

Grondboor en Hamer	6	1978	pag. 165 — 174	11 fig.	Oldenzaal december 1978
-----------------------	---	------	-------------------	---------	----------------------------

Sfero-siderieten in het Krijt van Zuid-Limburg

Hun voorkomen, opbouw en genese

P.M. Flekken
Kernforschungsanlage-Jülich
Programmgruppe für Erdöl und Organische Geochemie
D-517 Jülich/Postfach 1913

L.C. Flekken-Lange
Heerlen

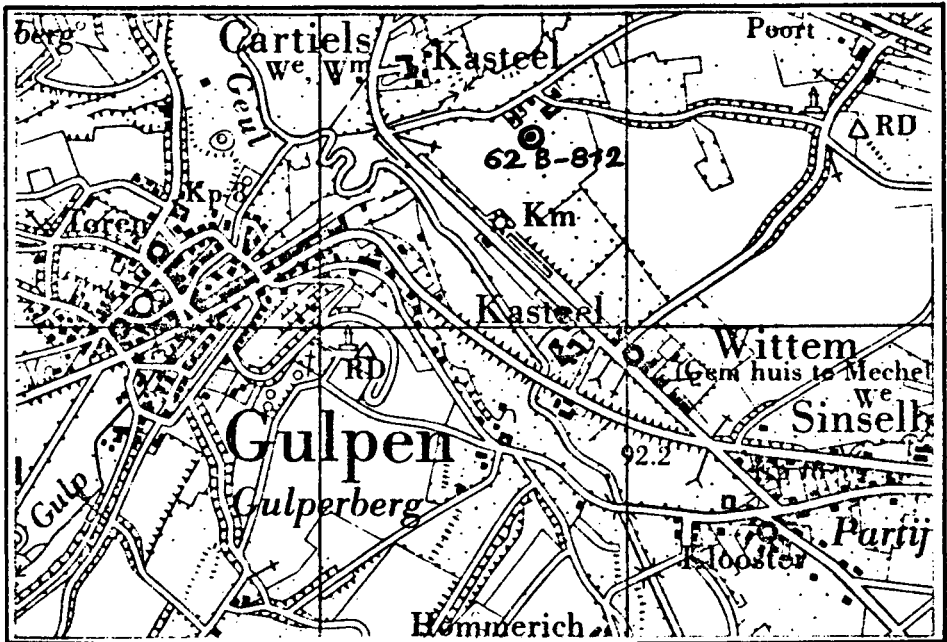
SUMMARY

Siderite-spherulites in Upper-Cretaceous sediments. Radiate concretions from Upper-Cretaceous sediments (Klei van Hergenrath) of South-Limburg/The Netherlands, have been investigated by microscopy, geochemistry and X-ray analysis. The epigenetic sideritespherulites are most probably formed in a water-logged soil. The spherulite-bearing strata are poor in organic matter.

INLEIDING

In de kernboring Cartiels (ca. 1 km ten NE van Gulpen; afb. 1), uitgevoerd door de Rijks Geologische Dienst, afdeling Kaartering te Heerlen, werd tussen 52.00 m en 61.60 m beneden maaiveld de **Klei van Hergenrath** doorboord (Flekken 1977).

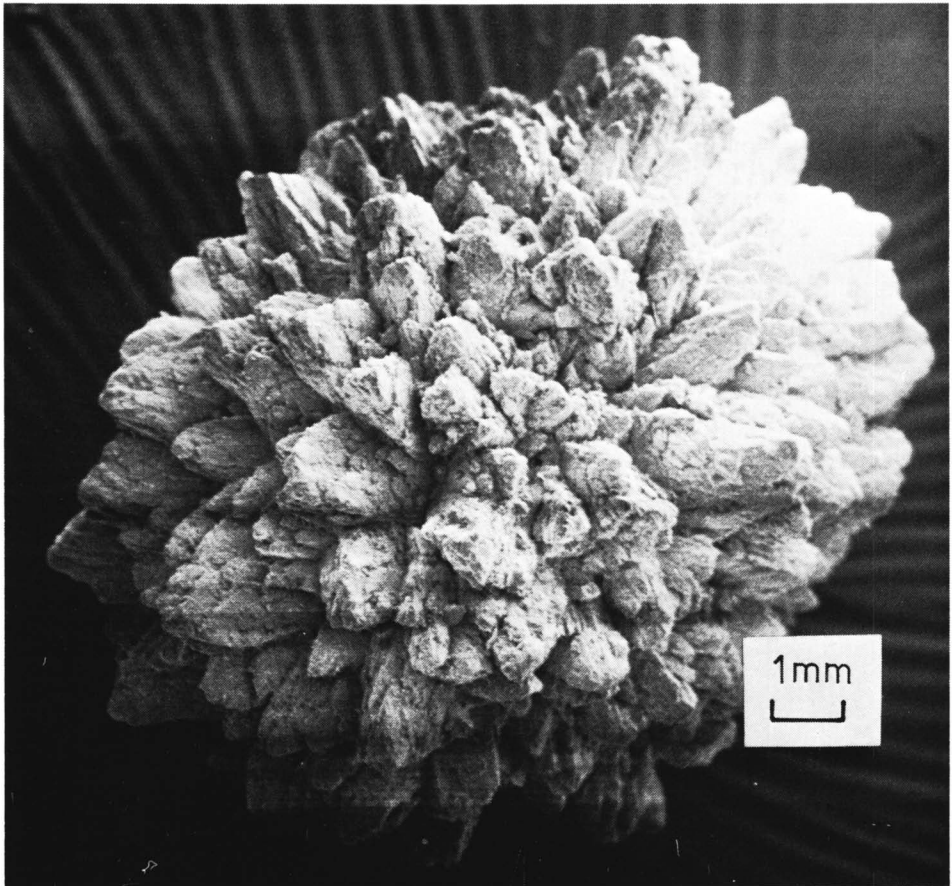
afb. 1: Lokatie van de boring Cartiels.



CHRONO- STRATIGRAFIE		LITHO-		UHLENBROEK (1912)	FELDER (1975)
BOVEN - KRIJFT	CAMPANIEN	FORMATIE VAN VAALS	ZAND VAN RAREN	Cr. 2	IIa
	BOVEN- SANTONIEN	FORMATIE VAN AKEN	ZAND VAN AKEN	Cr. 1	Ib
	(? PRE-) SANTONIEN		KLEI VAN HERGENRATH		Ia
verweringslaag CARBOON / DEVOON					

afb. 2: Stratigrafische indeling van de basis van het Boven-Krijt van Zuid-Limburg en omgeving.

Afb. 3 REM-foto van sfero-siderieten uit de klei van Hergenrath



Op de peneplain, bestaande uit sterk verweerd Carboon en Devoon, werd in Zuid-Limburg en het aangrenzend belgisch-duits grensgebied het zandig-kleiïg gedeelte van het Boven-Krijt afgezet. Deze basis wordt gevormd door de Klei van Hergenrath.

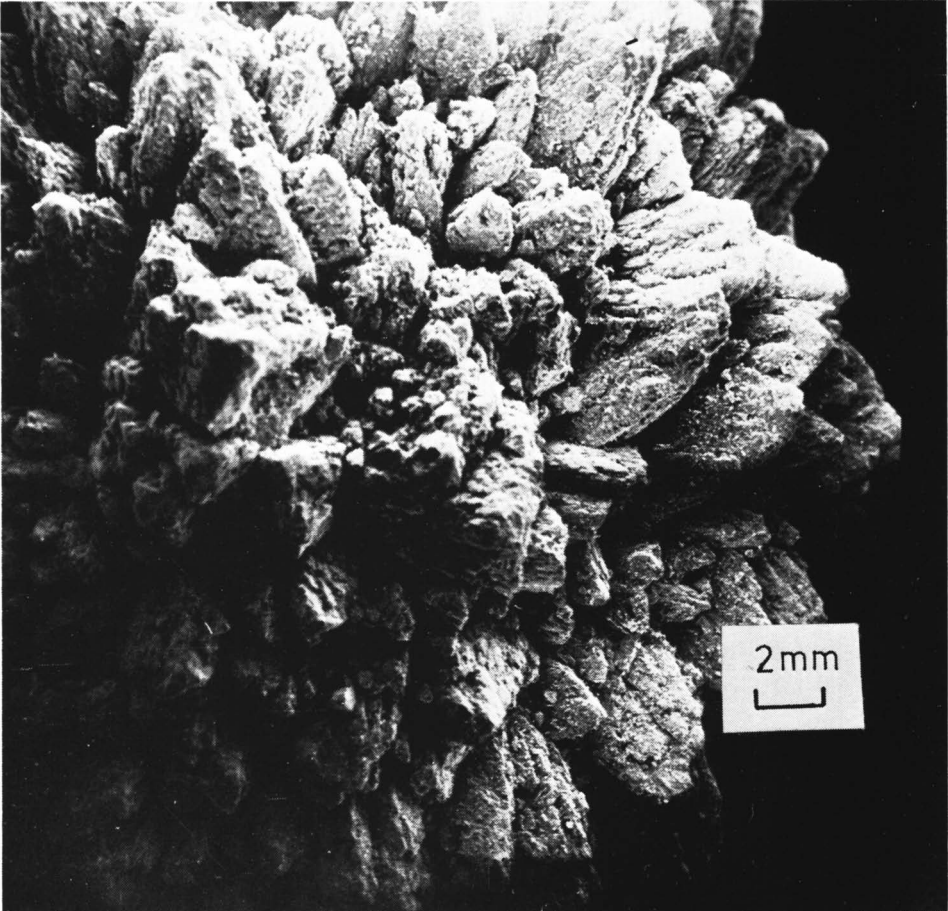
Stratigrafisch behoort ze tot de Formatie van Aken en wel tot het onderste gedeelte ervan. Uhlenbroek (1912) gebruikte voor deze formatie de notatie Cr. 1. De nieuwe lithostratigrafische indeling van het Krijt in Zuid-Limburg volgens Felder (1975) geeft de Klei van Hergenrath de notatie Ia (afb. 2).

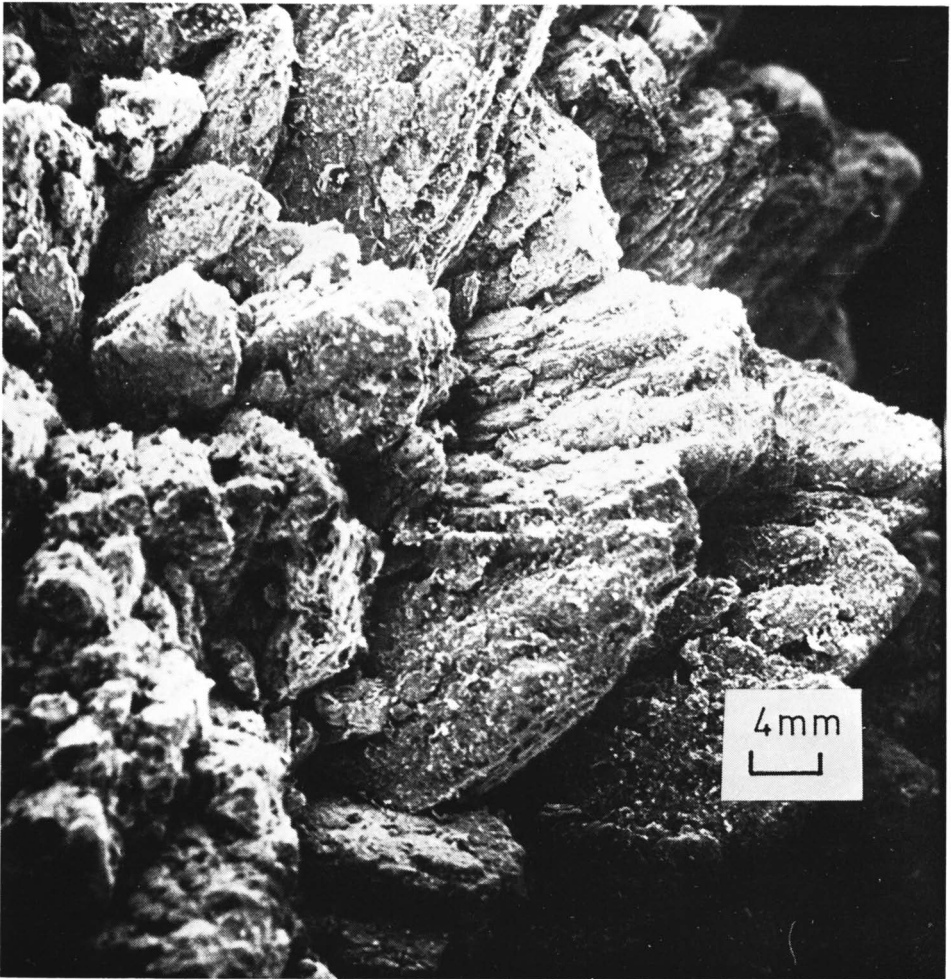
Hoewel in deze lagen (nog) geen gidsfossielen zijn gevonden, kan door een vondst van *Inoceramus patonensisformis* in het Zand van Aken - die op een Boven-Santonische ouderdom wijst - de Klei van Hergenrath tot het Santonien of pre-Santonien gerekend worden (pers. mededeling Dr. H. Albers, TH-Aachen).

Lithologisch is de Klei van Hergenrath, in de duitse literatuur ook wel 'Basiston' (Breddin 1932) of 'Hergenrather Schichten' (Dieler 1961) genoemd, grotendeels opgebouwd uit grijze kleiïge silten en siltige kleien. Ook tamelijk grove witte zanden en donkergrijze kleien hebben deel aan haar opbouw.

Makroskopisch is de Klei van Hergenrath vaak niet te onderscheiden van de devonisch-carbonische verweringslaag ('baggert' volgens Beissel 1886).

Afb. 4 REM-foto van sfero-siderieten uit de klei van Hergenrath





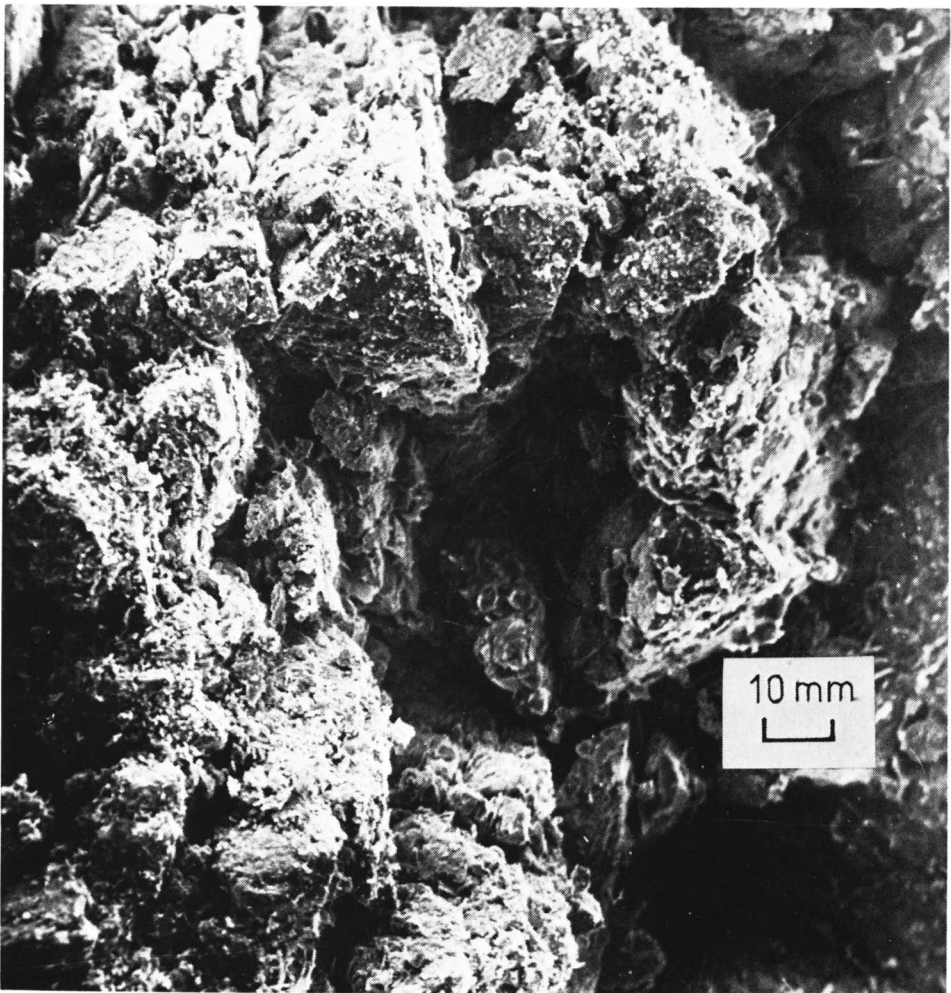
Afb. 5 REM-foto van sfero-siderieten uit de klei van Hergenrath

De fossielinhoud bestaat o.a. uit sporen en pollen (Weyland en Krieger 1953), zaden (Vangerow 1954) en ingekoolde houtstukken (Fuchs 1954, Flekken 1976, 1977). Romein (1966) en Felder (1975) typeren het afzettingsmilieu als lagunair. Het klimaat was vochtig warm.

ANALYSE

De vuilwitte boorkern liep, blootgesteld aan de lucht, snel bruinrood aan. Mikroskopisch onderzoek toonde dat de konkreties radiaalstralig opgebouwd zijn (afb. 3, 7 en 8). Op en in deze konkreties komen soms nog kleine pyriet-kristalletjes voor. Tevens werd een hoge dubbelbreking vastgesteld. Dit deed vermoeden dat de konkreties uit ijzerhoudende karbonaten opgebouwd zijn. Daarom werd met een specifieke reactie-methode van Hallimond & Sutcliffe (1925) aangetoond, dat de konkreties uit ijzerhoudende karbonaten zijn opgebouwd:

Een gekonsentreerde KOH-oplossing wordt voorzichtig verwarmd. Druppelsgewijs wordt een 3%-ige H_2O_2 -oplossing toegevoegd. Daarna wordt een deel van het te onderzoeken, fijngemalen materiaal in de oplossing gedaan. Een donkerbruine tot zwarte kleur is dan karakteristiek voor ijzerhoudende kar-



Afb. 6 REM-foto van sfero-siderieten uit de klei van Hergenrath

bonaten. IJzerkoolstof (Fe^{2+}) wordt in een alkalisch milieu bij aanwezigheid van H_2O_2 tot $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Fe^{3+}) geoxydeerd.

Tenslotte bevestigde de röntgendiffractie-methode

(Röntgendiffractie-methode: röntgenstrukturaalanalyse; methode voor het bepalen van de kristalstructuur. Berust op de interferentie van röntgenstralen aan kristalroosters.)

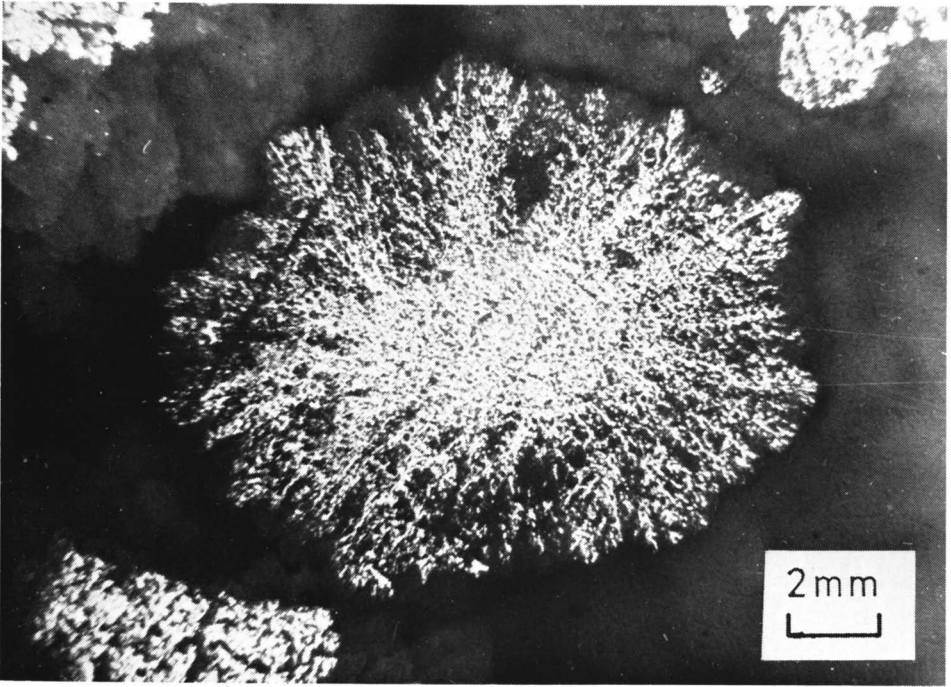
het vermoeden dat de konkreties uit sideriet (FeCO_3) bestaan.

De radiaalstralige opbouw van de konkreties is voor sideriet geen zeldzaamheid, terwijl ook de hoge dubbelbreking en het röntgenonderzoek bewijzen dat de konkreties samengesteld zijn uit sideriet. Men noemt deze radiaal opgebouwde siderieten: 'sfero-siderieten'.

Van deze konkreties werden met behulp van de raster-elektronen mikroskopie (REM) enkele foto's genomen. Zie afb. 3 t/m 6. Een gepolijste doorsnede is in afb. 7 en 8 afgebeeld. De heldere stippen op afb. 8 bestaan uit pyriet.

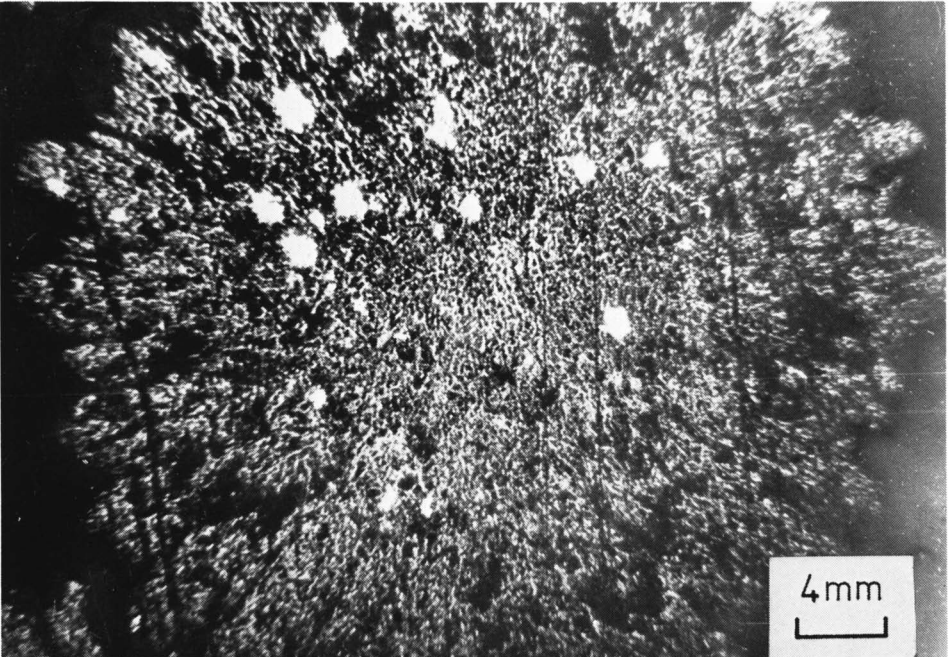
GENESE

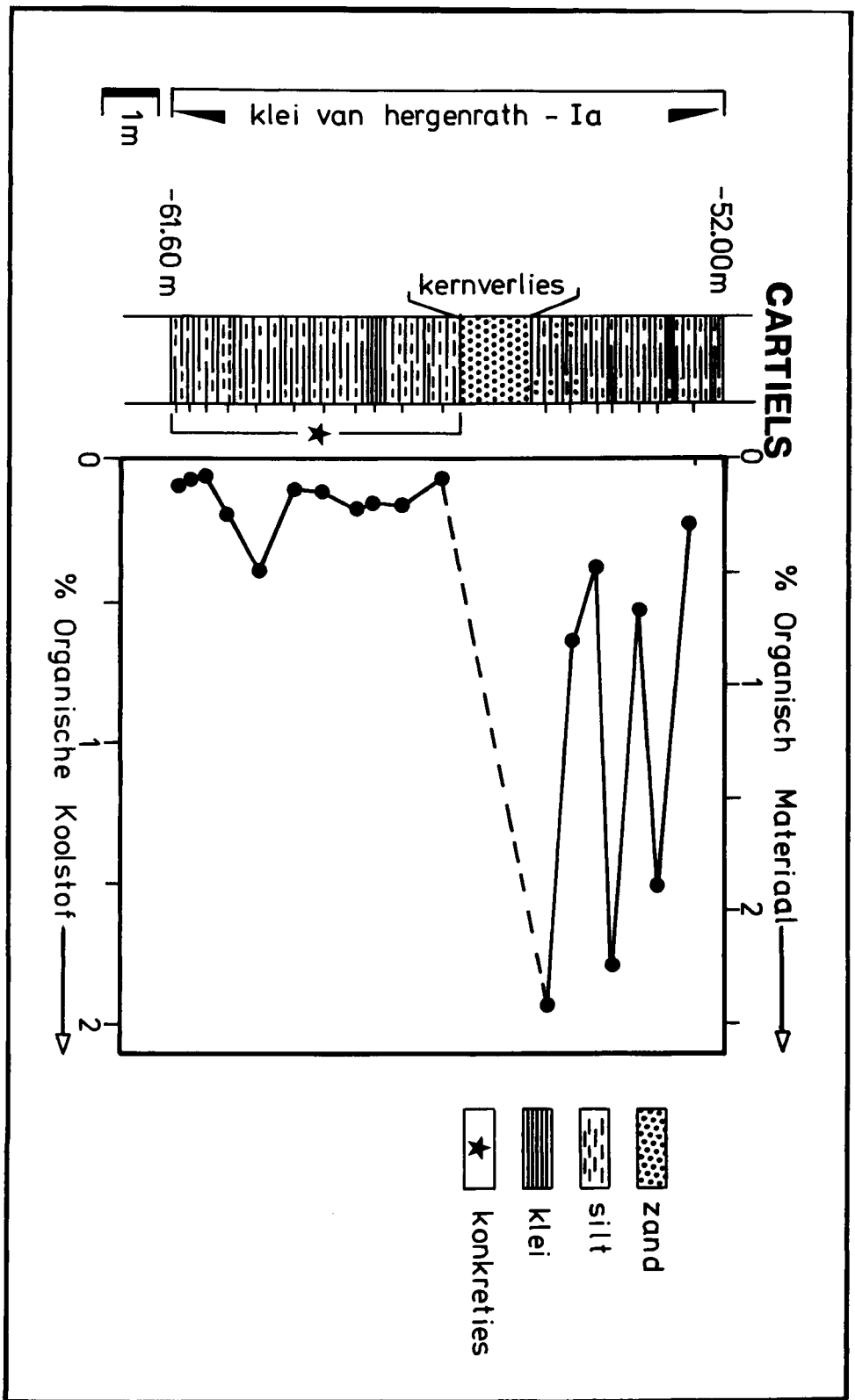
In de Klei van Hergenrath zijn post-sedimentaire structuren, zoals limonietlagen die



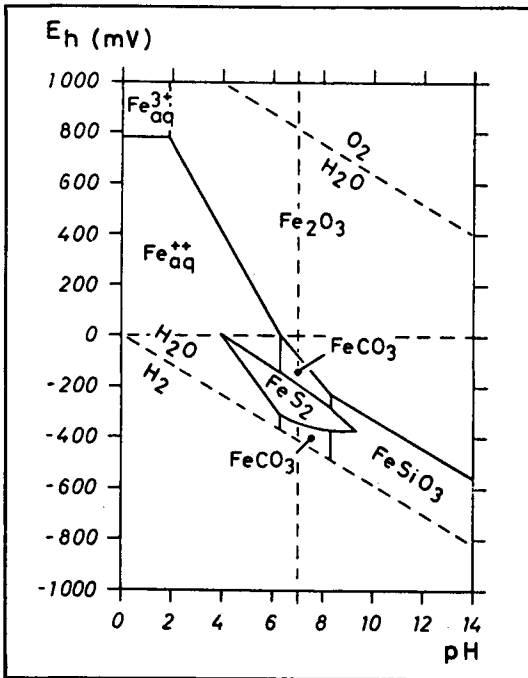
afb. 7: Gepolijste doorsnee van sfero-siderieten uit de Klei van Hergenrath.

afb. 8: Gepolijste doorsnee van sfero-siderieten uit de Klei van Hergenrath. De heldere stippen bestaan uit pyriet.





afb. 9: Lithologisch profiel van de Klei van Hergenrath in de boring Cartiels en het gehalte aan organisch materiaal c.q. organische koolstof van deze sedimenten.



afb. 10: Stabiliteitsrelatie tussen Fe-oxiden, Fe-karbonaten, Fe-sulfiden en Fe-silicaten, bij aanwezigheid van H₂O. (naar Garrels & Christ 1965, in Füchtbauer et al. 1970).

op een fossiele dan wel (sub-)recente grondwaterstuwung terug te voeren zijn, aangetoond (Dieler 1961, Flekken 1975).

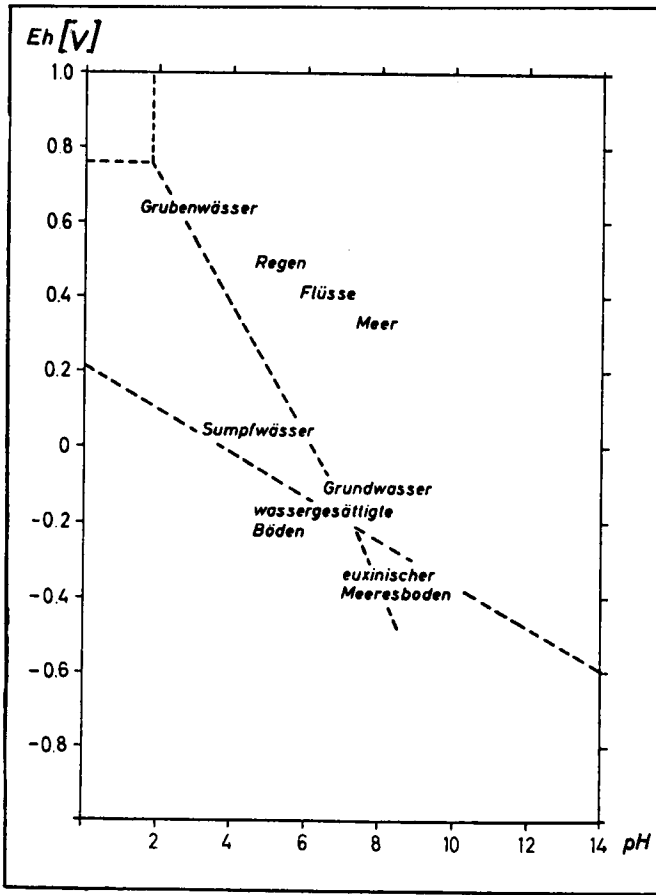
Het ontstaan van de sfero-siderieten als synsedimentaire vorming (vergelijk Borchert 1960 en Kukul 1971) kan naar alle waarschijnlijkheid niet aangenomen worden, temeer daar benevens de bovengenoemde waarnemingen, de Klei van Hergenrath juist in die lagen waarin de sfero-siderieten voorkomen, relatief arm is aan organisch materiaal (afb. 9). Hierbij verstaan we onder organisch materiaal de degradatie-produkten van wekdelen van organismen of plantaardige detritus, niet de skeletdelen. Dit gehalte aan organisch materiaal bepalen we door meting van het gehalte aan organische koolstof. Vermenigvuldiging hiervan met de doorsneefactor 1,25 levert ons het gehalte aan organisch materiaal.

De karbonaatkoolstof in het kleiner 0.08 mm gemalen 100 mg monster wordt door warme 4N-HCl verwijderd. Verbranding in een LECO-koolstofanalysator, waarbij de organische koolstof in CO₂ overgaat, waarvan de hoeveelheid via een warmtegeleidingsdetektor gemeten wordt, geeft ons het gehalte aan organische koolstof (Corg) in het monster. (Ijken gebeurt met staalringen waarvan het koolstofgehalte nauwkeurig bekend is).

De siderieten kunnen diagenetisch ontstaan zijn uit ijzerbikarbonaat. In een reducerend milieu, reducerend door het ontbinden van het organisch materiaal waardoor geen zuurstof meer in het systeem aanwezig is, kan het in het water opgelost CO₂ reageren met silikaat-mineralen en ijzerbikarbonaat vormen (Fe(HCO₃)₂).

Dit gaat dan tijdens de diagenese over in sideriet. Ook echter kan het Fe²⁺, dat door de reductie (door het organisch materiaal) uit Fe³⁺ ontstaat, stammen van de oppervlakte van kleinmineralen (als hydroxyde) of in suspensie als kolloidaal hydroxyde aangevoerd zijn. Reactie met het CO₂ in het aanwezige grondwater zou dan tot vorming van sideriet geleid kunnen hebben.

Uit bovengenoemde verklaringen uit publikaties van Lippmann (1955), Ruchin (1958), Baas-Becking *et al.* (1960) en Garrels & Christ (1965) (afb. 10) blijkt dat de



Afb. 11: Redoxpotentiaal (Eh) en waterstof-ionenconcentratie (pH) in natuurlijke milieus. (naar Baas-Becking et al. 1960, in Engelhardt 1973).

vorming van sfero-siderieten plaats had in een reducerend milieu (negatief redoxpotentiaal, $Eh = 0$ tot -500 mV) en bij ongeveer neutrale reaktie ($pH = 6$ tot 8). Voor de Klei van Hergenrath betekent dit dat de sfero-siderieten naar alle waarschijnlijkheid gevormd zijn in een met water verzadigde bodem (afb. 11). Het oorspronkelijk aanwezige organisch materiaal werd door de reductie van het ijzer grotendeels verbruikt (geoxydeerd).

ANDERE VOORKOMENS VAB (SFERO-)SIDERIETEN.

Naar een persoonlijke mededeling van Ing. W.M. Felder (Rijks Geologische Dienst Heerlen) komen in de tertiaire Brunssumklei ook sideriet-konkreties voor. In de Groeve Coumans-Schepers te Schinveld was tot 1971 een wand ontsloten die ook konkreties bevatte. Deze lagen werden, blootgesteld aan de lucht, van vaalwit snel bruinrood, wat (zie boven) erop wijst dat bepaalde lagen in de Brunssumklei mogelijk ook ijzerkarbonaat bevatten.

Ook Pannekoek (1956. blz. 57) schrijft in zijn Geologische Geschiedenis van Nederland over een lagunaire en zoetwaterafzetting in Belgisch-Limburg en het Peelgebied. Hier in het limnisch Paleoceen of Boven-Montien komen door ijzeroiden roodgekleurde kleien voor. Daar ook deze kleilagen onder de grondwaterpiegel liggen en waterverzadigd zijn, kan voor deze twee besproken voorkomens hoogstwaarschijnlijk ook op een post-sedimentaire vorming van ijzeroiden in een waterverzadigde bodem gerekend worden.

DANKZEGGING

Voor de hulp bij ons onderzoek gaat onze dank uit naar Drs. O.S. Kuyl en Ing. W.M. Felder (Rijks Geologische Dienst). De REM-foto's werden opgenomen in het 'Gemeinschaftslabor für REM' aan de TH-Aachen, waarvoor onze dank aan Dr.-Ing. B. Fitzner. Dhr. L. Funcken (Rijks Geologische Dienst) verzorgde de afdrukken.

Literatuur

- BAAS-BECKING L., KAPLAN I., MOORE D. (1960) - Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.* -68, pp. 243-284.
- BEISSEL I. (1886) - Der Aachen Sattel und die aus demselben vordringenden Thermalquellen.
- BORCHERT H. (1960) - Genesis of marine sedimentary iron ore. *Inst. Mining & Metall. Bull.* 640, pp. 261-279.
- BREDDIN H. (1932) - Über die tiefsten Schichten der Aachener Kreide sowie eine senone Einbnungsfläche und Verwitterungsrinde am Nordabfall des Hohen Venn. *Centralblatt Min. Abt. B.*
- DIELER H. (1961) - Die Baugrundverhältnisse des Aachener Stadtgebietes. *Geol. Mitt.* Bd. 1, Heft 2-4, pp. 161-198; Aachen.
- ENGELHARDT W. VON (1973) - Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgesteinen. *Sediment-Petrologie III*; Stuttgart.
- FELDER W.M. (1975) - Lithostratigraphische Gliederung der Oberen Kreide in Süd-Limburg (Niederlande) und den Nachbargebieten. Erster Teil: Der Raum westlich der Maas, Typusgebiet des 'Maastricht'. *Publikaties van het Nat. Hist. Gen. in Limburg. Reeks XXIV-1974*, Afl. 3 en 4, pp. 43; Maastricht.
- FLEKKEN P.M. (1975) - Organisch-geochemische und kohlenpetrographische Bearbeitung der oberantonen Hergenrather Schichten (Basiston) und der Verwitterungsrinde des paläozischen Grundgebirges im belgisch-niederländischen Grenzgebiet. *Diplomarbeit TH-Aachen*.
- FLEKKEN P.M. (1976) - Organisch-geochemisch en kolenpetrografisch onderzoek van het organisch materiaal (bitumen, kerogen) uit het Namurien en de basis van Boven-Krijt (Santonien) in het Zuid-Limburgs/Belgisch grensgebied. *Grondboor en Hamer nr. 6*, pp. 166-178.
- FLEKKEN P.M. (1977) - Mikroskopisch en kolenpetrografisch onderzoek van xylieten uit het Krijt van Zuid-Limburg. *Grondboor en Hamer nr. 4*, pp. 108-119.
- FUCHS W. (1954) - Über die Aachener Kreidekohlen und verwandte Kohlevorkommen. *Mitt. Chem. Techn. Inst. TH-Aachen-7*. Aken.
- FÜCHTBAUER H. & MÜLLER G. (1970) - Sedimente und Sdimentgesteine. *Sedimentpetrologie II*; Stuttgart.
- GARRELS R. & CHRIST C. (1965) - Solutions, minerals and equilibria. *Harper's Geosc. Ser.* C. CRONEIS (Ed.); New York.
- HALLIMOND A. & SUTCLIFFE F. (1925) - Iron ores of Great Britain, petrography and chemistry. *Min. Geol. Survey. Special Reports*.
- KUKAL Z. (1971) - Geology of recent sediments. *Acad. Press. London/New York*.
- LIPPMANN F. (1955) - Ton, Geoden und Minerale des Barrême von Hoheneggelsen. *Geol. Rdsch.* 43, pp. 475-503.
- PANNEKOEK A.J. (1956) - Geologische Geschiedenis van Nederland. *Kon. Ned. Geol. Mijnbk. Gen. & Geol. Sticht.*
- ROMEIN B. (1966) - Geologische geschiedenis van Zuid-Limburg. *Ons Krijtland. Wetensch. Med.* No. 61.
- RUCHIN L. (1958) - *Grundzüge der Lithologie (Berlin-DDR)*.
- UHLENBROEK G. (1912) - Indeling van het Krijt in Limburg. *Jaarverslag Rijksopsporing Delfstoffen over 1911*.
- VANGEROW E. (1954) - Megasporen und andere pflanzliche Mikrofossilien aus der Aachener Kreide. *Palaeontographica Abt. B*, Bd. 96.
- WEYLAND H., KRIEGER W. (1953) - Die Sporen und Pollen der Aachener Kreide und ihre Bedeutung für die Charakterisierung des mittleren Senons. *Palaeontographica Abt. B*, Bd. 95.