

VERWERING VAN VUURSTEEN

Bij het kapot slaan van vuurstenen valt het op, dat oude verweerde breukvlakken sterk in kleur kunnen verschillen met die van de inwendige vuursteen. Meestal zijn de breukvlakken donkerder, maar soms ook lichter. Uit het onderstaande onderzoek is gebleken, dat verse breukvlakken van sommige typen vuursteen sneller kunnen verweren dan zou worden verwacht.

Inleiding

Om meer inzicht te verkrijgen in deze verweringsverschijnselen zijn van diverse typen vuursteen, afkomstig uit verschillende gebieden, slijpplaatjes gemaakt en microscopisch onderzocht. Tevens zijn een aantal buitenste verweringslagen van vuursteen kwalitatief chemisch onderzocht en gloeiverliezen bepaald.

Herkomst en ouderdom

De vuurstenen gebruikt ten behoeve van het onderzoek zijn verschillend van aard en zijn op de volgende locaties gevonden:

- Strand van Texel: deze zwerfvuurstenen zijn van noordelijke herkomst en zijn tijdens de voorlaatste ijstijd, het Saalien, door het landijs aangevoerd
- Zand- en grindgroeve in Wissel (Duitsland): deze zwerfvuurstenen zijn van noordelijke en zuidelijke herkomst en zijn aangevoerd door zowel het landijs als door de Rijn
- Kalksteengroeve in Eben Emaël (België): het betreft hier een handgekapte rechthoekige vuursteen met een afmeting van $\pm 20 \times 16 \times 10$ cm. Dergelijke stenen werden tot voor kort gebruikt als bekleding in gloeiovens ten behoeve van het gloeien van zilverzand.

- Denemarken (Mors): het betreft hier een artefact van vuursteen, een zogenaamde kling, die stamt uit de Midden-Steentijd: 9000 tot 5000 jaar v. Chr.

Vervaardiging slijpplaatjes

Van een vuursteen wordt met behulp van een diamantzaag een dun plakje gezaagd dwars door een oud breukvlak met een oppervlakte van ± 1 à 2 cm^2 en een dikte van ± 2 mm.

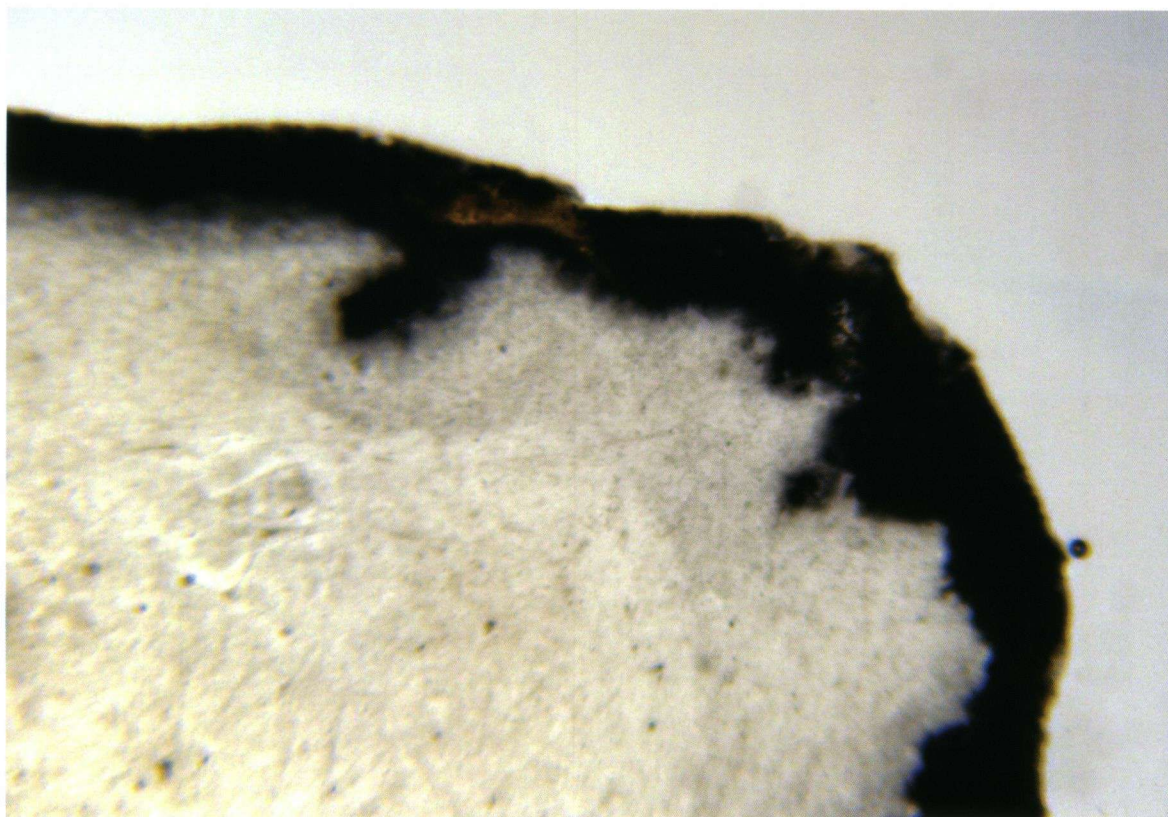
Dit plakje wordt aan één zijde vlak geslepen op een glazen plaat met een mengsel van carborundum 320 en wat water. Belangrijk hierbij is dat de bramen, die in de verweerde randzone door het zagen ontstaan zijn, volkomen weggeslepen worden.

Om de overgang in de randzone zo scherp mogelijk te maken moet vervolgens met carborundum 500 en carborundum 1000 geslepen worden. Hierna wordt het plakje op een vel waterproof carborundum schuurpapier 1200 nageslepen. Met deze laatste handeling wordt

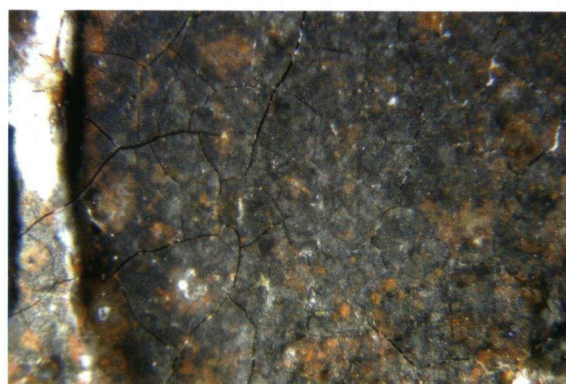
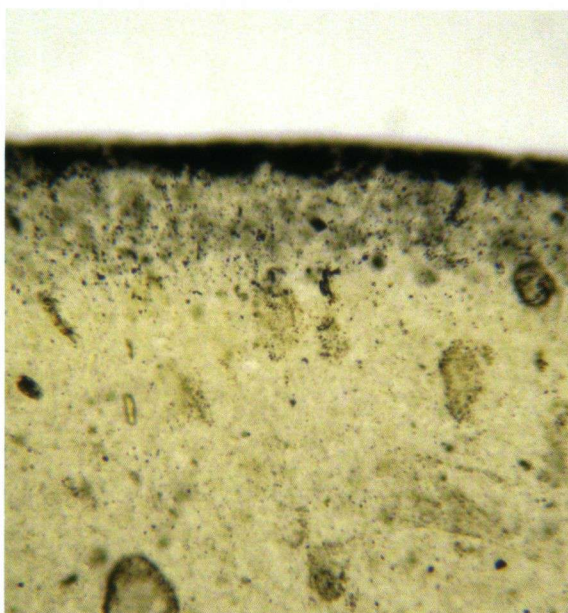


Afbeelding 1.
Zwarte zwerfvuursteen
afkomstig van het
strand van Texel.
1 schd. = 1 mm.

Afbeelding 2.
Slijpplaatje van de op afbeelding 1 getoonde vuursteen. De donkere verweringslaag in de randzone varieert in dikte van ± 50 micron tot ± 150 micron. Hierachter bevindt zich een veel minder donkere verweringslaag. Micro-opname met doorvallend licht.



Afbeelding 3.
Slijpplaatje van vuursteen afkomstig van Texel. De donkere verweringslaag heeft een dikte van ± 50 micron. Micro-opname met doorvallend licht.



Afbeelding 4.
Oppervlaktestructuur van een gebrande vuursteen afkomstig uit Texel met talloze scheurtjes. De kleur is door het branden veranderd van zwart naar donker bruin doorspekt met roestkleurige vlekken. Micro-opname met reflecterend licht ± 40 x.

een bijna gepolijst effect bereikt. Het plakje wordt vervolgens goed gespoeld en gedroogd en met de geslepen kant vastgekit op een microscoopobjectglasje met behulp van Canadabalsem.

De Canadabalsem moet hiervoor voorzichtig worden opgewarmd om het aanwezige oplosmiddel te verdrijven. Na uitharden van de Canadabalsem kan de andere zijde op dezelfde wijze geslepen worden tot een dikte waarbij de verweringslaag onder de microscoop het best zichtbaar is. De dikte van het slijpplaatje kan variëren van $\pm 0,15$ mm tot $\pm 0,03$ mm.

Onderzoeksresultaten

Zwerfvuurstenen afkomstig van het strand van Texel: de meeste oude breukvlakken van deze stenen zijn erg donker, tot bijna zwart verweerd (Afb. 1). In slijpplaatjes is te zien dat deze verweringslaag sterk verschilt in

diepte, vorm en opbouw. De dikte van de verweringslaag in een zelfde breukvlak kan variëren van ± 50 micron tot ± 150 micron. Soms zijn ze opgebouwd uit meerdere lagen waarvan de buitenste laag verreweg het donkerste is (Afb. 2).

In een andere steen is goed te zien, dat de verwerking niet bestaat uit een afzettingsslaag, maar dat het oppervlak van de vuursteen is doordrongen met een donkere substantie die langzaam uitwaaiert naar beneden toe (Afb. 3).

Van een aantal Texelse vuurstenen is het gloeiverlies bepaald. De stenen zijn hiertoe verpulverd tot een fractie $< 1,0$ mm, gedroogd bij 150°C en vervolgens 1 uur gegloeid bij 1000°C . Het gemiddelde gloeiverlies ervan bedraagt 1,2%, toe te schrijven aan de aanwezigheid van water, kalksteen en organische bestanddelen in de vuurstenen.



Afbeelding 5.
Zwerfvuursteen
afkomstig uit de zand-
en grindgroeve te Wissel
(Dld.) De verweringslaag
is minder donker dan
de vuurstenen uit Texel.
1 schd. = 1 mm.

Samenstelling buitenste verweringslaag

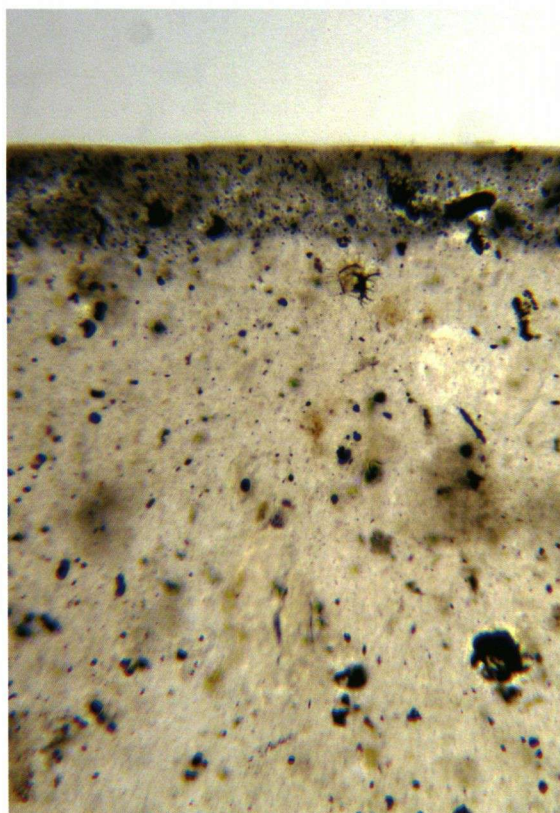
Om de buitenste verweringslaag van een vuursteen op klassieke chemische wijze te kunnen onderzoeken, moet deze eerst geïsoleerd worden van de steen. Door experimenteren is ontdekt dat dit het beste kan door vuursteen te gloeien in een gloeioven bij een temperatuur van ca. 1000°C. Er ontstaan hierdoor talloze scheurtjes in het oppervlak waardoor het relatief gemakkelijk wordt deze af te steken met een hardstalen kraspen (Afb. 4). De kleur van de verweringslaag is door het gloeien veranderd van zwart naar donker bruin, doorspekt met roestkleurige vlekken (Afb. 4).

Uit deze geïsoleerde laag moet voor verdere analyse het kiezelzuur (SiO_2) chemisch verwijderd worden. Hiertoe wordt wat van dit materiaal in een platina schaalte gebracht waaraan fluorwaterstofzuur 40% is toegevoegd met enkele druppels geconcentreerd zwavelzuur.*)

Na droogdamping en afroking verdwijnt het SiO_2 en kan de overgebleven substantie opgelost worden in zoutzuur voor verder onderzoek. Uit kwalitatief chemische analyse blijkt nu dat de verweringslaag voornamelijk uit een ijzerverbinding bestaat.

Zwerfvuurstenen afkomstig uit de zand- en grindgroeve in Wissel (Duitsland): in tegenstelling tot de vuurstenen van Texel bevatten deze over het algemeen een aanzienlijk minder donkere verweringslaag. Dit komt ook tot uiting in de slijpplaatjes die hiervan gemaakt zijn (Afb. 5 en 6). Op dezelfde wijze zoals bij de stenen van Texel is ook hier aangetoond dat de donkere verweringslaag veel ijzer bevat. Onder de polarisatiemicroscoop is eveneens te zien dat de vuursteen niet bedekt is met een afzettinglaag, maar doordrongen is met deze ijzerverbinding tot een diepte van ± 50 micron.

Het gemiddelde gloeiverlies, bepaald van een aantal vuurstenen uit Wissel, bedraagt 1,1%. Ook dit is waarschijnlijk toe te schrijven aan de aanwezigheid van water, kalksteen en organische bestanddelen in de vuurstenen.



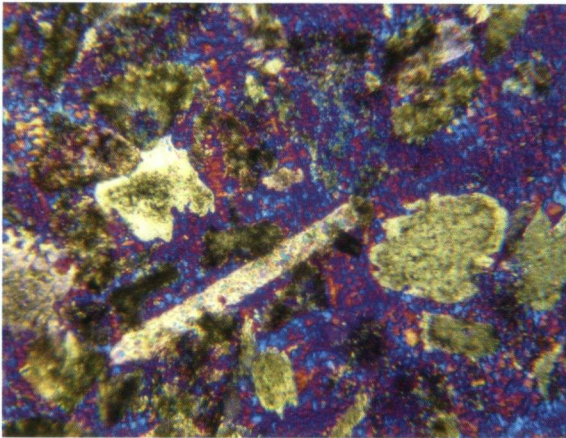
Afbeelding 6.
Slijpplaatje vuursteen afkomstig uit Wissel. De dikte van de verweringslaag is ± 50 micron. Opname met doorval-
lend licht.

*) Het hierboven beschreven onderzoek is uitgevoerd op het laboratorium van O-1 in Leerdam. Werken met fluorwaterstofzuur kan alleen in een zuurkast waarbij gebruik moet worden gemaakt van beschermende middelen.

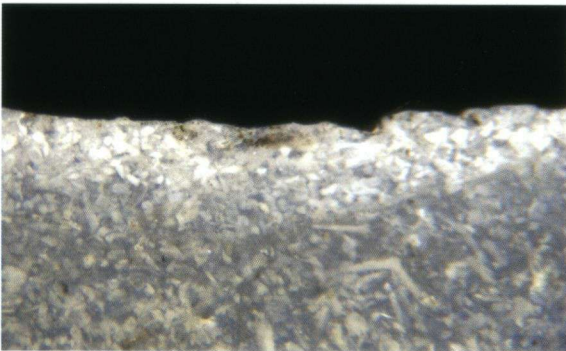
Afbeelding 7.
Vuursteen met afgeslagen scherf afkomstig uit Eben Emaël (Be). De verweringslaag is beduidend lichter van kleur dan de binnenzijde van de steen. Diameter afgeslagen scherf is ± 7 cm.



Afbeelding 8.
Slijpplaatje van de vuursteen afkomstig uit Eben Emaël (Be) met hierin talrijke kalksteenfragmenten. Micro-opname met gepolariseerd licht ± 100 x.



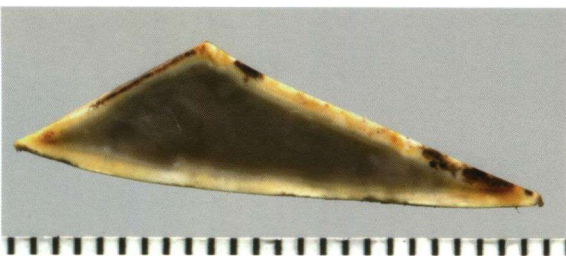
Afbeelding 9.
Slijpplaatje van verweerde vuursteen afkomstig uit Eben Emaël. De dikte van de verweringslaag is ± 1 mm. Micro-opname met reflecterend licht.



Afbeelding 10.
Artefact van vuursteen, een zogenaamde. kling afkomstig uit Denemarken (Mors) Midden-Steentijd: 9000 tot 5000 v. Chr. 1 schd. = 1 mm.



Afbeelding 11.
Dwarsdoorsnede van de verweerde kling waarvan de buitenzijde een stuk lichter is dan de binnenzijde. Sommige plaatsen in de randzone bevatten bruinkleurige ijzerverbindingen. 1 schd. = 1 mm.

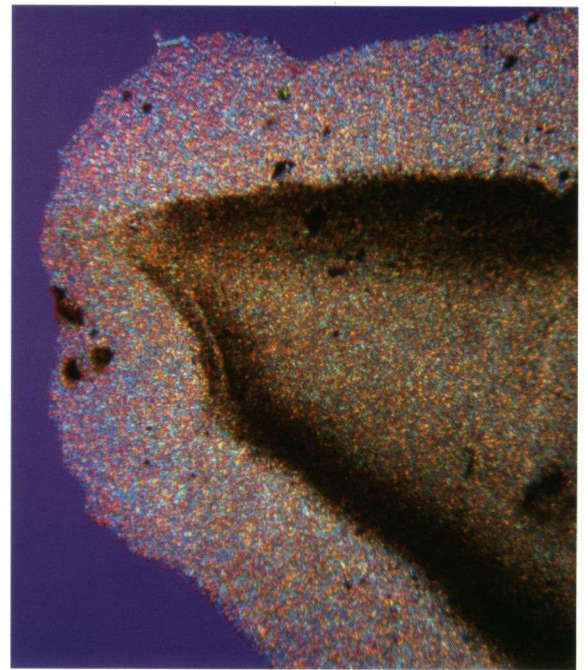


Vuursteen afkomstig uit de kalksteengroeve van Eben Emaël in België: de onderzochte vuursteen is 20 jaar geleden in de groeve door steenhouwers met de hand gekapt en heeft sinds die tijd in mijn tuin gelegen daarbij blootgesteld aan weer en wind. Opvallend is dat gedurende deze relatief korte tijd het buitenoppervlak ervan een stuk lichter van kleur is geworden. Dit wordt goed zichtbaar als we een scherf van de steen slaan (Afb. 7).

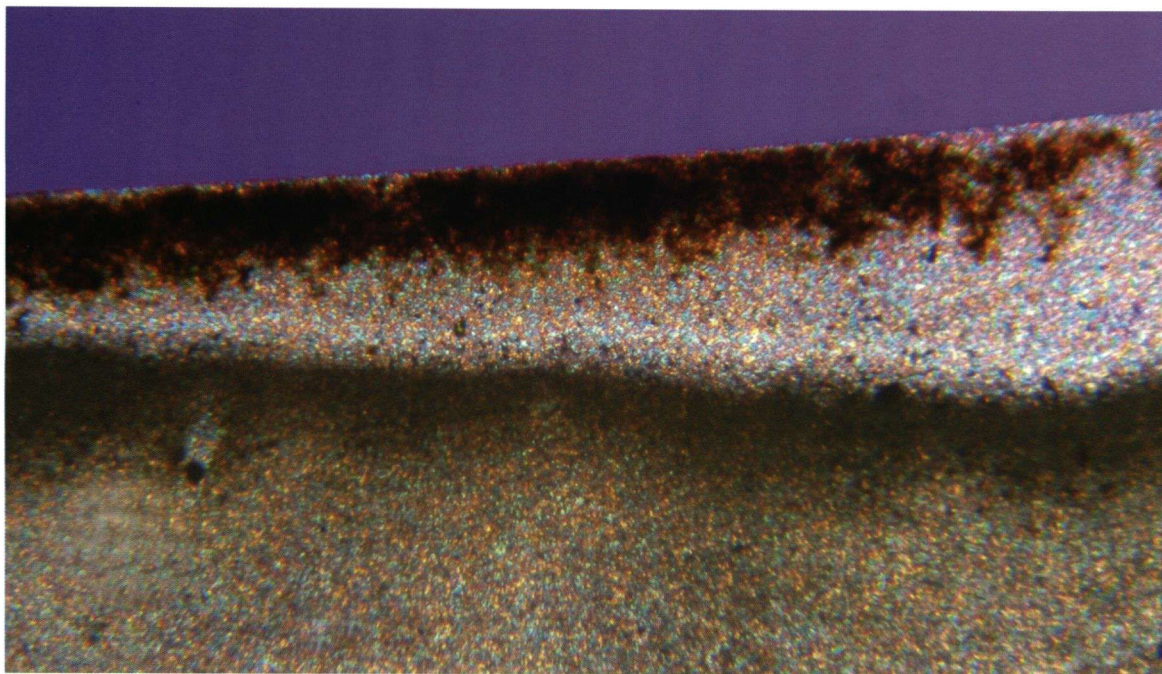
De vuursteen bruist zelfs licht op in verdund zoutzuur en heeft een hoog gloeiverlies van 5,5%. In een slijpplaatje van deze steen wordt, met gepolariseerd licht, zichtbaar dat veel kalksteen is ingesloten (Afb. 8). Als het gloeiverlies omgerekend wordt naar kalksteen, komt dit overeen met minimaal 10% kalksteen. De verkleuring van de buitenste laag van deze vuursteen is dan waarschijnlijk ook toe te schrijven aan de verwerking van de hierin aanwezige kalksteen (Afb. 9).

Artefact van vuursteen (kling): de kling bevat, in tegenstelling tot de zwerfvuurstenen van Texel en Wissel, een licht gekleurde verweringslaag (Afb. 10). Een dwarsdoorsnede hiervan laat zien dat de inwendige vuursteen een stuk donkerder is met een hoge vertroebelingsgraad (Afb. 11).

Een slijpplaatje gemaakt van dezelfde dwarsdoorsnede vertoont onder de polarisatiemicroscop een opmerkelijk verschijnsel: namelijk dat de stof, die de vertroebeling veroorzaakt, van buiten naar binnen toe is gemigreerd en zich op een diepte van ongeveer 5 mm heeft opgehoopt in de vuursteen (Afb. 12). Het is moeilijk een verklaring te vinden welk mechanisme hiervoor verantwoordelijk is, maar mogelijk heeft water hierbij een rol gespeeld.



Afbeelding 12.
Slijpplaatje van de dwarsdoorsnede kling. De stof, die de vertroebeling veroorzaakt, is van buiten naar binnen toe gemigreerd en heeft zich op een diepte van ongeveer 5 mm opgehoopt in de vuursteen. Micro-opname met gepolariseerd licht en x-nicols.



Afbeelding 13.
In hetzelfde slijpplaatje is op sommige plaatsen in de randzone weer een donkere ijzerverbinding naar binnen gedrongen tot een diepte van 0,15 mm. Micro-opname met gepolariseerd licht en x-nicols.

Omdat het gloeiverlies van de kling 1,1% bedraagt en dus ongeveer hetzelfde is als van de vuurstenen uit Texel en Wissel, is de vertroebeling niet direct toe te schrijven aan een relatief grote hoeveelheid kalksteen in de kling, maar aan een andere, nog onbekende, stof.

Verder zien we in hetzelfde slijpplaatje dat, op sommige plaatsen in de randzone, donkere ijzerverbindingen naar binnen gedrongen zijn tot een diepte van 0,15 mm. Een verschijnsel dat we ook kennen van de vuurstenen van Texel en Wissel (Afb. 11 en 13).

Naschrift

Vuurstenen zijn kennelijk door de tand des tijds in staat ijzer op te nemen indien ze langdurig aanwezig zijn geweest in een ijzerrijke omgeving zoals in oerbanken, keileem of ijzerhoudend zand waarbij water mogelijk ook een grote rol speelt.

Ook kunnen bepaalde stoffen in vuursteen van buiten naar binnen toe migreren zoals we gezien hebben bij het vuurstenen artefact. Het blijft raadselachtig welke mechanismen bij deze processen een rol spelen.

De onderzoeken hebben aangetoond dat vuurstenen op verschillende wijze kunnen verwerken en er is een tipje van sluier opgelicht over deze vrij onbekende materie.

Bovengenoemde onderzoeksmethoden kunnen in de archeologische wetenschap een rol gaan spelen naar studie verouderingsverschijnselen aan het oppervlak van vuurstenen artefacten. Een nadeel is dat de artefacten hiertoe kapot gezaagd moeten worden, iets waar een archeoloog niet echt op zit te wachten.

DANKWOORD

De onderzoeken zijn uitgevoerd op het laboratorium van O-I in Leerdam.

Graag wilde ik de directie van ons bedrijf bedanken voor het ter beschikking stellen van deze faciliteit. Ook wil ik mijn broer Henny de Kruijk bedanken voor zijn bijdrage over diffusie-eigenschappen van metaal.

Diffusie

Diffusie is een proces ten gevolge van de willekeurige beweging van deeltjes in een stof en het gevolg van de kinetische energie die deze deeltjes bezitten. De hoeveelheid van beweging hangt af van temperatuur, de grootte van de deeltjes en de hoeveelheid wrijving die een deeltje ontmoet. In een kristalrooster (van een vaste stof) zijn de bewegingsmogelijkheden in het algemeen beperkt.

Voorbeelden van het diffusieverschijnsel bij metalen zijn:

- In een aluminium-koperlegering waarop, ten behoeve van de corrosiebestendigheid, een laagje zuiver aluminium (een zogenaamde cladlaag) is aangebracht zullen de kopermoleculen vanuit het kristalrooster van het matrixmateriaal naar en in de cladlaag bewegen. Hierdoor ontstaat een degradatie van de cladlaag als het gaat om corrosiewerendheid. Het is hierbij van belang om de cladlaag voldoende dik te maken.
- De diffusie-eigenschap wordt gebruikt bij het lasproces diffusielassen. Dit wordt zo genoemd, omdat door toenemende temperatuur de moleculen naar open plaatsen gaan (diffunderen) en zo de holten en poriën opvullen. Dit gebeurt voornamelijk op het grensvlak. Bij deze methode kunnen ook verschillende soorten materiaal met elkaar verbonden worden. De te lassen delen moeten na een mechanische voorbewerking zeer schoon gemaakt en onder druk in een inerte of vacuümomgeving tegen elkaar gehouden worden.
- Ook bij het verbindingsproces diffusie-solderen wordt gebruik gemaakt van de beweging van moleculen. Dit geschiedt dan vanuit het toegevoegde soldeer materiaal maar ook vanuit de te verbinden materialen. Er ontstaat op deze wijze een zeer hechte verbinding van twee metalen en zelfs van een metaal met sommige keramisch materialen.