

## GLAUCONIET

(een samenvatting van het artikel van S. G. McRae:  
"Glauconite", Earth Science Reviews, 8: 397-440, 1972)

door

P. Buurman, Wageningen

Buurman, P. Glauconiet (een samenvatting van het artikel van S. G. McRae: "Glauconite"; Earth Science Reviews, 8: 397-440, 1972) (Glauconite (A summary of the paper of S. G. McRae: "Glauconite", Earth Science Reviews, 8: 397-440, 1972)) - Meded. Werkgr. Tert. Kwart. Geol., 10 (3): 79-86. Leiden, September 1973.

Dr. Ir. P. Buurman, Laboratorium voor Regionale Bodemkunde, Postbus 37, Wageningen, The Netherlands.

### INLEIDING

In deze samenvatting zijn alle verwijzingen naar de literatuur achterwege gelaten. Hiervoor wordt verwezen naar het oorspronkelijke artikel (381 titels). De meeste discussies zijn achterwege gelaten en op sommige plaatsen is een andere volgorde gekozen. De belangrijkste gegevens zijn in een tabel samengevat.

De mineraal-naam "glauconiet", afgeleid van *glaukos* (gr) = bleekgroen, werd voor het eerst gebruikt door Brongniart in 1823. Door latere auteurs is gediscussieerd over de vraag of Brongniart deze naam gaf aan een mineraal met een constante samenstelling, of aan een groep mineralen met een bepaalde vormverwandschap ("pellets"). Tegenwoordig wordt "glauconiet", waarschijnlijk overeenkomstig de bedoeling van Brongniart gebruikt voor één mineraal. Lange tijd is de naam echter gebruikt voor korrels met vormverwandschap, zodat in de literatuur een duidelijke verwarring is waar te nemen. De term "glauconiet" is ten onrechte gebruikt voor de mineralen celadoniet en chamosiet, maar soms ook werd glauconiet niet herkend: de "chloritic marl" aan de basis van het Cenomaan van Zuid Engeland bevat in het geheel geen chloriet, maar glauconiet.

Tegenwoordig wordt de naam glauconiet gebruikt voor ijzer-rijke kleimineralen met een aan mica (illiet) verwante structuur.

## MORFOLOGIE

Glaucaniet kan in zeer veel verschillende vormen voorkomen, al naar gelang de wijze van ontstaan. Enkele frekvent voorkomende vormen zijn:

- ronde of ovale korrels
- tabletjes of schijfjes
- wratachtige korrels
- gelobde korrels, bestaande uit door radiale scheuren gescheiden lobben
- capsule-achtige korrels (coprolietachtig)
- samengestelde korrels, verkit met glaucaniet-cement
- stapeling van dunne plaatjes (verwering van biotiet)
- opvulling van fossielen, zoals foraminiferen
- glaucaniet huidjes op andere mineralen.

De grootte van de korrels varieert van 100 - 500 micron (0,1 - 0,5 mm). Onder de microscoop zijn in de bovenstaande structuren de volgende details te onderkennen:

- microkristallijn en ongeoriënteerd
- georiënteerd microkristallijn, of monokristallijn
- monokristallijn met mica-splijting
- coatings op korrels
- organische structuren (vervanging door glaucaniet)
- concentrisch opgebouwde radiaalstralige randen.

Glaucanietkorrels zijn meestal groen, waarbij de intensiteit van de kleur afhangt van de Fe/Al en de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  verhoudingen. Het goed kristallijne mineraal is meestal donkergroen van kleur.

## PHYSISCHE EN CHEMISCHE KARAKTERISTIEKEN

Röntgendiffractieanalyse aan georiënteerde en niet georiënteerde glaucanietpreparaten heeft aangetoond, dat glaucaniet structureel verwant is aan de mica-groep van kleimineralen. Hoewel oorspronkelijk verondersteld werd, dat glaucaniet een zuiver mineraal zou zijn, werd later aangetoond dat er een vrijwel continue mengreeks van interstratificaties met montmorilloniet (een ander kleimineraal) bestaat. Men spreekt daarom tegenwoordig van glaucaniet s.l., hetgeen de gehele mengreeks aanduidt, en van glaucaniet s.s. wanneer men doelt op glaucanieten met minder dan 10% expanderende (montmorilloniet) lagen. De

stapeling van expanderende en niet-expanderende lagen blijkt onregelmatig te zijn, in tegenstelling tot veel andere mica-montmorilloniet-stapelingslagen.

Er zijn twee structureel verschillende polymorfen bekend, beide monoklien, waarvan de minst geordende een hoger percentage expanderende lagen bevat. Beide polymorfen zijn waarschijnlijk dioctaëdrisch. Optische eigenschappen zijn: een dubbelbreking van 0.020, en een twee-assig negatief assenbeeld. De brekingsindex, die varieert van 1.56 tot 1.64 neemt af met toenemend gehalte aan expanderende lagen en eveneens met toenemend Fe<sup>'''</sup> gehalte.

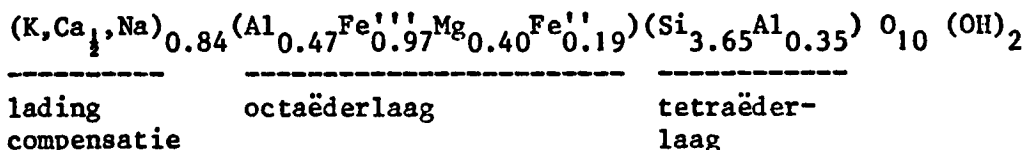
Het soortelijk gewicht varieert eveneens met het gehalte aan ijzer en met de hoeveelheid geadsorbeerd water, van 2.3 tot 2.9. Ook verontreinigingen in het mineraal en eventuele oxidatie aan het oppervlak zijn van invloed. De hardheid is ongeveer 2.0 (Moh's) en varieert waarschijnlijk met de samenstelling.

Door het hoge gehalte aan ijzer kan glauconiet uit een sediment geïsoleerd worden door de toepassing van een magnetisch veld, bijvoorbeeld een magneetscheider.

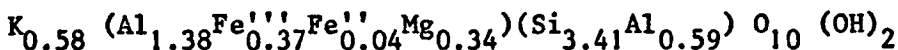
Uit röntgendiffractiepatronen van tabulaire kristallen (ontstaan door glauconitisatie van biotiet) werden kristalparameters bepaald. Deze worden in de tabel aan het eind gegeven.

De chemische samenstelling van glauconiet, geordend naar de structuur van het mineraal, vertoont veel overeenkomst met die van illiet (een ander mineraal van de mica-groep).

Glauconiet:



Illiet:



Uit deze formules blijkt, dat glauconiet meer ijzer, minder aluminium en meer éénwaardige kationen bevat dan illiet. Bij de formule van glauconiet is geen rekening gehouden met de interstratificatie met montmorilloniet.

Omdat het kaliumgehalte (uitgedrukt in % K<sub>2</sub>O) duidelijk afhangt van de mate van interstratificatie (montmorilloniet bevat geen K), kan voor glauconiet s.s. gesteld worden, dat het K<sub>2</sub>O-gehalte minstens 7% moet zijn.

Het MgO-gehalte ligt meestal rond de 4%, terwijl de verhouding Fe<sup>'''</sup>/Fe<sup>''</sup> kan variëren tussen 4.1 en 6.2

Behalve de genoemde elementen kan glauconiet Sr, Ba, V, B, Rb en Cr

bevatten, naast sporen van andere elementen. Deze elementen komen vaak niet in het rooster voor, maar gebonden aan verontreinigingen, zoals fosfaten (b. v. francoliet = carbonaatapatiet).

De kationen adsorptie capaciteit, een maat voor de negatieve lading van het mineraal-oppervlak, varieert met het gehalte aan geïnterstratificeerde montmorilloniet, van 8 - 62 meq/100 g klei. Glauconiet heeft ook een vrij grote adsorptiecapaciteit bij grovere korrel: 19 - 31 meq/100 g, bij sommige glauconietzanden.

Het thermisch gedrag van glauconiet is ten dele reeds te voorspellen uit de structuurformule. Het is op te splitsen in een viertal stappen:

- 25 - 110° C: gewichtsverlies tengevolge van verdamping van geadsorbeerd water (endotherme reactie)
- + 350° C: oxidatie van Fe'' (exotherme reactie)
- 550 - 600° C: gewichtsverlies door dehydroxylatie (verwijdering van OH-groepen)(endotherme reactie)
- een endotherme reactie bij + 900° C en een exotherme reactie bij + 950° C, veroorzaakt door de rekristallisatie tot spinel mineralen. Bij deze reacties treedt geen gewichtsverlies op.

#### VOORKOMEN

Glauconiet komt uitsluitend voor in sedimentaire gesteenten, voornamelijk in die van mariene oorsprong. Enkele vondsten van glauconiet in zoetwater, b.v. lacustriene afzettingen, zijn bekend.

Glauconiet kan in sedimenten zowel autigeen (ter plaatse gevormd) als allogeen (aangevoerd) voorkomen. Op basis van de vorm van het mineraal en de samenstelling van het gesteente kan men soms uitmaken met welke van beide mogelijkheden men te doen heeft.

Getransporteerde glauconiet kan zowel uit penecontemporane als uit oudere afzettingen afkomstig zijn.

Tot nu toe werd geen stratigrafische beperking gevonden in het voorkomen van glauconiet; het wordt zowel aangetroffen in precambrische als in recente gesteenten. Er zijn echter wel duidelijke maxima in het Onder Paleozoïcum, het Krijt en het Tertiair. De glauconieten uit oudere gesteenten behoren meestal tot de groep glauconiet s.s. In recente zeeën wordt glauconiet buiten de poolstreken overal aangetroffen (65° ZB tot 80° NB).

#### VORMINGSOMSTANDIGHEDEN

Een hoog zoutgehalte van het water is geen vereiste voor de vorming

van glauconiet. Wel is een licht alkalische pH, zoals die in zeewater en in sommige meren voorkomt van belang ( 7 - 8).

Het milieu moet waarschijnlijk licht reducerend zijn (Fe<sup>''</sup>); dit kan b.v. veroorzaakt worden door een langzame bacteriële oxidatie van organische stof. In een overigens geoxideerde omgeving kan een dergelijk micromilieu bijvoorbeeld ontstaan in de lege schaaltes van foraminiferen, of in coprolieten (hier is de organische stof vrij intens gemengd met minerale delen).

Het temperatuurregime voor de vorming van glauconiet is vrij beperkt. Waarschijnlijk ligt de minimumtemperatuur bij ongeveer 15° C en het maximum bij 20° C. Door deze vrij stringente eisen is ook het dieptetraject waarin glauconietvorming kan optreden vrij beperkt.

Bij water, ondieper dan 15 meter is de turbulentie te hoog om een gunstig micromilieu te creëren. In zeeën van gematigde gebieden ontstaat glauconiet meestal op een diepte van omstreeks 30 meter. Het is onwaarschijnlijk, dat glauconiet gevormd kan worden buiten de shelfzeeën, d.w.z. dieper dan 250 - 500 meter. Wanneer glauconiet gevonden wordt in sedimenten die op grotere diepten zijn ontstaan, heeft men vermoedelijk met getransporteerd mineraal te doen. Hetzelfde geldt voor glauconiet in afzettingen die van grote turbulentie getuigen. In beide gevallen kan de glauconiet wel contemporaan gevormd zijn.

Een gunstig milieu voor de vorming van glauconiet wordt gecreëerd tijdens perioden van geringe depositie, of zelfs geringe negatieve depositie. Dit heeft tot gevolg, dat glauconiet vaak gevonden wordt geassocieerd met hiaten in de sedimentatie of andere stratigrafische discontinuïteiten (transgressielagen).

Er is wel beweerd, dat begraven terrestrische bodems, door hun opeenhoping van organisch materiaal, bij inundatie een gunstig milieu voor de glauconietvorming opleveren.

Een snelle sedimentatie is ongunstig voor de vorming van glauconiet, omdat de opbouw van het mineraalrooster waarschijnlijk plaats heeft aan het contact zeewater/sediment en dus gebaat is bij langdurig contact. De meest zuivere glauconiet wordt dan ook gevonden in pure zandstenen, kalken en dolomieten, terwijl weinig of slecht kristallijne glauconiet gevonden wordt in mergels, kleiige zandstenen en klei. Glauconiet wordt veelvuldig gevonden geassocieerd met fosfaatafzettingen (fosforieten), minder frekwent met fluorieden, celestien (SrSO<sub>4</sub>) of vulkanische as.

#### CHEMISCHE ASPECTEN VAN DE GLAUCONIETVORMING

Het is waarschijnlijk, dat glauconiet ontstaat uit gedegradeerde mineralen van het illiet-type. Voor de vorming hoeft waarschijnlijk slechts aan drie voorwaarden voldaan te zijn:

- de aanwezigheid van gedegradeerde kleimineralen (deze zouden zeer goed geleverd kunnen worden door terrestrische verwerking (bodems), gevolgd door erosie en herdepositie in marien milieu).

- een ruime aanvoer van Fe en K
- een gunstige redox potentiaal (licht reducerende omgeving).

De vorming van glauconiet gaat hier als volgt in zijn werk. Opname van Fe<sup>'''</sup> en Fe<sup>''</sup> tussen de lagen van het geëxpandeerde kleimineraal, diffusie van Fe naar de octaederlagen en vervanging van Al tot een evenwicht met de omgevende oplossing wordt bereikt. Het ladingsoverschot (negatief, door vervanging van Al<sup>'''</sup> door Fe<sup>''</sup> en Mg<sup>''</sup>) wordt gecompenseerd door de opname van K tussen de tetraeder- en octaederlagen.

Glauconiet kan op andere wijzen ontstaan, wanneer het andere mineralen vervangt. Bij de volgende mineralen is vervanging door glauconiet waargenomen: calciet en andere carbonaten, kwarts, orthoklaas, plagioklaas, amfibolen, pyroxenen, olivijn, fosfaten. Omgekeerd is de vervanging van glauconiet door calciet waargenomen.

#### ONTSTAAN VAN VERSCHILLENDE KORRELVORMEN

Door transport van de korrels verdwijnen veel van de vormen, die een indicatie kunnen geven over de wijze van ontstaan van het mineraal. Uit niet-verplaatste korrels vallen echter de volgende mogelijkheden af te leiden (de mogelijkheden sluiten elkaar meestal niet uit, een bepaalde morfologie kan dus door combinatie van processen ontstaan):

- omzetting en opvulling van organische resten
- omzetting van bestanddelen van coprolieten
- omzetting van biotiet
- agglomeratie van fijn glauconitisch materiaal
- vervanging van andere mineralen (eventueel veranderingen aan het oppervlak)
- precipitatie uit oplossing.

De laatste mogelijkheid behoeft nadere toelichting. Deze theorie kan onder andere gebruikt worden voor de verklaring van de minimumgrootte van glauconiet-"pellets" en voor de coprecipitatie van fosfaten.

- In het zeewater een uitvlokking van colloidaal fosfaat met "initiele glauconiet" (gedegradeerde illiet).
- aangroeien van deze vlok door chemische precipitatie aan de randen en bij voldoende grootte bezinken van de vlok (minimumgrootte)
- verdere groei en completering van het glauconietrooster, waterverlies. Dit gebeurt op de zeebodem, terwijl de korrel door rollende beweging zijn definitieve vorm krijgt.

## GLAUCONIET ALS INDICATOR

Waarschijnlijk is glauconiet noch als hulpmiddel bij stratigrafische correlaties, noch als milieu-indicator van groot belang. Het wordt momenteel veel gebruikt voor de datering van sedimenten met behulp van de K/Ar-methode. Het spreekt vanzelf, dat deze methode alleen betrouwbare uitkomsten geeft, wanneer de glauconiet autigeen is, dus niet uit een ander sediment afkomstig.

Storingen voor de K/Ar-methode zijn:

- diagenetische verrijking van K
- kaliumverlies door verwerking
- Ar verlies door lange conservering bij hoge temperaturen (reeds aanmerkelijk verlies aan Ar bij temperaturen van 150° C), en door hydratatie.

Meestal zijn K/Ar ouderdomsbepalingen 10 - 20% te jong, maar de afwijking is vrij consequent. De K/Ar-datering is bruikbaar voor het gehele gebied Precambrium tot Tertiair. De oudste glauconiet tot nu toe gaf een uitkomst van 1.600.000.000 jaar.

## VERWERING VAN GLAUCONIET

Bij verwerking van glauconiet in zure bodems treedt meestal een verlies aan kalium en een vermeerdering van expanderende lagen op. Hierbij ontstaan mineralen van het montmorilloniet- of vermiculiettype. Bij verdere verwerking kan kaolien ontstaan.

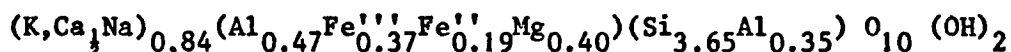
IJzer uit de glauconietroosters kan bij verwerking oxideren. Deze oxidatie begint meestal met een ijzerhuidje rond de glauconietkorrel. Bij verdere verwerking kan het ijzer uit het rooster losgemaakt worden en als limoniet of goethiet vastgelegd worden. Er ontstaan dan sterk roestige lagen.

De belangrijkste eigenschappen van glauconiet zijn samengevat in onderstaande tabel.

## GLAUCONIET

naam: *glaucos* (gr) = bleekgroen (Brongniart, 1823)

algemene formule (nog geen bekend van zuivere glauconiet):



morfologie: zeer variabel, afhankelijk van ontstaan

kristallografie: monoklien, dioctaëdrisch,  $n = 1.56 - 1.64$ ,  $a = 5.25 \text{ kX}$ ,  $b = 9.09 \text{ kX}$ ,  $c = 20.07 \text{ kX}$ ,  $\beta = 95^\circ$ .

mineralogie: kleimineraal, verwant aan de mica-groep ( $10 \text{ \AA}$ ), met variërende hoeveelheid expanderende lagen.

dichtheid: 2.3 - 2.9.

thermisch gedrag: endotherme reacties bij  $25-110^\circ \text{ C}$ ,  $550 - 600^\circ \text{ C}$  en  $+ 900^\circ \text{ C}$ ; exotherme reacties bij  $+ 350^\circ \text{ C}$  en  $950^\circ \text{ C}$ .

voorkomen: in alle recente zeeën, behalve arctische en antarctische, alleen in sedimenten, vanaf het Precambrium.

ontstaan: uit kleimineralen met aangetast rooster, shelfzeeën, langzame sedimentatie,  $15 - 20^\circ \text{ C}$ , licht reducerend milieu, pH 7-8.

verward met: chamosiet, chloriet.

geassocieerd met: fosfaatafzettingen (fosforiet).