

# Eine neue Hypothese über die Bildung von Feuersteinknollen

Rolf C.A. Rottländer

Anläßlich des Zweiten Internationalen Feuerstein-Symposiums in Maastricht stellte es sich heraus, daß über den Mechanismus und Chemismus der Bildung von Feuersteinen keine allgemein akzeptierte Auffassung besteht. Dies ist deshalb nicht verwunderlich, weil keine bisherige Hypothese in der Lage ist zu erklären, wieso sich die Kieselsäure an einer Stelle zu sammeln vermag, wo doch eine wässrige Lösung normalerweise zur Auflösung von festen Stoffen führt. Hiermit wird eine Hypothese vorgelegt, die dieses Problem lösen soll.

Der Feuerstein des Senons kommt in Ablagerungen der Gülpkreide und des Maastrichtien in mehr oder minder dicken Schichten in knolliger Ausbildung vor. In den Aufschlüssen der Kreidegruben kann man 40 und mehr übereinanderliegende Schichten ausmachen.

Die Größe der Knollen ist in den einzelnen Schichten unterschiedlich und nimmt zu den oberen Lagern der Gülpkreide hin zu, während sie in den unteren Lagen des Maastrichtien wieder abnimmt. Untersuchungen ergaben, daß trotz unterschiedlicher Knollengröße der Gesamtgehalt an  $\text{SiO}_2$  pro Raumeinheit im Mittel gleich ist.

Sehr häufig korrespondieren die Feuersteinlagen mit hardgrounds in der Art, daß diese in geringem Abstand den Flint überlagern. Früher nahm man an, daß die Ausbildung eines hardgrounds mit dem Trockenfallen der ehemaligen Sediment/Wassergrenze verbunden sein müsse. Heute akzeptiert man auch Flachseebedingungen bei Sedimentationsstillstand. Häufiger läßt sich beobachten, daß in solchen Fällen die Bildung der Feuersteinknollen unter dem Niveau des hardgrounds aussetzt, in denen dieser mit Glaukonit überlagert ist.

Die Beobachtung zeigt, daß sich der Feuerstein einerseits um Organismenreste herum bilden kann, andererseits aber oft an Grabgänge gebunden ist. Offensichtlich haben grabende Organismen, die in einer relativ konstanten Tiefe unter der Sediment/Wassergrenze sich waagrecht vorarbeiten (Grabganghorizont), Anlaß zur Bildung der Knollen gegeben.

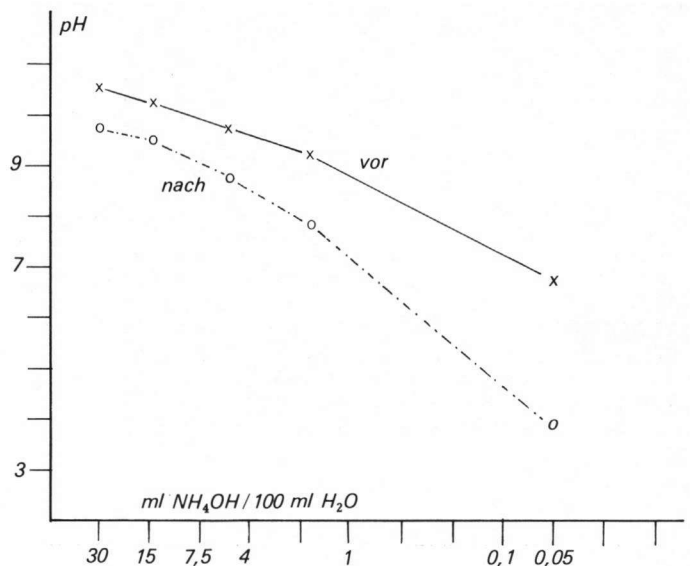
Daneben gibt es aber auch senkrechte Grabgänge, die mehrere Feuersteinlagen verbinden. Sie sind mit Flint ausgekleidet und unter der Bezeichnung Paramudras oder Blumentöpfe bekannt. In ihrer Umgebung dünnen Feuersteinbänke aus.

Weil das Eisen in Flint vor primärer Lagerstätte fast immer zweiwertig ist, muß das Milieu, in dem der Feuerstein sich bildete, reduzierend und kann nicht zu alkalisch gewesen sein. Die kreidige Fazies läßt kein saureres Milieu als ca. pH 7 zu, weil sie sonst gelöst würde, während oberhalb von pH 9 der Bereich der löslichen Kieselsäure resp. Silikat liegt. Der pH-Wert wird in dem Milieu, in dem sich der Feuerstein bildete, demnach zwischen 7 und 9 gelegen haben.

Mindestens zu Beginn der Feuersteinbildung kann das Milieu nicht sauerstofffrei gewesen sein, wie sich aus der Anwesenheit grabender Metazoen ergibt. Daß dennoch Eisen schließlich in der zweiwertigen Stufe vorliegt, basiert auf der Anwesenheit reduzierender Zucker, die in Routineuntersuchungen zuerst von MOPPER qualitativ bestimmt wurden.

Bisher hat man für die Ansammlung der Kieselsäure am Ort der Feuersteinknolle Ammoniak verantwortlich gemacht, das durch mikrobielle Zersetzung frei werden soll. Dagegen spricht eine Reihe von Gründen:

- 1) Die diagenetische Zersetzung des organischen Materials des Sediments erfolgt nur in verschwindendem Ausmaß durch Mikroorganismen. Die Hauptmenge wird durch Metazoen umgesetzt, deren Verdauungsprodukte kein Ammoniak sondern humifizierte Stoffe sind.
- 2) Bestimmungen der Menge der zur Verfügung stehenden Ammoniumverbindungen ergaben, daß sie höchstens bei 0,5 mg/g Sediment liegen. Durch sie lassen sich also keine kg-mengen  $\text{SiO}_2$  transportieren. Selbst Aminosäuren sind 10-fach stärker konzentriert als Ammoniak. Ammoniak ist zudem äußerst leicht in Wasser löslich, wodurch es nach seiner Entstehung so rasch abdiffundiert, daß es nicht zur Bildung von Ammoniumsilikaten kommt. Weiter ist es möglich, daß es durch mikrobielle Tätigkeit in Nitrite resp. Nitrate überführt wird.
- 3) Bei dem weiter oben ermittelten pH-Wert zwischen 7 und 9



Veränderung des pH-Werts nach drei Monaten  $\alpha$ -Quarz-Pulver mit Brenzkatechin mit Ammoniak.

sind Ammoniumsilikate praktisch völlig hydrolysiert.

Bestenfalls könnte Kieselsäure als Gel transportiert werden.

- 4) Die beim Wachsen einer Feuersteinknolle nötige Verdrängung der Keide muß über Lösungsvorgänge laufen, an denen wohl Hydrogencarbonate beteiligt sind. Dies geschieht bei pH-Werten, bei denen die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  praktisch vom pH unabhängig ist und tief bei 100 mg/l liegt.

Ammoniak scheint also nicht geeignet zu sein, einen Transport von  $\text{SiO}_2$  zum Ort der Bildung einer Feuersteinknolle zu bewirken. Wie weiter unten noch gezeigt werden wird, erniedrigt es nämlich nicht die Konzentration an  $\text{SiO}_3^{--}$  in der wässrigen Lösung am Ort der Bildung der Knolle. Dies ist aber unbedingt erforderlich, wenn aus der Umgebung  $\text{SiO}_3^{--}$  nachdiffundieren soll. (Hier ist das Kieselsäure-Anion aus Zweckmäßigkeitsgründen als  $\text{SiO}_3^{--}$  formuliert. Für die nachfolgenden Überlegungen sind nämlich die reversiblen Gleichgewichte der Reihe Orthokieselsäure - Metakieselsäure - Polykieselsäure -  $\text{SiO}_2$  - Gel ohne Einfluß. Weiter unten ist sie als erste Dissoziationsstufe  $\text{HSiO}_3^-$  formuliert.) Ein Konzentrationsgefälle zum Ort der Bildung der Knolle ist jedoch prinzipiell durch einen Komplexbildner möglich. Nach den Untersuchungen von WEISS bildet Kieselsäure mit o-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin) einen Komplex, der gegenüber Wasser stabil ist. Hierbei betätigt es nach anderen Autoren die ungewöhnliche Koordinationszahl 6, während sonst für Silicium die Koordinationszahl 4 gefunden wird. Dieser Punkt indes ist für das Weitere nicht wichtig. Wichtig ist, daß der Komplex ein zweiwertiges Anion ist. Wichtig ist weiter, daß auch die Derivate des Brenzkatechins (= o-Dihydroxybenzol) solche Komplexe bilden können. Wir konnten zeigen, daß die sich äußerst langsam bildenden Komplexe bis herunter zu pH 3,8 beständig sind.

Huminsäuren ist ein Sammelbegriff für ein braunes Stoffgemisch, dessen strukturelle Aufklärung aus hier nicht zu diskutierenden Gründen nicht zu erwarten steht. Huminsäuren sind zum Teil wasserlöslich. Die Huminsäuren sind hochmolekular, enthalten aber als Teilgerüst zahlreiche o-Dihydroxybenzolgruppen. Am Lande bilden sich die Humine in z.T. wasserlöslicher Form nach BRENG aus Lignin, daß seine Methoxylgruppen abspaltet. Weiter nach BRENG bilden sich auch aus Aminosäuren Huminsäuren und -stoffe im Laufe der Degradation unter natürlichen Bedingungen. Wie gesagt, werden durch die Verdauungstätigkeit der grabenden Organismen reichlich Proteine in Huminstoffe umgesetzt. Diese sowie phenolische Stoffe sind von DEGENS und anderen in Sedimenten nachgewiesen. Hiermit sind die Rahmenbedingungen für die neue Hypothese dargelegt:

Die Verdauungsprodukte bleiben logischerweise in den Grabgängen zurück. Hier findet dann die komplexe Bindung der Kieselsäure statt, wodurch deren Konzentration stark absinkt. Natürlich kann der gleiche Vorgang nach dem Absterben eines einzelnen Organismus, etwa eines Seeigels, auftreten, sobald sich die Proteine in Humusstoffe umgewandelt haben.

Weil durch die Komplexbildung am Ort die Konzentration von  $\text{HSiO}_3^-$  herabgesetzt wird, geht kolloides  $\text{SiO}_2$  in echte Lösung über. Andererseits sind Serin und Threonin besonders geeignet, durch Anlagerung  $\text{SiO}_2$  peptisiert zu halten. Für Serin fanden wir das 100-fache der normale Löslichkeit von Kieselsäure beim jeweiligen pH-Wert. Diese Stoffe können den Transport der Kieselsäure bewerkstelligen, wenn durch die Komplexbildung ein Konzentrationsgefälle entstanden ist.

Weil nun die Grabgänge mit dem Meerwasser in Verbindung stehen, kann in beschränktem Maße Sauerstoff zutreten. Das bewirkt zweierlei:

- 1) Solange noch genügend Huminstoffe vorhanden sind, wird das Milieu langsam saurer, wie wir in Modellversuchen mit Brenzkatechin und Gallussäure feststellten. Hierbei kann der pH-Wert 6 unterschritten werden, womit der Bereich der Auflösung von Kreide erreicht ist. Es können sich Hydrogencarbonat bilden. (Da die umgebende Kreide einen starken Puffer darstellt, wird es natürlich nicht zu einem wesentlichen absinken des pH-Werts kommen; vielmehr wird unmittelbar nach dem Entstehen der Säurefunktion von dieser Calcium gebunden, wobei  $\text{HCO}_3^-$  frei wird, wodurch Calciumhydrogencarbonat entsteht.) Dadurch hat die Kieselsäure leichteren Zutritt.
- 2) Im weiteren Verlauf der Oxidation wird nach und nach die o-Dihydroxibenzolgruppe, die weit empfindlicher als  $\text{Fe}^{++}$  ist, zerstört. Dadurch zerfällt der siliziumorganische Komplex, das Löslichkeitsprodukt von Kieselsäure wird überschritten und Kieselsäure muß als Gallerte ausfallen. Damit ist sie an den Ort gebunden und entwässert langsam.

Die Oxidationsprodukte der Huminstoffe enthalten chinoide Gruppen. Sie werden zu kleinen wasserlöslichen Verbindungen abgebaut. Bezeichnenderweise sind die Paramudras hohl und ist unter Glaukonit, der ja reduzierendes Milieu anzeigt, kein Feuerstein ausgebildet. Andererseits findet sich im Feuerstein immer noch organisches Material, sogen. Bitumen, das in der umgebenden Kreide fehlt.

Zu den Berechnungen seien noch einmal die Thesen der älteren Theorie dargestellt:

- 1) Wegen der Zersetzung der Proteine nimmt von der Oberfläche des Sediments an nach unten hin der pH-Wert zu und Sauerstoffgehalt und organisches Material ab.
- 2) Diatomeenschalen werden mit steigendem pH gelöst. (In der Kreide selbst werden heute keine Kieselskelette gefunden.)
- 3) In den Grabgängen herrscht der pH-Wert der Oberfläche des Sediments, der geringer ist, weswegen dort Kieselsäure ausfällt.

Das setzt aber voraus, daß das entstandene Ammoniak entweder ausdiffundiert, wodurch aber die entsprechende Menge  $\text{SiO}_2$  mitwandern müßte, wobei die Quelle für diese Säuremengen nicht erkennbar wird. Daraus folgt, daß zwar die Lösung von Kieselskeletten etc. erklärbar ist, nicht aber die Anreicherung von  $\text{SiO}_2$ . Die Ansätze nach dem Massenwirkungsgesetz dazu lauten:

$$1) \frac{(\text{OH}^-) \cdot (\text{NH}_4^+)}{(\text{NH}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})} = K_{\text{amm}}$$

$$2) \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HSiO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{SiO}_3)} = K_{\text{kies}}$$

$$3) (\text{OH}^-) \cdot (\text{H}^+) = K_w$$

Weil die Konzentration des Wassers und der Kieselsäure  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  wegen ihrer großen Menge konstant ist, folgt:

$$\frac{(\text{NH}_4^+) \cdot (\text{HSiO}_3^-)}{(\text{NH}_3)} = K_1 \quad \text{Das heißt:}$$

Mit zunehmender  $\text{NH}_3$ -Konzentration steigt die Konzentration des Kieselsäureanions und des  $\text{NH}_4^+$ -Kations. Das Konzentrationsgefälle liegt so, daß Ammoniumsilikat fort diffundiert.

Nun sei aber  $\text{LH}_2$  irgendein Komplexbildner, der mit Kieselsäure reagiert:



Es folgt:

$$\frac{(\text{LH}_2)^3 \cdot (\text{HSiO}_3^-)}{(\text{SiL}_3^{--}) \cdot (\text{H}^+)} = K_2$$

Das heißt, daß beim gegebenem pH-Wert mit der Zunahme des Komplexbildners die Konzentration des Kieselsäureanions abnehmen muß wobei die Konzentration des Komplexes zunimmt. Weiter muß mit steigendem pH-Wert die Kieselsäure abnehmen. Genau diese Verhältnisse sind durch die Huminsäuren gegeben. Nun ist die Vermutung geäußert worden, der Feuerstein entstehe durch einfache Sammelkristallisation. Sammelkristallisation setzt relativ große Keime voraus und führt zu wohlausgebildeten Kristallen. Diese Situation ist aber in abgestorbenen Organismen und Grabgängen nicht gegeben, und Feuerstein ist kryptokristallin. Meerwasser ist meist an Kieselsäure übersättigt, und die organischen Stoffe im abgestorbenen Organismus behindern eine Fällung. Demnach muß erst die hohe Konzentration von  $\text{SiO}_2$ -Verbindung am Ort gewesen sein, und dann erst konnte, nachdem sich unter veränderten Bedingungen (oxidative Zerstörung der organischen Stoffe) überall Keime (im Gel!) gebildet hatten, die Ausscheidung von  $\alpha$ -Quarz stattfinden. Ab da fand dann natürlich Sammelkristallisation statt.

Dr. Dr. R.C.A. Rottländer  
Institut für Urgeschichte, Archäochemisches Labor  
Universität Tübingen