenken. Met de schuivende oceanische platen bewegen ze zo'n (maximaal) 100 miljoen jaar mee, tot ze uiteindelijk gesubduceerd worden. De onderduikende plaat zit vol water(-houdende mineralen) en ontwatert met toenemende diepte; het al in de top van de plaat aangerijkte lood lost goed op in deze vloeistof, dat het lood meeneemt naar boven, de hete mantel in boven de koude subducerende plaat. Van al dat toegevoegde water gaat de mantel gedeeltelijk smelten tot basaltmagma, dat de *suprasubductievulkanen* (de vulkanen boven de subductiezone) voedt. Subductievulkanen erven daarom een positieve Pb-anomalie van de onderduikende oceanische lithosfeerplaat.

Onderweg naar boven ondergaat het magma nog geleidelijke veranderingen, waardoor zulke suprasubductievulkanen een breed spectrum aan gesteenten produceren, de basalt-andesiet-daciet-rhyolietserie (BADR, afb. 2). Gemiddeld heeft deze serie de samenstelling van een andesiet, gelijk aan de gemiddelde samenstelling van de continentkorst (afb. 3). Kortweg: subductievulkanisme maakt continenten. Met die vulkanische gesteenten gebeurt in de loop der tijd van alles en nog wat: verwerking en erosie, afzetting van geërodeerd sediment, metamorfose, hernieuwd opsmelten, maar niettemin behoudt de continentkorst gemiddeld zijn andesitische samenstelling, inclusief de positieve of negatieve spoorelement-anomalieën die ze ontleen aan het subductieproces. Wat voor lood geldt, gaat ook voor strontium op. Strontium lijkt geochemisch op calcium en wordt aangerijkt in carbonaatsediment van de oceaانبodem. Wat daarvan subduceert, komt evenals het lood met voorrang in de magmabron van de subductievulkanen terecht, wat we als een positieve Sr-anomalie in het genormaliseerde spoorelementendiagram van hun lava's terugzien. Bedenk hierbij dat het steeds om *relatieve* aanrijkingen gaat t.o.v. het referentiemonster (chondriet, D-MORB); lood en strontium zijn en blijven spoorelementen in de meeste gesteenten, met concentraties kleiner dan 0,1 gewichtsprocent. Ze vormen geen eigen mineralen, maar zitten verstopt in de normale silikaten, waarin ze de hoofdelementen in geringe mate vervangen.

Negatieve uitschieters: rutiel in eclogieten

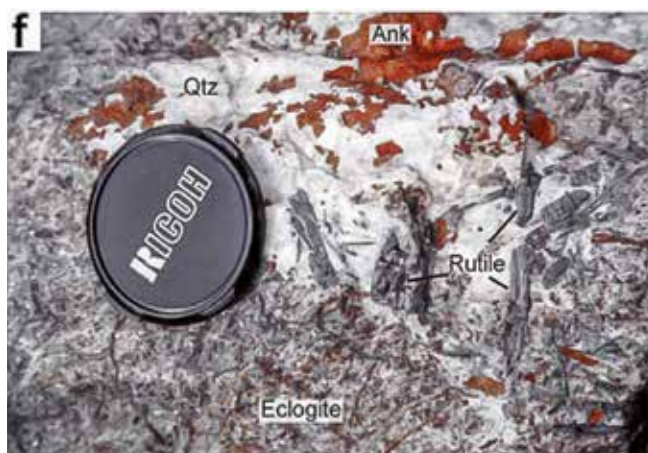
Negatieve anomalieën vormen de twee elementen niobium (Nb, atoomnummer 41) en tantalium (Ta, atoomnummer 73). Nb en Ta zijn (geo)chemische verwanten, ze staan onder elkaar in de vijfde 'groep' (kolom) van het PS en vormen beide positieve ionen met hoge ionlading, tot 5-waardig positief.

En nu gaan we terug naar de eclogitische Allalinhorn-gabbro (afb. 5). Afb. 6 toont microfoto's van een slijpplaatje ervan. We zien een metagabbro, met moeite nog als oorspronkelijke gabbro herkenbaar door zijn microstructuur, maar met een volledig metamorf mineraal-



▲ Afb. 6. Microscopische opnamen van een ca. 0,15 mm dun, lichtgekleurd adertje (grijze pijlen) in de Allalinhorn-metagabbro. B is een detail van A. De paarse pijlen in B wijzen naar enkele van de kleine rutielkorrels in de ader (opaak tot donkerbruin), ook goed zichtbaar in A. Rode pijlen duiden twee spijtrichtingen aan van het kleurloze hoofdmineraal van de ader; de 120°-hoek tussen beide splijtingen is karakteristiek voor amfibool.

gezelschap. Goed zichtbaar: een kenmerkend mineraal voor eclogieten, het donkerrood-bruine titaanoxide rutiel (TiO_2). Titanium staat boven niobium en tantalium in groep 4 van het PS en vormt, net als Nb en Ta hooggeladen positieve ionen. Geochemici noemen ze 'high field strength elements'. Rutiel concentreert daarom bijna alle aanwezige Nb en Ta in zijn kristalrooster. In afb. 6 zien we ook een dunne ader in het gesteente. Die herbergt een opvallende concentratie van rutiel; een ander opvallend adermineraal is kleurloze amfibool. Amfibolen zijn waterrijke mineralen, met water als (OH-)groep. Dat vertelt ons dat dit adertje is neergeslagen uit een waterrijke oplossing: het water dat tijdens eclogietmetamorfose uit de gabbro wilde ontsnappen, nam blijkbaar ook een flinke teug Nb en Ta mee, maar dat werd in de ader vastgehouden door kristalliserende rutiel. Een ander voorbeeld, uit de literatuur, zien we in afb. 7, van een eclogiet in Noordwest-China, met spectaculaire kwartsaders waarin ook ankeriet (Ca-Fe-Mg-carbonaat) en grote rutielkristallen voorkomen. De rutielhoudende aders zijn dus niet alleen microscopisch klein. Voelt u hem nu al? Nb en Ta worden bij de ontwatering van de onderduikende plaat preferentieel in de eclogiet vastgehouden in zulke aders. Het lukt Nb en Ta niet, of



▲ Afb. 7. Veldfoto van een ader van kwarts-ankeriet-rutiel in eclogiet uit Noordwest-China. Bron: Gao et al., 2007. Met toestemming van de uitgever.

in elk geval veel minder dan naburige elementen in het diagram van afb. 4, om naar de bovenliggende mantel te ontsnappen. Er komt minder Nb en Ta in de magmabron

van de subductievulkanen terecht dan bijv. Th(orium) en U(raan), of La(nthanium) en Ce(rium) – zie afb. 4. Uiteindelijk houden de subductiemagma's die aan het begin van continentvorming staan er een negatieve Nb-Ta-anomalie aan over. Die chemische signatuur zet zich voort in alle daarvan afgeleide korstgesteenten. Zo zie je: één slijpplaatje van een eclogiet vertelt het verhaal van het ontstaan van de continenten! Rutiel deelt verschillende 'bruikbare' eigenschappen met zirkoon (ZrSiO_4 ; zie Beunk, 2021): (i) het zit in winbare hoeveelheden in zware-mineralen-zanden en is een belangrijke grondstof voor de verfstof titaanwit; (ii) het bevat vaak genoeg uranium voor toepassing als geologische klok, dankzij het trage radioactieve verval van uraan naar lood; (iii) nieuwer is de recente toepassing in de aardwetenschappen van het radioactieve verval van het in beide mineralen voorkomende sporelement lutetium ($^{176}_{71}\text{Lu}$), één van de Zeldzame Aarden, naar hafnium ($^{176}_{72}\text{Hf}$); dat biedt net als de hier in afb. 4 gevisualiseerde methode inzicht in de ontwikkeling van aardmantel en -korst; (iv) de verhouding tussen de zuurstofisotopen ^{18}O en ^{16}O vertelt in hoeverre oppervlaktewater een rol heeft gespeeld in de vorming van de mineralen. Ten slotte is de opname van het sporelement zirkonium (Zr) in rutiel een geologische thermometer, een maat voor de temperatuur waarbij het mineraal groeide. Een bijzonder nuttig mineraal, dus!

Literatuur

- Beunk, Frank, 2021. Waarom geologen dol zijn op zirkoon. *Gea* 54 (3), 9-11.
- Bucher, K., R. Grapes, 2009. The eclogite facies Allalinhorn gabbro of the Zermatt-Saas ophiolite, Western Alps: A record of subduction zone hydration. *Journal of Petrology* 50, 1405-1442. doi.org/10.1093/petrology/egp035.
- Gao, J., John, T., Klemd, R., Xiong, X., 2007. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China. *Geochimica Cosmochimica Acta* 71 (20), 4974-4996. doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.027.
- Rudnick, R.L., S. Gao, 2014. 4.1 Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*, 2nd Ed., Vol. 4, 51 pp. Elsevier.
- Turner S.J., C.H. Langmuir, 2022. An Evaluation of Five Models of Arc Volcanism. *Journal of Petrology* 63 (3). doi.org/10.1093/petrology/egac010.