

Mineralogie en Archeometrie:

uit de keuken van het elektronenmicrosonde-laboratorium

door Wim Lustenhouwer, Faculteit Aard- en Levenswetenschappen, Vrije Universiteit Amsterdam

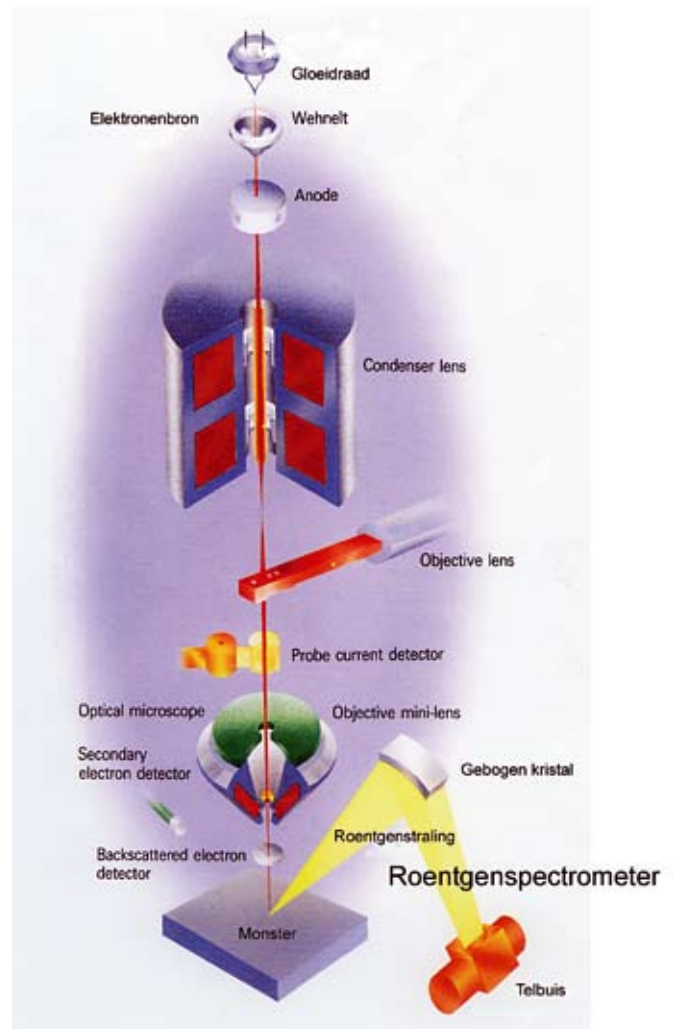
Een van de meest onmisbare instrumenten voor mineralogen en petrologen is de elektronenmicrosonde (of 'electronmicroprobe' of probe op z'n vakjargons). Velen van u zullen ervan hebben gehoord, hebben er resultaten van gezien en hebben verzucht: kunst, daarmee zou ik ook wel mijn probleem-mineralen willen identificeren. Jammer genoeg zijn de paar microsondes bij de Nederlandse universiteiten druk bezette instrumenten die door hun hoge aanschafprijs, kostbaar onderhoud en pittige exploitatiekosten nauwelijks bereikbaar zijn voor de gemiddelde verzamelaar. En daarbij komt ook nog een dure analist, want zelf doen kun je wel vergeten.

Theorie achter een elektronenmicrosonde

Eerst maar eens in het kort uitgelegd hoe zo'n machine werkt. De details laat ik achterwege, anders is een hele jaargang van Gea niet dik genoeg. Het basisprincipe is als volgt: alle chemische elementen bestaan uit atomen en elk atoom bestaat uit een positief geladen kern met daaromheen draaiend een aantal elektronen met in totaal een even grote, doch negatieve lading, die



Afb. 1. De JEOL Ltd. JXA 8800M – Superprobe van het Laboratorium Microanalyse van de Vrije Universiteit Amsterdam.



Afb. 2. Een opengewerkte schets van de combinatie elektronenmicroscop-röntgenspectrometer en daarin de elektronenbundel (rood) en de opgevangen bundel röntgenstraling (geel) die in het monster werd opgewekt.

door de kernlading op z'n plaats wordt gehouden (bij waterstof 1 elektron, bij het zwaarste natuurlijke element uranium wel 92). Die elektronen dolen niet zomaar wat rond maar bevinden zich in banen rond de kern. De kracht waarmee een bepaald elektron door een kern van een bepaalde grootte wordt aangetrokken is specifiek voor elk afzonderlijk element. Dit is de stabiele toestand van een atoom. Als je nu een bepaald elektron een zetje kan geven waardoor het energie opneemt en op iets grotere afstand van de kern gaat bewegen, ontstaat er een instabiele situatie. Direct daarna valt dat elektron weer terug naar zijn stabiele positie en verliest de extra energie in de vorm van warmte, licht en/of röntgenstraling.

Het bijzondere is dat de energie hiervan specifiek is voor elk elektron van elk element. Als je die dus zou kunnen meten, dan kan je daaraan herkennen welk element door het 'zetje' getroffen werd. Gelukkig is er een röntgenspectrometer uitgevonden, waarmee zowel de energie als de intensiteit van de opgewekte straling kan worden gemeten. Daarmee kan worden bepaald welk element werd 'aangeslagen' en, na vergelijking met de in-

tensiteit verkregen van standaardmateriaal, de relatieve concentratie van dat element in het onderzochte materiaal. De rest lijkt simpel: neem een gloeidraadje in een vacuümbuis en laat het opgloeien in een cilindertje waar een hoge negatieve spanning op staat. Thermische elektronen vanuit het gloeidraadje worden daardoor in de buis geschoten. Daaromheen fungeren holle elektromagneten als de lenzen in een microscoop. Uiteindelijk wordt hierdoor een gefocusseerde elektronenbundel gemaakt die op het te meten preparaat wordt geprojecteerd. Deze elektronenbundel duwt van heel veel atomen tegelijk bepaalde elektronen naar een hogere baan, verder weg van de kern; bij terugvallen ontstaat dus onder andere een hoeveelheid röntgenstraling met specifieke energieën en intensiteiten, proportioneel voor de elementaire samenstelling van het onderzochte monster. Rest alleen nog wat rekenwerk en klaar is de analyse. Afb. 1, 2. Zo ongeveer maar dan wat ingewikkelder.....

Toepassingen

Zo'n machine kost afhankelijk van de toeters en bellen toch gauw zo'n 5 tot 8 Euroton, dus die moet liefst wel zijn geld opbrengen. Aardwetenschappers hebben veelal de neiging om zo veel mogelijk en zo duur mogelijk onderzoek te doen, liefst aan materiaal van ver weg en met nog veel meer peperdure onderzoeksmethoden. Om dat nog te kunnen betalen, is de marktwerking ingevoerd. Als het onderzoek belangrijk genoeg is, moeten er ook geldschietters kunnen worden gevonden. En met die dure apparatuur kun je misschien ook wel wat geld terugverdienen door hem aan te bieden aan wie er maar voor wenst te betalen. Gelukkig zijn mineralen niet anders dan veel andere vaste stoffen waarvan men graag de chemische samenstelling wenst te onderzoeken.

Zo zijn op het Laboratorium Microanalyse van de Faculteit Aard- en Levenswetenschappen van de Vrije Universiteit in Amsterdam al de meest uiteenlopende materialen geanalyseerd. Bijvoorbeeld: verontreinigingen in vensterglas, productiefouten in kalkzandsteen, de chemische samenstelling van fossielen, nierstenen, metaalsplinters door chirurgen op de eerste hulp van het VU-Ziekenhuis uit ogen verwijderd, verfmonsters van schilderijen van meesters als Manet, Malevich, Van Gogh, Rembrandt, resten van ijzeren spijkers van scheepswrakken uit de voormalige Zuiderzee, de mineralisatiegraad van het glazuur van snijtandjes van genetisch gemanipuleerde muizen, de samenstelling van potscherven en bouw materiaal uit opgravingen van Romeinse nederzettingen en nog veel meer. Als mineralogie en petrologie al niet interessant genoeg zijn, dan zorgt dit soort onderzoek behalve voor inkomsten ook voor een hoop spannende afwisseling.

Door een samenloop van omstandigheden (de juiste mensen op de juiste plaats) hebben wij ons kunnen specialiseren in een heel aparte tak van sport: onderzoek aan antieke bronzen voorwerpen, in het bijzonder bronzen uit de Chinese oudheid, zoals onlangs te zien waren op de tentoonstellingen in Groningen en Assen. De oude Chinezen hebben enorme hoeveelheden bronzen voorwerpen geproduceerd gedurende meer dan 1500 jaren. Het metaal werd niet gerecycleerd, maar in graven van de uitgebreide adel en notabele families bijgezet. Nu de Chinese economie hard groeit gaat het hele land op de schop. Daardoor worden regelmatig nieuwe grafcomplexen gevonden en vaak dreigen die ook weer snel te verdwijnen onder bijvoorbeeld beton of grote stuwmeren. Een groot deel van de vondsten belandt in particuliere handen. Verzamelaars in de rest van de wereld, en tegenwoordig ook in China zelf, betalen zeer hoge bedragen voor dit soort objecten.

Zoals gebruikelijk leidt dat weer tot een stroom van namaak, kopieën en soms zeer geraffineerde vervalsingen. Daar wordt het

dan de moeite waard om te investeren in dure analysemethoden waarmee de kwaliteit, de echtheid en soms indirect ook de ouderdom van antieke bronzen kan worden bepaald. U begrijpt het al: onze onovertroffen elektronenmicrosonde is het aangewezen apparaat, vaak in combinatie met andere methoden.

De vraag is altijd: is het echt, oftewel: hoe oud is dit voorwerp. Nu is de ouderdom van een metalen voorwerp niet makkelijk te bepalen, maar metaal corrodeert. Zeker na eeuwen verblijf onder de grond zijn doorgaans zeer herkenbare vormen van corrosie aanwezig. Ook konden metalen en legeringen van metalen nog niet zo zuiver en met zo'n grote reproduceerbaarheid worden geproduceerd als tegenwoordig. Zo bevat het antieke Chinese brons vrijwel altijd wat ijzer en sporen van arseen, antimoon, zilver en andere metalen, al naar gelang de ertsen die voor de winning van koper en tin werden gebruikt.

Voor ons onderzoek nemen we bij voorkeur een monster haaks op het oppervlak van een bronzen voorwerp, zodat een doorsnede wordt verkregen van metaal plus aangehechte corrosieproducten en indien nog aanwezig ook resten van de gietvorm. Een stukje met een oppervlak van ca. 10 mm² voldoet meestal wel. Dat wordt in kunsthars ingebed, aangeslepen en gepolijst zodat met een polarisatiemicroscoop met gereflecteerd licht de textuur van het monster kan worden bestudeerd. Tevens wordt het opgedampt met een laagje grafiet van ca. 25 nanometer dun om de elektrische stroom van de elektronenbundel van de elektronenmicrosonde te kunnen geleiden. Met dit instrument kan dan de chemische samenstelling van alle bestanddelen worden geanalyseerd.

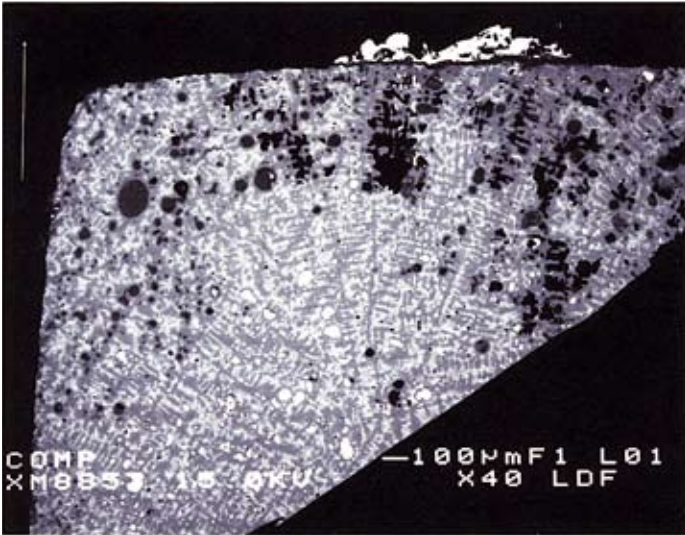
Oud Chinees brons

Enige tijd geleden werd ons een uit China afkomstig voorwerp aangeboden dat ongeveer 2000 tot 2500 jaar oud zou moeten zijn: een zogenaamde Fu (afb. 3). Dit is een rechthoekige doos van brons van ca. 30 x 20 cm, bestaande uit twee vrijwel identieke helften, waarin destijds voedsel werd bewaard. Het oppervlak was grotendeels bedekt met groene, blauwe en grijze korsten die doorgaans in samenstelling overeenkomen met malachiet, azuriet en cerussiet. Overigens zijn deze corrosieproducten, hoewel chemisch ermee identiek, geen mineralen. Net als de



Afb. 3. De bronzen Fu.

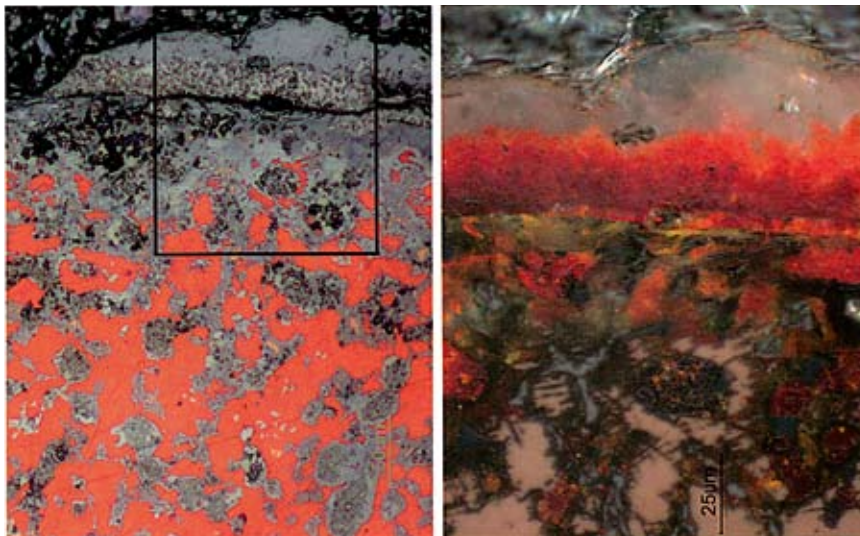
zogenaamde 'slakkenmineralen' zijn ze het product van menselijk handelen en voldoen dus niet aan de definitie van een mineraal. Er werd een driehoekje uit het onderste deel gezaagd (zichtbaar in de ovale uitsparing midden onder op de foto; dit is later weer gerestaureerd) en geprepareerd. De zwart/wit foto laat het teruggekaatste elektronenbeeld zien (afb. 4). Het contrast ontstaat



Afb. 4. Teruggekaast elektronenbeeld van een monster van de Fu.

doordat zware elementen meer elektronen terugkaatsen dan lichtere. De zwarte gaten zijn voornamelijk gietgallen en in het metaaloppervlak indringende corrosieproducten. De donkergrijze fase is het eerst gestolde brons met ca. 5–15% tin, de lichtgrijze fase is de z.g. eutectische fase die bij het bereiken van een bepaald tingehalte (ca. 25%) in de restsmelt kristalliseert en het metaal vast doet worden en tenslotte zijn er de witte bolletjes van vrijwel puur lood die de meeste elektronen terugkaatsen. Het lood werd en wordt nog steeds wel toegevoegd om de vloeibaarheid van de smelt te verbeteren, zodat de gietvorm beter werd gevuld. De witte klodder op het oppervlak kaatst voornamelijk veel elektronen terug omdat de grafietlaag ditmaal slecht hechtte op de corrosieproducten. De bronsfasen bleken de voor oud Chinees brons normale sporenelementen te bevatten.

De beide kleurenfoto's zijn gemaakt met behulp van optische microscopie. Afb. 5a toont de legering met er bovenop een korst van corrosieproducten. De niet aangetaste onderzijde vertoont de donker- en lichtgrijze fasen van afb. 4 nu in oranje-rood en in grijs-tinten; de looddruppeltjes zijn eveneens grijs. Aan de bovenkant is als een dunne zwarte lijn de grens tussen het aangetaste metaal en de erop liggende corrosieproducten zichtbaar. Deze zijn duidelijk gelaagd, wat een aanwijzing is voor langzame vorming onder min of meer constante condities. Afb. 5b is een vergroting van dit grensvlak waarbij de rode inwendige reflecties zichtbaar zijn gemaakt van het transparante rode koperoxide (Cu_2O , overeenkomstig met cupriet). Zeer duidelijk is de aanwezigheid van deze laag direct op het metaaloppervlak en ook infil-



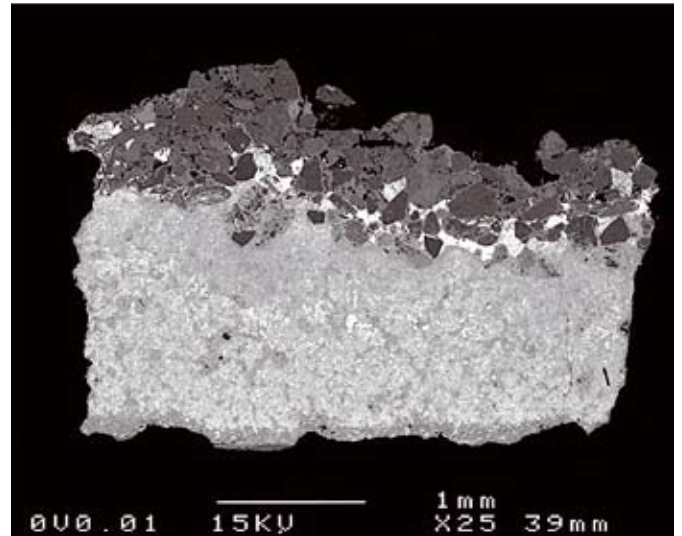
Afb. 5a. (links) Opvallend-licht foto van met grafiet opgedampt brons van de Fu. 5b. (rechts) Rode inwendige reflecties van koperoxide. Detail van afb. 5a.

trierend in het metaal. De grijze laag erboven blijkt te bestaan uit voornamelijk kopercarbonaat, vermengd met wat loodcarbonaat en sporen van tinoxide.

Een zo duidelijke laagsgewijze opbouw toont aan dat dit voorwerp niet via een kunstmatig verouderingsproces werd gemaakt of behandeld en dus voldoet "aan wat verwacht kan worden van een voorwerp van de Westelijke Han periode, na te zijn begraven gedurende meer dan 2 millennia". De ouderdom is dus niet bepaald maar kan overeenkomen met de periode waarin dit soort voorwerpen in deze stijl werden gegoten.

Bronzen paard

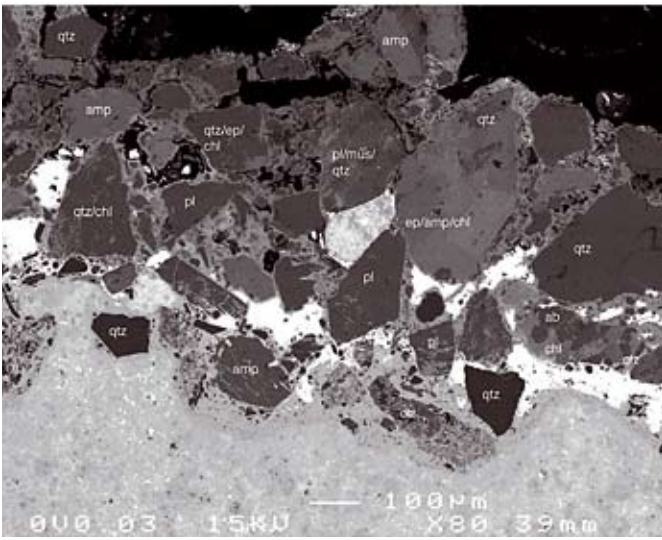
Een tweede voorbeeld laat zien dat er af en toe ook wel echt mineralogie aan te pas komt. Voor gelijksoortig onderzoek werd een bronzen paard aangeboden dat uit negen afzonderlijk gegoten onderdelen bestaat. Het meest opvallende is de dikte van het materiaal: de gemiddelde dikte van het brons is niet meer dan ca.



Afb. 6. Teruggekaast elektronenbeeld van een monster van het paard. Binnenkant is boven; buitenkant is onder.

2 mm en dat voor een object van meer dan 1 m hoog. Zo'n geringe wanddikte stelt hoge eisen aan de bronsgieter. De ruimte tussen binnen- en buitenmal moet zeer regelmatig zijn en om de vorm geheel te kunnen vullen dient het gesmolten metaal lang genoeg vloeibaar te blijven. Hiertoe werd doorgaans de gietvorm heet gestookt tot die geheel gevuld was. Afb. 6 toont de doorsnede van het gepolijste monster met aan de bovenzijde een laag donkere mineraalkorrels. Deze zijn geïmpregneerd met

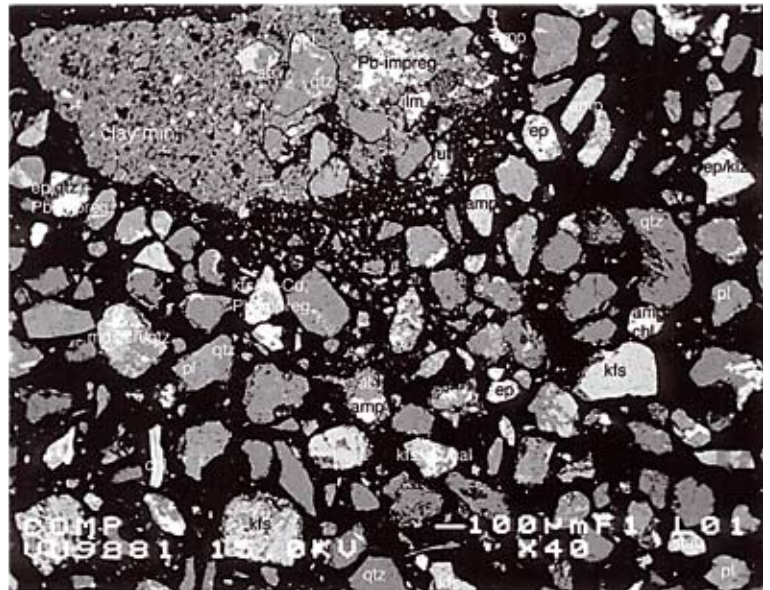
brons en kunnen dus niets anders zijn dan de buitenrand van de binnenmal: gietzand. De hoekige vorm van de korrels en de aanwezigheid van gesinterde kleimineralen ertussen bevestigen deze veronderstelling (afb. 7). In deze korst werden ook de gebruikelijke corrosieproducten gevonden: op het grensvlak van het metaal rood reflecterend koperoxide, daarboven loodcarbonaat (wit op afb. 7) en tussen de zandkorrels groen kopercarbonaat. Aan de onderzijde van het monster, het voormalige door schrapen glad afgewerkte oppervlak van het beeld, is een iets donkerder laag van aangetast metaal te zien met op een enkele plek nog een donkergrijze rest kopercarbonaat. Bedenk dat genoemde grijs-tinten geen echte kleuren zijn maar alleen iets zeggen over



Afb. 7. Identiteit van en vorm van mineraalkorrels en gesteentebrokkjes in het gietzand.

de mengverhouding van lichte en zware elementen. Opvallend is de geringe hoeveelheid gedegen metaal in dit monster: het 'brons' bestaat hier voor meer dan 50% uit koperoxide. Een mogelijke oorzaak is het smelten en gieten van brons zonder beschermende slak. Gesmolten brons kan wel 20% zuurstof opnemen dat bij stolling als fijn verdeeld koperoxide achterblijft. Een nog waarschijnlijker oorzaak is het verhitten van de poreuze gietvorm. Hierdoor kwam het gesmolten metaal langere tijd met zuurstof in aanraking. In tegenstelling tot bestaande ideeën over de opvallende broosheid van dun antiek brons door veroudering, blijkt de verklaring te liggen in het hoge koperoxidegehalte ten gevolge van de gebruikte giettechniek. Het gaat nog verder. De benen van het paard bleken nog geheel gevuld met 'aarde': volgens de verkoper resten van

Afb. 8. Gesinterd aggregaatje in gietzand, met identieke korrelvorm, deeltjesgrootte en mineralogische samenstelling als de korst van afb. 7.



vervolg op pagina XX.

Literatuur

Elseviers Gids voor edel- en sierstenen, W. Schumann, 2003
Geïllustreerde gids voor edelstenen en mineralen (goede foto's), uitg. Atrium, 2005?

Vakcursus Edelsteenkunde, NGvE
Tables of gemstone identification, Dedeysne, 2007
Synthetic diamonds, GIA, 2005
Bildatlas der Einschlüsse in Edelsteinen (over insluitels), Gübelin, ABC Verlag, Zürich 1986
Guide to affordable gemmology, Hanneman, 2001
Tijdschriften: Gems&Gemmology; GIA.



Afb. 5. Zonnesteen: hematietschilfertjes in alkaliveldspaat. Links: cabochon van natuurlijk materiaal. Rechts: imitaties van glas.



Afb. 6. Zwarte opaal (hier begrand in suiker, als tripletten van 6,2 ct.) is wel heel aantrekkelijk om te imiteren!