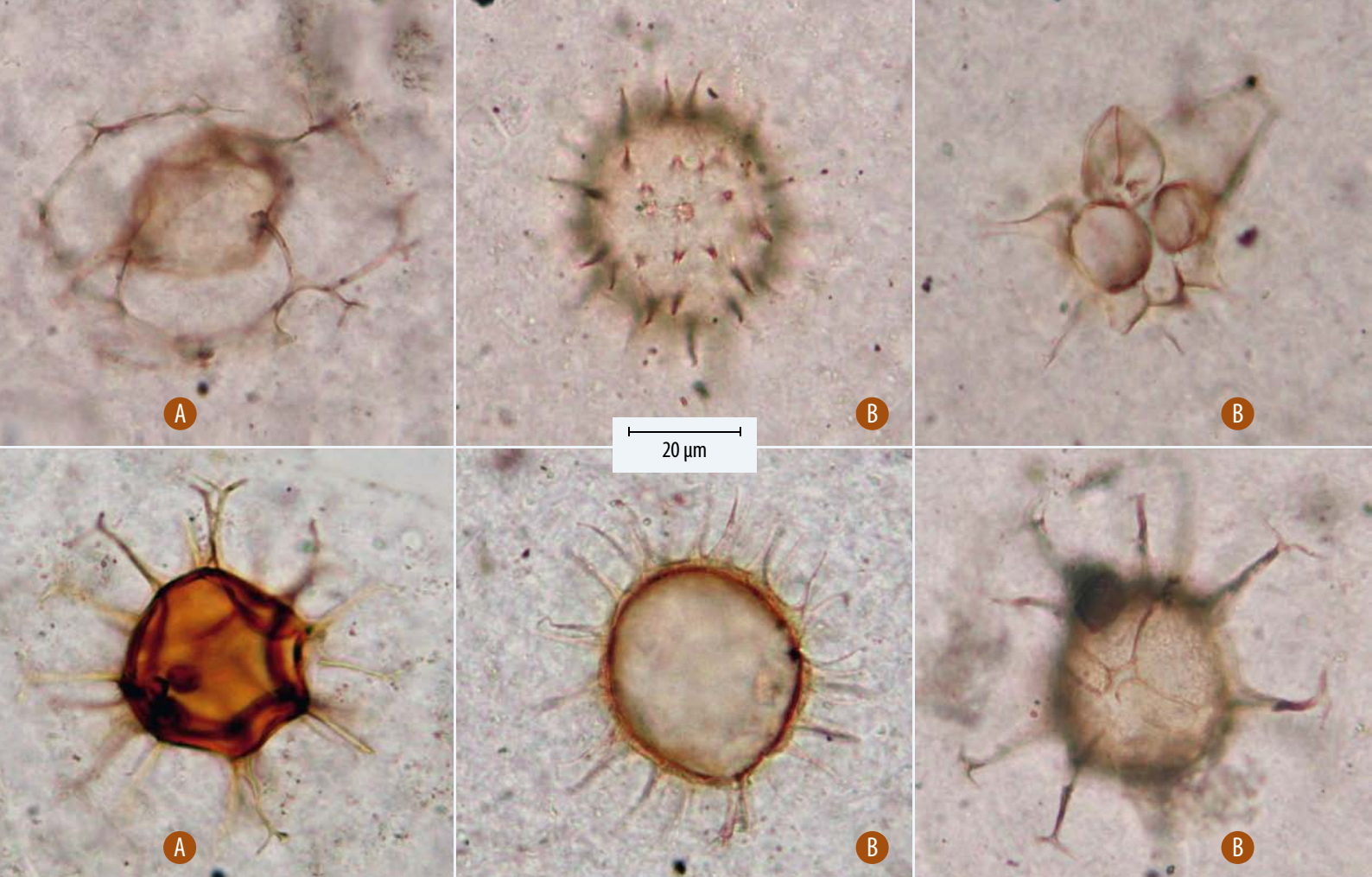




Nieuwe inzichten in *Plattenflint* en rode Helgoland-vuursteen

HANS DE KRUIJK
HOFFMANSTRAAT 14
4143 BE LEERDAM
HANSDEKRUIJK@HOTMAIL.COM

JAN TIMMNER
KASTEELLAAN 109
7325 RN APELDOORN
J.TIMMNER@UPCMAIL.NL

Het Duitse Waddeneiland Helgoland, dat er overigens helemaal niet uit ziet als een “normaal” Waddeneiland, maar meer als een rots in zee, werd door Jaap Beuker in zijn artikel in deze Special van Grondboor & Hamer het “schateiland van de prehistorie” genoemd. Herkenning van werktuigen gemaakt van Plattenflint, afkomstig van Helgoland, berustte tot voor kort uitsluitend macroscopische kenmerken. De vraag die Jaap Beuker zich dan ook stelde was: Hoe kunnen artefacten, gevonden in Nederland, met behulp van moderne *high tech* methoden worden onderzocht om het bewijs ‘sluitend’ te maken?” Onderstaande bijdrage geeft antwoord op deze vraag.

Dit artikel werd eerder (in het Engels) gepubliceerd in *Siedlungs- und Küstenforschung im Südlichen Nordseegebiet*: Band 37- ISBN-13: 978-3-86757-855-4. De diverse publicaties hierin zijn stand tot stand gekomen naar aanleiding van het *Marschenratkolloquium* 2012. Dit colloquium, met als thema *Flint von Helgoland*, was georganiseerd door het *Niedersächsisches Institut für historische Küstenforschung in Wilhelmshaven* (D).



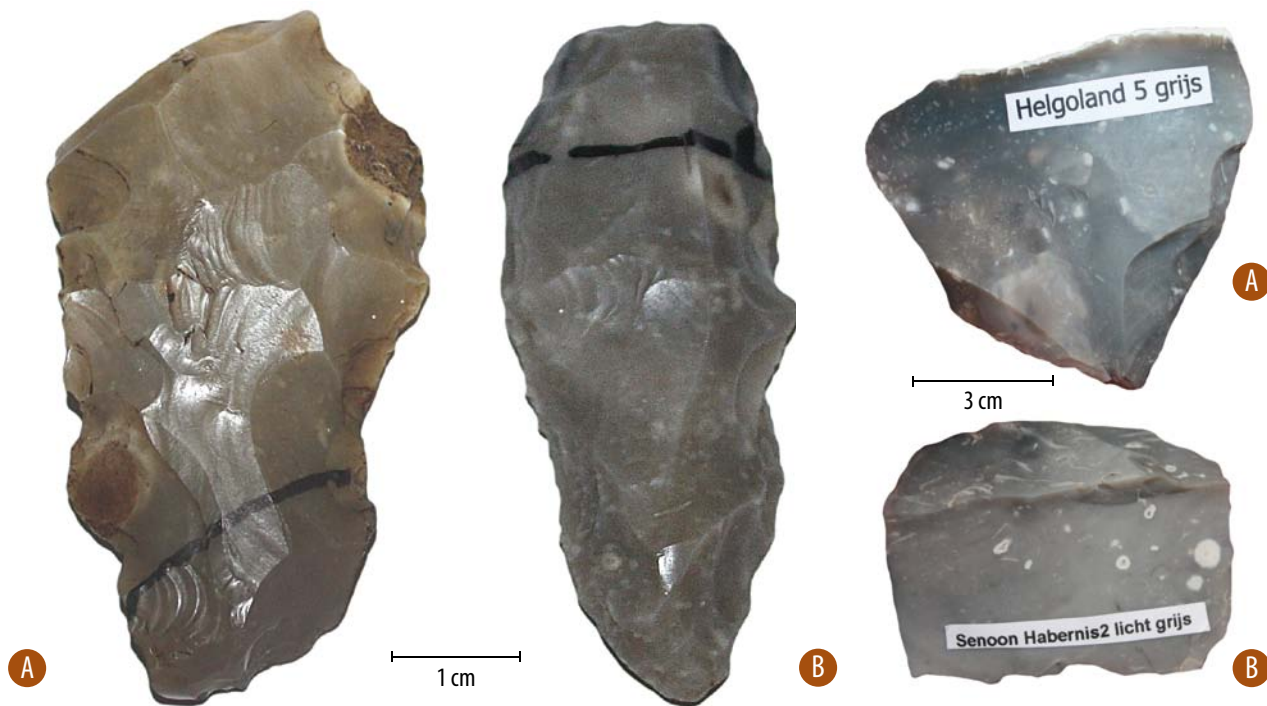
AFBEELDING 1 LINKERPAGINA. | Slijpplaatjes gefotografeerd met doorvallend licht.
A: voorbeelden van cysten van dinoflagellaten in Plattenflint; B: voorbeelden van cysten in Senoon-vuursteen. Foto's: H. de Kruijk.

Inleiding

Bij archeologisch onderzoek worden doorgaans alleen niet-destructieve technieken gebruikt om verschillende typen vuursteenartefacten te onderscheiden. Zulke technieken zijn vooral gebaseerd op visuele inspectie van de vuursteen om macroscopische kenmerken, zoals kleur, aanwezigheid van fossielen, verkleuringen, helderheid, opaakheid en bandering vast te kunnen stellen. Dit soort waarnemingen wordt echter vaak gehinderd door de aanwezigheid van witte, bruine of zwarte patina op het oppervlak van de vuursteen die deze kenmerken ernstig kunnen verdoezelen.

Niettemin kan de herkomst van diverse typen vuursteen op basis van hun macroscopische kenmerken vaak met grote precisie worden vastgesteld. Voorbeelden daarvan zijn de rode Helgoland-vuursteen en de vuursteen van Grand Pressigny. Rode Helgoland-vuursteen is uniek en komt nergens anders in Europa voor (Beuker, 1994, 2013). Hetzelfde geldt voor de vuursteen van Grand Pressigny, die kan worden herkend door zijn honing-gele kleur en de aanwezigheid van talrijke micromineralen aan het oppervlak en op doorsneden.

Vele typen vuursteen vertonen echter nauwelijks of geen opvallende herkennings-eigenschappen. In die gevallen is het nodig om “dieper” in de vuursteen te kijken. Dat kan door het maken van slijpplaatjes en door analytisch onderzoek met “Scanning Elektronen Microscopie” in combinatie met “Energie Dispersieve Röntgen Detectie” (SEM/EDX). Wij gebruikten deze technieken bij de analyse van Plattenflint van Helgoland (ook bekend als Helgoland-5-vuursteen; Schmid & Spaeth, 1979) (Afb. 3A) en van Senoon-vuursteen uit Scandinavië (Afb. 3B). Plattenflint en Senoon-vuursteen zijn typen die er soms hetzelfde uit kunnen zien. We onderzochten ook twee artefacten die in Drenthe werden gevonden: een fragment van een “sikkel” (Afb. 2A) en een “vuurstrijker” gemaakt van een stukje van een sikkel (Afb. 2B). De vraag daarbij was of de herkomst van deze artefacten met grotere zekerheid vastgesteld zou kunnen worden m.b.t. van deze nieuwe analysemethoden.



AFBEELDING 2. | De artefacten die in dit onderzoek werden gebruikt:
A. een fragment van een sikkel, B. een vuurstrijker, gemaakt van een stukje van een sikkel. Beide artefacten werden gevonden in Drenthe.

Onderzoek aan artefacten van Plattenflint en Senoon-vuursteen door middel van slijpplaatjes

Voor het maken van slijpplaatjes werden kleine stukjes van de betreffende artefacten verwijderd. De restanten van die stukjes werden gebruikt voor de SEM/EDX-analyses. Ook van kleine stukjes van onbewerkte Plattenflint en Senoon-vuursteen werden slijpplaatjes gemaakt.

De volgende vuursteenkenmerken zijn van belang bij het beoordelen van de slijpplaatjes:

- Aanwezigheid van foraminiferen, bryozoën en sponsnaalden;
- Aanwezigheid van “cysten” van dinoflagellaten;
- Oppervlaktetmorfologie;
- Opvullingen met agaat;
- Achtergebleven kalksteenfragmenten;
- Rode en zwarte insluitsels.

De slijpplaatjes werden daarom op deze kenmerken onderzocht en de resultaten zijn samengevat in Tabel 1.

Aanwezigheid van foraminiferen, bryozoën en sponsnaalden

Vuursteen kan een grote variatie aan micro-organismen bevatten, waaronder foraminiferen. Dat zijn eencellige



AFBEELDING 3. | Plattenflint (A) en Senoon-vuursteen (B).
Foto's H. de Kruijk.



organismen die algemeen voorkomen in marien plankton. De meeste foraminiferen in vuursteen zijn slecht gefossiliseerd, waardoor alleen hun omtrekken zichtbaar zijn.

Slijpplaatjes van Plattenflint laten zien dat daarin gemiddeld meer foraminiferen aanwezig zijn dan in Senoon-vuursteen. In de Plattenflint liggen de foraminiferen verborgen in de witte vlekjes die in dit type vuursteen veel voorkomen (Afb. 3A & 4A). Plattenflint bevat daarentegen minder bryozoën en sponsnaalden dan Senoon-vuursteen (Afb. 4B).

Aanwezigheid van dinoflagellaten

Vuursteen bevat ook een grote verscheidenheid aan dinoflagellaten, eveneens behorend tot het mariene plankton. Omdat ze zo klein zijn (20-200µm), zijn ze alleen onder het microscoop zichtbaar, vooral als “cysten” (de “doosjes” waarin dinoflagellaten in slechte tijden overleven). In de geologie worden dinoflagellaten vooral bestudeerd vanwege hun biostratigrafische belang. In principe kunnen ze echter ook worden gebruikt voor de analyse van vuursteen. Helaas waren hiervoor in ons onderzoek te weinig slijpplaatjes beschikbaar.

Zowel in de Plattenflint als in de Senoon-vuursteen bleken cysten van dinoflagellaten aanwezig te zijn. Opvallenderwijs vonden we er meer in de Senoon-vuursteen dan in de Plattenflint (Tabel 1).

Oppervlaktestructuren

Oppervlaktestructuren van vuursteen kunnen waargenomen worden bij een speciale belichting van de slijpplaatjes. Dit kan met behulp van donkerveldverlichting waarbij het donkerveldfilter licht verschoven is. Door een combinatie van donkerveldverlichting en doorvallend licht, ontstaat een schaduw-effect dat de structuur van vuursteen goed weergeeft. Senoon-vuursteen heeft op die manier een bobbelige structuur (Afb. 5A), in tegenstelling tot de fijne structuur van Plattenflint (Afb. 5B). De oppervlaktestructuur van het sikkelfragment en de vuurstrijker is ook heel fijn en vertoont veel gelijkenis met die van de Plattenflint (Afb. 5C). Het is opvallend hoe goed fossielen in de vuursteen zichtbaar kunnen worden gemaakt met dit soort belichting. De oppervlaktestructuur zegt niets over de afmetingen van de microkristallen in de vuursteen,

Vuursteensoort	Plattenflint	Senoon vuursteen	Sikkelfragment	vuurstrijker
Bryozoa	weinig	veel	—*	—*
Foraminiferen	zeer veel	veel	—*	—*
Sponsnaalden	weinig	veel	—*	—*
Dinoflagellaten	weinig	veel	—*	—*
Oppervlaktestructuur	fijn	oneven	fijn	fijn
Rode insluitsels	veel	niet aanwezig	veel	veel
Zwarte insluitsels	aanwezig	aanwezig	aanwezig	aanwezig
Aanwezigheid van kalksteen	niet aanwezig	aanwezig	—*	—*
Agaatnesten	weinig	veel	—*	—*
Aantal slijpplaatjes	7	7	1	1
Aantal vuursteenmonsters	3	3	1	1

*Omdat slechts van 1 artefact 1 slijpplaatje is onderzocht, zijn sommige eigenschappen niet significant en daarom weggelaten. De verklaring “niet aanwezig” is gebaseerd op voldoende monsters en slijpplaatjes.

TABEL 1. | Overzicht van de kenmerken van de diverse typen vuursteen.

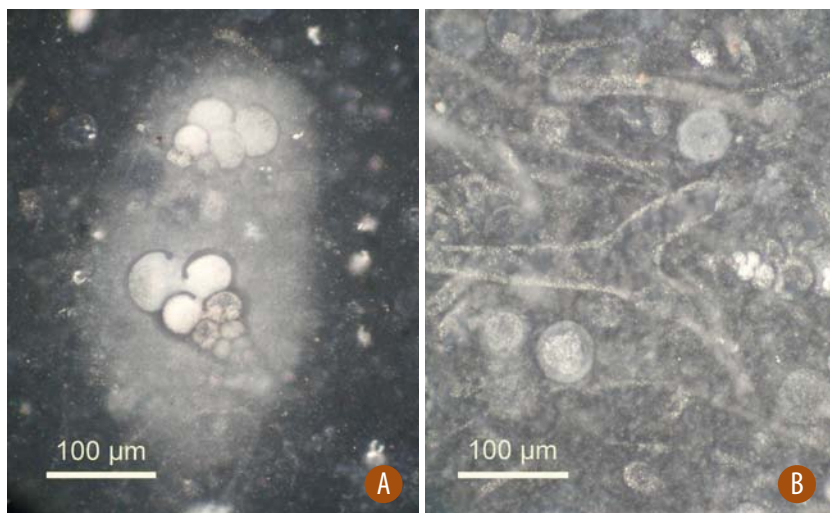
Element /Verbinding	Plattenflint	Sikkelfragment + vuurstrijker	Senoon vuursteen	Eveneens aanwezig in rode Helgoland vuursteen en bontzandsteen*
Pb	5	3	—	+
CuS	5	2	—	+
Sr	1	1	—	+
ZnO	5	1	—	+
La	1	2	—	—
Ce	1	2	—	—
Sn	6	2	—	—
ZrSiO ₄	1	2	—	—
BaSO ₄	34	22	7	+
Fe ₂ O ₃	42	4	2	+
V	1	—	—	+
Mn	1	—	—	—
Bi	1	—	1	—
Zn + S + Cd + Fe	—	—	20	—
FeS	28	—	39	+
CaCO ₃	4	—	12	+
TiO ₂	15	1	4	—
Ni	2	—	—	—
Ca ₃ PO ₄	16	—	22	—
K + Al + Si	3	—	2	—
Aantal spotanalyses	172	42	109	—
Aantal monsters	7	4	5	—

* naar MINERALIENATLAS DEUTSCHLAND

TABEL 2. | Samenvatting van de elementen die werden gevonden in Plattenflint, de artefacten en Senoon-vuursteen.

maar wel iets over de ruimten tussen deze microkristallen. De insluitsels tussen de kristallen (kleine luchtholtes) absorberen minder licht, waardoor de vuursteen op die plekken lichter gekleurd of wit lijkt. Wellicht is speciaal dit type vuursteen daarom meer gevoelig voor patina-vorming omdat vochthoudende vervuiling daar relatief gemakkelijk kan doordringen.





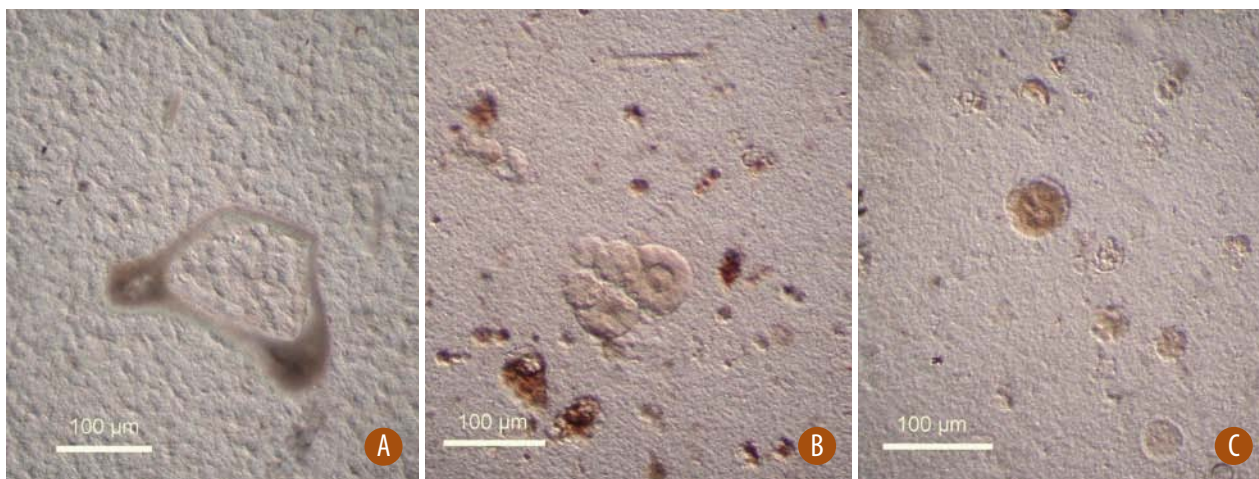
AFBEELDING 4. | Slijpplaatjes gefotografeerd met opvallend licht. A: foraminiferen in Plattenflint, B: sponsnaalden in Senoon-vuursteen. Foto's: H. de Kruijk.

Aanwezigheid van “agaatnesten”

Bekeken door een polarisatiemicroscop is de structuur van vuursteen vrij fijn, met – afhankelijk van het type – kleine verschillen. In feite is vuursteen chalcedoon met een homogene kristallijne structuur. Agaat is een subvariëteit van chalcedoon met een geïmpregneerde, meer vezelachtige structuur. In de door ons onderzochte monsters bevat de Senoon-vuursteen meer agaatnesten dan de Plattenflint (Afb. 6). Vaak vullen deze nesten holten die door microfossielen zoals foraminiferen en sponsnaalden, werden achtergelaten.

Achtergebleven kalksteenfragmenten

Vele typen vuursteen bevatten meer of minder kalksteenfragmenten. Dat zijn

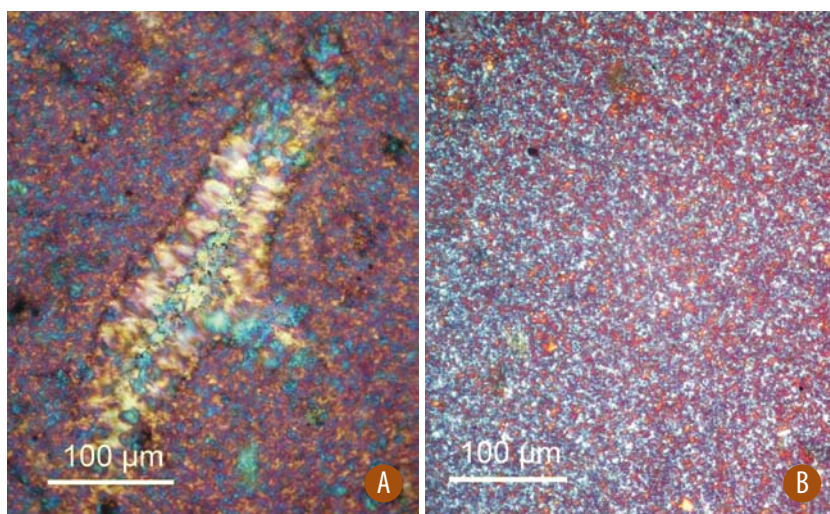


AFBEELDING 5. | Slijpplaatjes gefotografeerd met half-donkerveld-verlichting. A: oppervlaktestructuur van Senoon-vuursteen met een verkalkt fossiel; B: oppervlaktestructuur van Plattenflint met foraminiferen; C: oppervlaktestructuur van het sikkelfragment met foraminiferen. Foto's: H. de Kruijk.

overblijfsels van de oorspronkelijke kalksteen waarin de vuursteen werd gevormd. Europese vuursteentypen die met name veel kalksteenfragmenten bevatten zijn de matte Danien-vuursteen uit Noord-Duitsland en de Zuid-Limburgse Valkenburg-vuursteen (on gepubliceerd onderzoek van De Kruijk & Beuker). Het kalksteengehalte in deze vuurstenen kan tot meer dan 10% bedragen. Dergelijke vuurstenen bruisen kort maar hevig op in zoutzuur. De meeste andere vuursteen-soorten bevatten slechts sporen van, of helemaal geen kalksteen. In de slijpplaatjes van Plattenflint werden door ons nauwelijks kalksteenfragmenten gevonden, terwijl ze wel voorkwamen in Senoon-vuursteen (Afb. 7 p. 86).

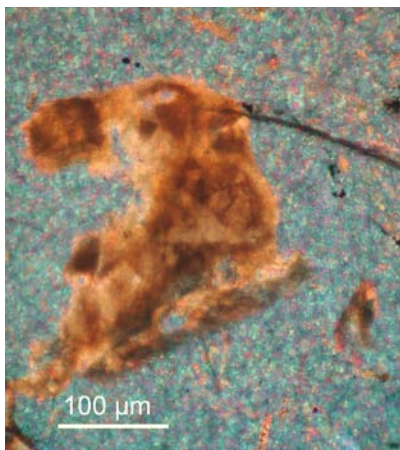
Zwarte en rode micro-insluitels

Bij het microscopisch onderzoek van slijpplaatjes viel op dat alle monsters van Plattenflint zowel rode als zwarte



AFBEELDING 6. | Slijpplaatjes onder het polarisatie-microscop (xpl). A: micro-holte in Senoon-vuursteen, opgevuld met agaat; B: de meest voorkomende microstructuur van Plattenflint. Foto's H. de Kruijk.





AFBEELDING 7. | Slijpplaatje onder het polarisatiemicroscop (xpl), dat een kalksteenfragment laat zien in Senoon-vuursteen. Foto: H. de Kruijk.

micro-insluitsels bevatten (Afb. 8A&B). De twee artefacten (het sikkelfragment en de vuurstrijker) bevatten deze insluitsels ook. De insluitsels bevinden zich door de hele vuursteen heen (variërend van kleiner dan 1 µm tot ca. 20 µm). In Senoon-vuursteen zijn de rode insluitsels zeldzaam, terwijl zwarte insluitsels daarin frequent voorkomen. De zwarte insluitsels zijn groter en meestal te vinden in de buurt van fossielen (Afb. 8C). Met ópvallend licht zien ze er enigszins goudachtig uit. SEM/EDX-analyses laten zien dat ze vooral uit pyriet (FeS_2) bestaan (Tabel 2 p. 84).

Onderzoek m.b.v. “Scanning Elektronen Microscopie” in combinatie met “Energie Dispersieve Röntgen Detectie” (SEM/EDX)

SEM/EDX-analyses kunnen behulpzaam zijn bij het achterhalen van de

herkomst van artefacten. Daarvoor is het van belang om de samenstellende elementen/componenten van de zwarte en rode insluitingen in Plattenflint en Senoon-vuursteen te achterhalen.

Elementanalyse en element-verdelingsbeelden (X-ray maps)

Met SEM/EDX kan de elementaire samenstelling van een monster worden bepaald. Als het oppervlak van een monster wordt gebombardeerd met hoge-energie-elektronen ontstaat röntgen-straling: de golflengte daarvan hangt af van de chemische elementen die worden gebombardeerd. Al naar gelang hun energie (= golflengte) worden de röntgen-stralen gedetecteerd met behulp van een zg. *Energy Dispersive X-ray detector* (EDX) in de vorm van een elementspectrum. In dit spectrum kan voor elk element een deel van de energie als een soort venstertje worden geselecteerd. Op die manier is het mogelijk om een beeld van heldere en minder heldere *spots* te krijgen, die elk specifiek zijn voor een bepaald element. Deze techniek, bekend als *X-ray mapping* kan voor verschillende elementen tegelijk worden gebruikt, wat resulteert in een beeld met verschillende kleuren.

WAT IS SEM/EDX?

Analyses met behulp van *Scanning Electron Microscopy* (SEM) gekoppeld met een *Energy Dispersive X-ray detector* (EDX) maken micromorfologisch onderzoek van het oppervlak van vaste stoffen mogelijk, in combinatie met onderzoek naar hun elementaire chemische samenstelling. De elementen vanaf koolstof en hogere atoomnummers kunnen gelijktijdig worden gedetecteerd. De onderste bepalingsgrens daarbij is 0,1 - 0,5 %.

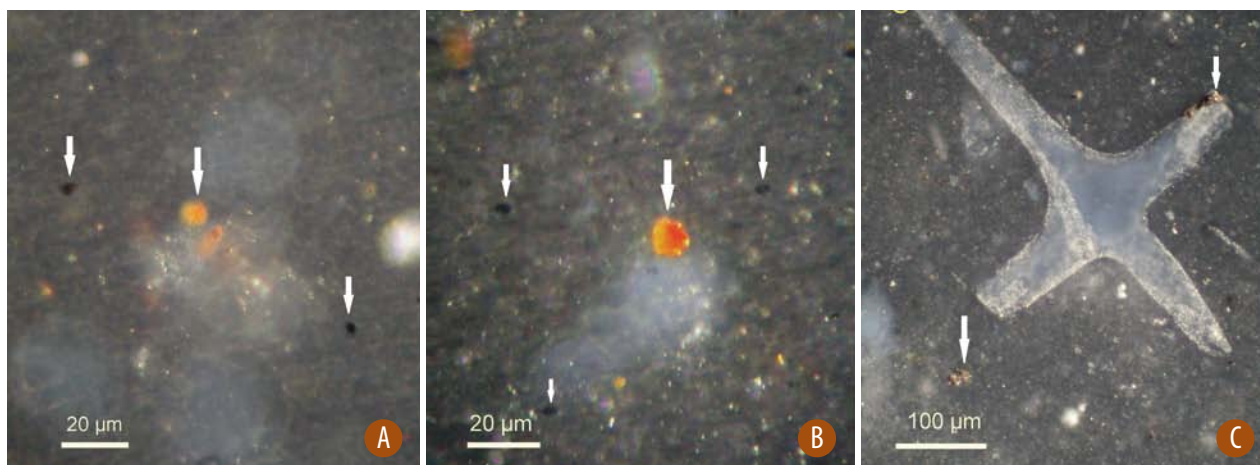
Met SEM/EDX kan het oppervlak van een vaste stof zichtbaar worden gemaakt dankzij twee verschillende beeldvormende technieken: door zogenaamde *secondary electrons* (SEI-beeld, dat de structuur of morfologie laat zien) en door *back-scattered primary electrons* (BEI-beeld, dat het verschil tussen zware en lichte elementen laat zien).

SEI-beeld

Het uiterste oppervlak van een vaste materie wordt zichtbaar gemaakt met behulp van secundaire elektronen en kan fotografisch worden vastgelegd. De vergroting varieert daarbij van 10x tot 100.000x.

BEI-beeld

Backscattered primary elektronen geven informatie over de chemische samenstelling van het onderzochte materiaal op basis van het gemiddelde atoomnummer. Bestanddelen met een relatief laag gemiddeld atoomnummer (bv. organische moleculen) worden zichtbaar als donkere vlekjes, terwijl bestanddelen met een hoog gemiddelde atoomnummer (bv. insluitsels van zware metalen) lichte vlekjes opleveren. De informatie van BEI-beelden komt uit diepere lagen in het bestudeerde object, waardoor het oplossend vermogen aanzienlijk lager is. De BEI-techniek is vooral bruikbaar voor het zichtbaar maken van insluitsels.



AFBEELDING 8. | Slijpplaatjes gefotografeerd met opvallend licht. A: zwarte en rode micro-insluitsels in Plattenflint; B: zwarte en rode micro-insluitsels die voorkomen in zowel het bestudeerde sikkelfragment als de vuurstrijker; C: pyriet-insluitsels naast een sponsnaald in Senoon-vuursteen. Foto's: H. de Kruijk.



Vorbereiding van de monsters

SEM/EDX-analyses van vuursteen vereisen verse, niet vervuilde breukvlakken. De breukvlakken moeten daarom zeer omzichtig worden behandeld om vervuiling tegen te gaan. In ons onderzoek werden verse breukvlakken van Plattenflint en Senoon-vuursteen gebruikt met een oppervlak van ca. 2 cm² elk. Ook werden vier andere fragmenten van de betreffende artefacten gebruikt (elk ca. 0,5 cm²).

SEM/EDX-analyses van insluitsels

Opvallenderwijs werden met SEM/EDX-onderzoek van kleine insluitsels in Plattenflint en de betreffende artefacten specifieke combinaties van metaal-elementen gedetecteerd: koper (Cu), lood (Pb), lantaan (La), cerium (Ce), strontium (Sr), zirkoon (Zr) en tin (Sn). Deze elementen werden niet gevonden in Senoon-vuursteen.

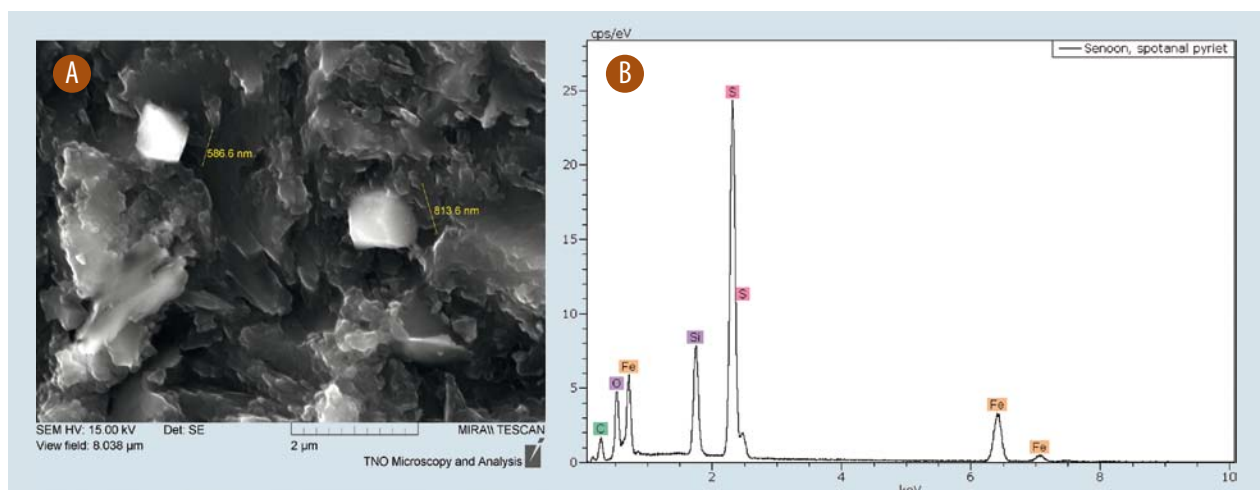
Om toeval in de meetresultaten uit te sluiten en om statistische analyse mogelijk te maken, werd een groot aantal *spot*-analyses (230) uitgevoerd op insluitsels in de diverse monsters. De resultaten zijn samengevat in Tabel 2. Ondanks het feit dat van elk van de twee artefacten slechts twee monsters beschikbaar waren, is het duidelijk dat ze dezelfde kenmerken vertonen als de Plattenflint.

Over het algemeen waren de insluitsels heel klein, variërend van 0,5 µm tot 3 µm in diameter. Als we de resultaten nader beschouwen, valt op te merken dat de Plattenflint veel ijzeroxide (Fe₂O₃) deeltjes bevat. Deze werden ook in de arte-

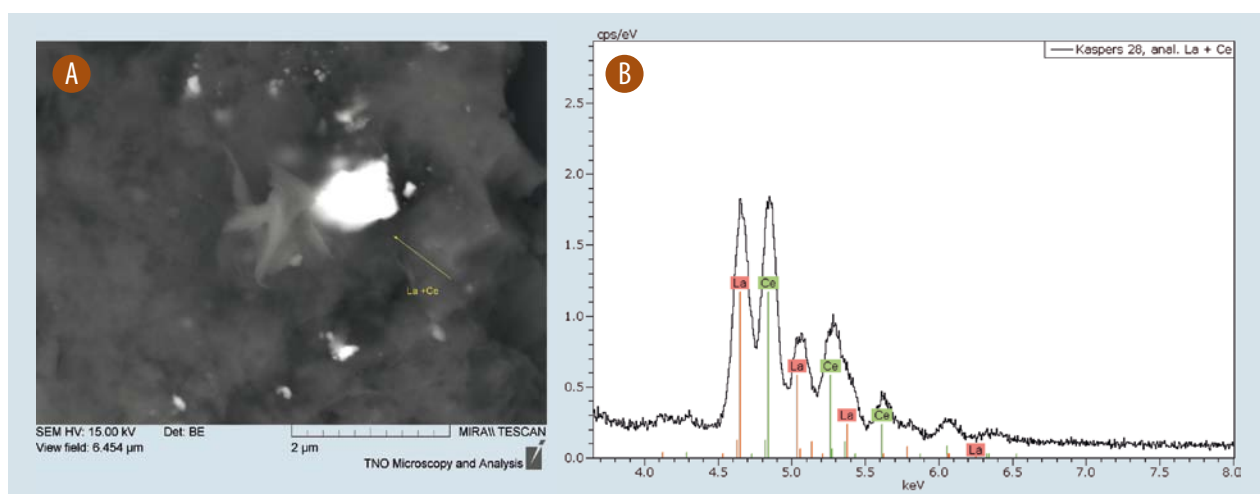
facten gevonden, terwijl ze in de Senoon-vuursteen veel minder voorkwamen. Dit verklaart de rode (= ijzer) kleur van de insluitsels in Plattenflint en de bijbehorende artefacten. De Senoon-vuursteen bevat ook pyriet-kristallen (FeS₂) (Afb. 9).

Zowel de Plattenflint als de artefacten bevatten een opmerkelijke hoeveelheid bariumsulfaat (BaSO₄) deeltjes, terwijl deze significant minder aanwezig zijn in Senoon-vuursteen. M.b.t. het element zink: dat is als zinkoxide (ZnO) aanwezig in Plattenflint en in de artefacten. In de Senoon-vuursteen werd zink daarentegen in andere verbindingen gevonden: altijd in combinatie met zwavel (S), cadmium (Cd) en ijzer (Fe).

In de Plattenflint en in de artefacten werden, naast de verwachte elementen

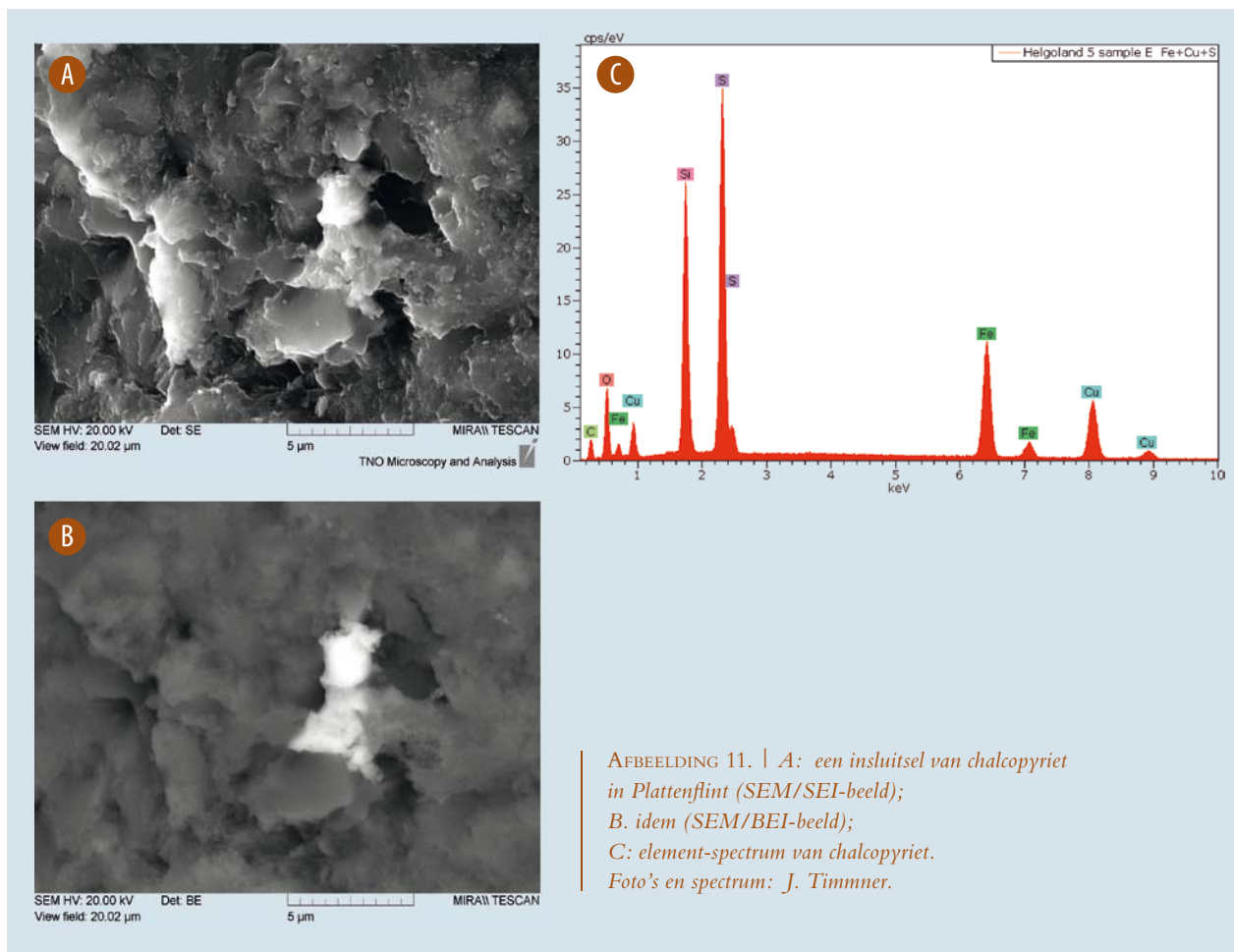


AFBEELDING 9. | A: pyriet-insluitsels (FeS₂) in Senoon-vuursteen SEM/SEI-beeld); B: element-spectrum van pyriet. Foto en spectrum: J. Timmer.



AFBEELDING 10. | A: een insluitsel met de zeldzame-aardmetalen La en Ce in een van de artefacten (SEM/BEI-beeld); B: element-spectrum: La en Ce in hetzelfde artefact. Foto en spectrum: J. Timmer.





AFBEELDING 11. | A: een insluitsel van chalcopyriet in Plattenflint (SEM/SEI-beeld);
B: idem (SEM/BEI-beeld);
C: element-spectrum van chalcopyriet.
Foto's en spectrum: J. Timmner.

Si en O, ook sporenelementen aange troffen die niet in de Senoon-vuursteen werden gevonden, o.a. Cu, Sn, Pb, Bi, V en S, zowel als de zeldzame-aardmetalen lantaan (La) en cerium (Ce). De afbeeldingen 10 t/m 12 laten voorbeelden zien.

Calciumfosfaat (Ca_3PO_4) vonden we zowel in Plattenflint als in Senoon-vuursteen: mogelijk is deze verbinding afkomstig van gefossiliseerde vissengraten of van andere zee-organismen. Waarschijnlijk als gevolg van de geringe omvang van de monsters lieten de slijpplaatjes van de artefacten geen calciumfosfaat-insluitsels zien.

Korte geschiedenis van de Bontzandsteen van Helgoland

In de zogenaamde “Duitse Bocht” werd gedurende de Vroege-Trias Bontzandsteen afgezet, die bestond uit kleihoudend ijzerrijk zand en silt. Deze Bontzandsteen-afzettingen liggen op een zoutlaag die in het voorafgaande Perm werd gevormd. Bovenop de Bontzandsteen van Helgoland liggen afzettingen van

Muschelkalk (Onder-Trias) en Krijt (zie Tabel 3). De rode zandsteen van Helgoland dateert van een latere fase, het Midden-Trias.

Tijdens het Tertiair werden al deze afzettingen boven zeeniveau verheven door het opstijgen van een zoutkoepel onder het Helgoland-gebied. Tijdens de IJstijden werden grote delen van de afzettingen door de bewegingen van de gletsjers afgeschaafd en afgevlakt.

Mineralen in Bontzandsteen van Helgoland in relatie tot Plattenflint

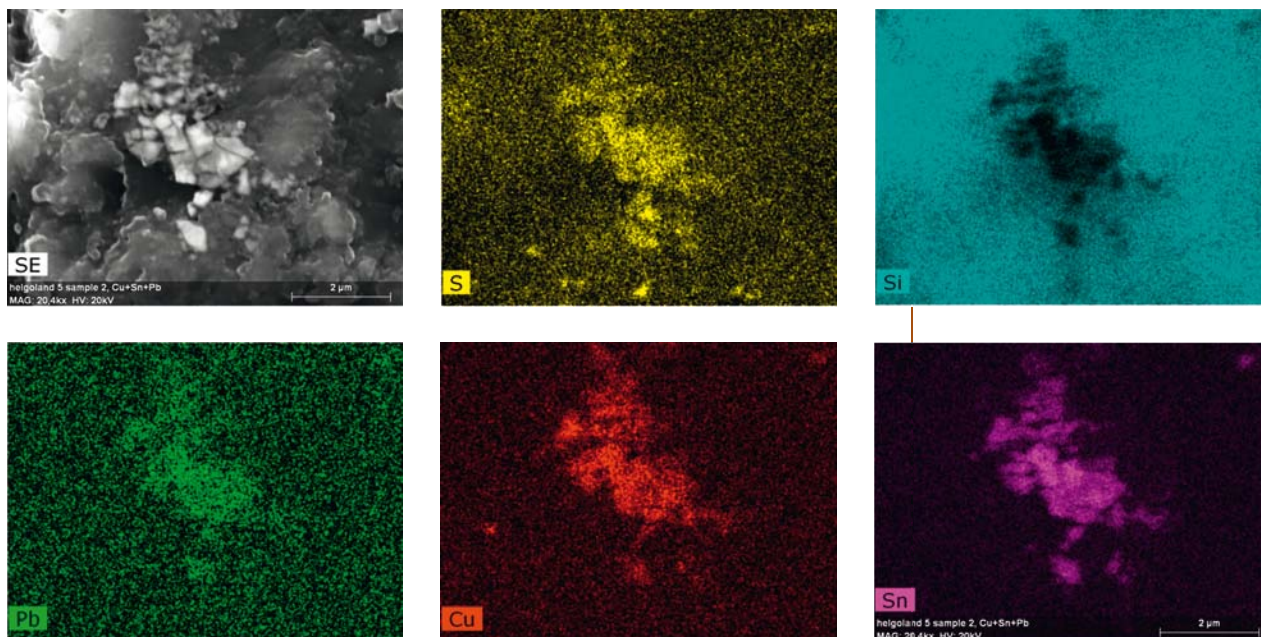
Om een verklaring te vinden voor de aanwezigheid van een hele reeks specifieke metaaloxiden in Plattenflint, moesten we de bondzandsteenlagen van Helgoland nader bestuderen. Volgens de *Mineralienatlas Deutschland* komen hierin 33 mineralen voor (Tabel 4). Een aantal elementen dat gemeenschappelijk voorkomt in Bontzandsteen, Plattenflint en in de twee artefacten zijn: ijzer (Fe), koper (Cu), Lood (Pb), strontium (Sr), zink (Zn), barium (Ba) en vanadium (V). Het is daarom aannemelijk dat sporen van deze metaaloxiden als gevolg van erosie van de zandsteen in de (daarboven liggende) kalkafzettingen, en uiteindelijk in de daarin gevormde vuursteen terecht zijn gekomen.

Sommige elementen, zoals tin (Sn), zirkoon (Zr), lantaan (La) en cerium (Ce) die we zowel in de Plattenflint als in de artefacten vinden, worden niet vermeld in de lijst van de *Mineralienatlas* m.b.t. de Helgoland zandsteen. Wellicht komen ze er wel in voor, maar werden ze daarin tot nu toe niet gedetecteerd.

SEM/EDX-analyse van een monster Bontzandsteen van Helgoland

Ter ondersteuning van bovenstaande meetresultaten werd een monster van de Helgoland-Bontzandsteen met SEM/EDX geanalyseerd. Dit monster bevatte een kristalholte met daaromheen een helder-blauwgroene en zwarte verkleuring (Afb. 13A p. 90). De SEM/EDX-analyse werd uitgevoerd op de plek waar deze





AFBEELDING 12. | Links-
boven: een insluitel met S, Si,
Pb, Cu, en Sn in Plattenflint
(SEM/SEI-beeld).
Overige foto's: X-ray map voor
S, Si, Pb, Cu en Sn in
hetzelfde insluitel.
Foto's: J. Timmner.

Era	Periode	Subperiode	Tijd geleden (Ma)
Cenozoïcum	Paleogeen		jonger
Mesozoïcum	Krijt		65.5 – 145.5
	Jura		145.5 – 199.6
	Trias	Keuper Muschelkalk Buntsandstein	199.6 – 251.0
Paleozoïcum	Perm		ouder

TABEL 3. | Classificatie van het Mesozoïcum volgens de International Commission on Stratigraphy

Mineraal	Element / Verbinding
Aragoniet	CaCO_3
Azuriet	$^*\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Bariet	$^*\text{BaSO}_4$
Amber	Fossiele hars
Brochantiet	$^*\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Calciet	CaCO_3
Chalcedoon	SiO_2
Chalcopryiet	$^*\text{CuFeS}_2$
Chalcociet	$^*\text{Cu}_2\text{S}$
Chrysocolla	$(^*\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Celestien	SrSO_4
Conneliet	$^*\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Koper	$^*\text{Cu}$
Covellien	$^*\text{CuS}$
Cupriet	$^*\text{Cu}_2\text{O}$
Devillien	$\text{Ca}^*\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Domeykiet	$^*\text{Cu}_3\text{As}$

* Elementen die zijn aangetroffen in zowel de plattenflint als in de artefacten sikkelfragment en vuurstrijker: Cu, Pb, Zn, V, Ba, Fe

Mineraal	Element / Verbinding
Fluoriet	CaF_2
Galeniet	$^*\text{PbS}$
Gips	CaSO_4
Limoniet	$^*\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Malachiet	$^*\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Markasiet	$^*\text{FeS}_2$
Mottramiet	$^*\text{PbCu}(*\text{VO}_4)(\text{OH})$
Pyriet	$^*\text{FeS}$
Kwarts	SiO_2
Shattuckiet	$^*\text{Cu}_3(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$
Zilver	Ag
Spangoliet	$^*\text{Cu}_6\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Sphaleriet	$(^*\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$
Tangeiet	$\text{Ca}^*\text{Cu}^*\text{VO}_4(\text{OH})$
Tenoriet	$^*\text{CuO}$
Vanadinit	$^*\text{Pb}_3(*\text{VO}_4)_3\text{Cl}$

TABEL 4. | Lijst van mineralen in rode Helgoland-vuursteen volgens de Mineralienatlas Deutschland

verkleuringen zaten. Hierin werd de aanwezigheid van koper, magnesium, ijzer en vooral bariumsulfaat (BaSO_4) aangetoond. Dit laatste mineraal (bariet) werd ook vaak aangetroffen in de Plattenflint en in de artefacten. Verder is opvallend dat het element mangaan niet in de *Mineralienatlas* wordt genoemd, terwijl we het wel in de rode zandsteen van Helgoland vonden (Afb. 13B p. 90).

Rode Helgoland-vuursteen

Veel van de “knollen” van rode Helgoland-vuursteen vertonen aan de buitenkant een witte cortex op een zwarte onderlaag. Het is bekend, dat op het strand van Helgoland vuursteenknollen hun mooie rode kleur vaak verbergen onder die witte of zwarte laag, of onder een combinatie hiervan (Afb. 14A p. 90). Om deze kleurverschillen te kunnen verklaren, is de mineralogische samenstelling van de kleurcomponenten hierin bepaald. Het witte uiterlijk (de “cortex”) blijkt vaak al aanwezig te zijn in vuursteenknollen die nog in de oorspronkelijke kalksteensedimenten zitten (*in situ*) en is nog steeds intact als de vuurstenen op het strand belanden.



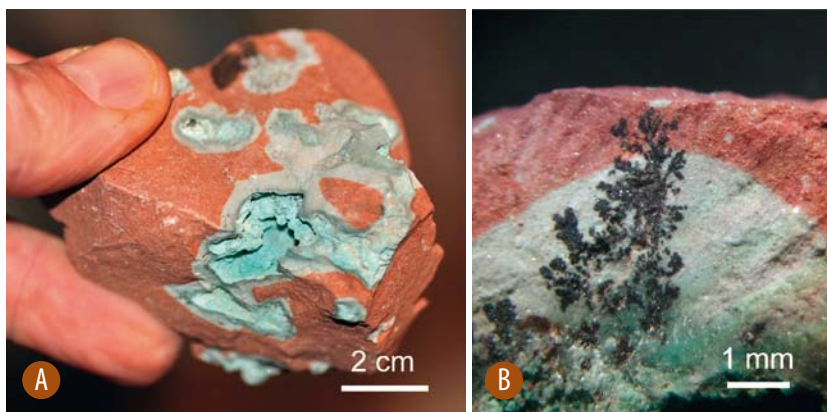
Microscopische studie van rode Helgoland-vuursteen m.b.v. slijpplaatjes

Een druppel water aangebracht op de witte cortex van een vuursteenknol, wordt langzaam geabsorbeerd. Bij een speciale belichting zien we in een slijpplaatje dat deze porositeit wordt veroorzaakt door talrijke onregelmatig gevormde micro-holtes en -kanaaltjes die met elkaar zijn verbonden (Afb. 14B). Dieper in de knol worden deze microholtes kleiner en neemt de porositeit af.

De witte kleur van de cortex wordt veroorzaakt door de aanwezige holten die het licht gedeeltelijk reflecteren. Als we de cortex impregneren met dunne olie, die ongeveer dezelfde brekingsindex heeft als de vuursteen, verdwijnt de witte kleur: het licht wordt geabsorbeerd en de vuursteen krijgt weer zijn oorspronkelijke kleur. Witte patina op vuursteen heeft dezelfde eigenschappen als de (witte) cortex, maar is minder poreus, waardoor de olie meer tijd nodig heeft om door te dringen.

Polarisatie-microscopisch onderzoek van slijpplaatjes wees uit dat de cortex dezelfde structuur heeft als de rest van de vuursteen. Er werden geen kalksteenfragmenten in de cortex gevonden, maar deze bevatte wel talrijke zwarte micro-insluisels die identiek waren aan die in de zwarte laag van de vuursteen. De microfossielen, met name de foraminiferen, waren exact hetzelfde als die in de rest van de vuursteen.

De zwarte laag onder de cortex bestaat uit talrijke micro-insluisels die in een slijpplaatje duidelijk



AFBEELDING 13. | A: een stuk rode Helgoland-zandsteen met blauw-groene mineralen; B: detailopname waarop mangaan-dendriet te zien zijn.

Foto's: H. de Kruijk.

zichtbaar zijn. Hetzelfde geldt voor de rode insluisels die wijd verspreid liggen (Afb. 14D) of soms ook in banden in de vuursteen voorkomen. De overgang van zwarte naar rode deeltjes is vrij abrupt, zoals goed te zien is in afbeelding 14C waarin de bovenkant van een fossiel zwart is en de onderkant rood. De deeltjes liggen opgesloten in micro-holtes in de fossielen (of overblijfsels daarvan) en lopen in grootte uiteen van kleiner dan $1\ \mu\text{m}$ tot ca. $100\ \mu\text{m}$. Over het algemeen vinden we microfossielen zoals foraminiferen, bryozoën en sponsnaalden, in vuursteen als “fantomfossielen”; als micro-holtes dus, in de vorm van het oorspronkelijke fossiel. In gewone, grijze vuursteen zien ze er wit uit, zoals in het voorbeeld van afbeelding 4A op p. 85.

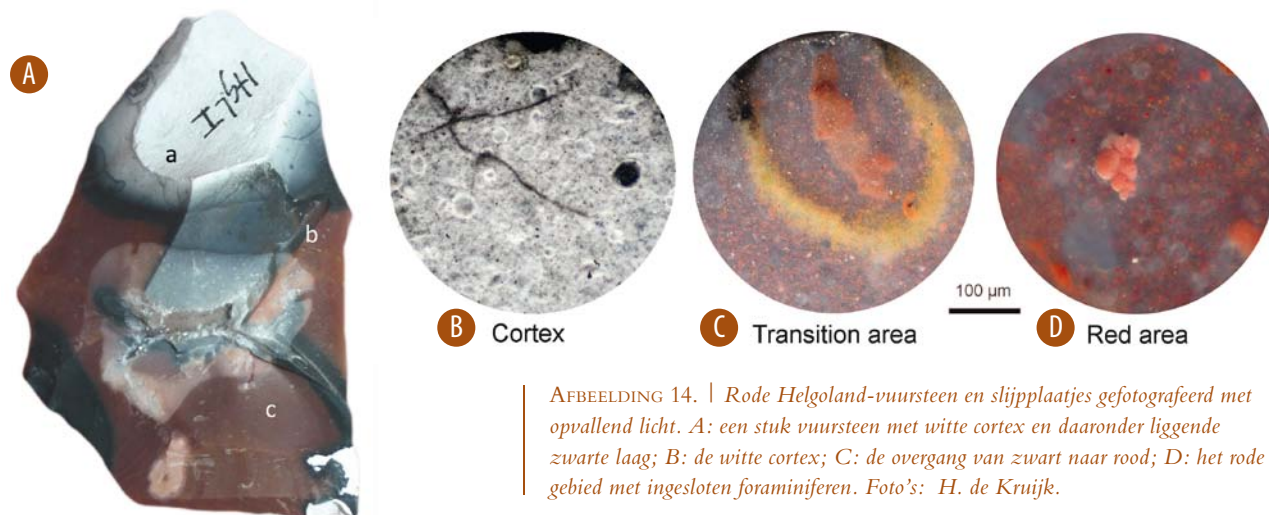
Onderzoek aan rode Helgoland-vuursteen m.b.v. SEM/EDX

Microscopisch onderzoek aan rode Helgoland-vuursteen met behulp van licht-microscopie toonde vele zwarte micro-insluisels aan die duidelijk zichtbaar waren in de slijpplaatjes. Er waren ook rode insluisels aanwezig, maar deze waren meer verdeeld of waren zichtbaar als bandjes. De overgang van zwarte naar rode insluisels was zeer scherp (Afb. 14C).

Diverse van de bovengenoemde zwarte en rode insluisels in rode Helgoland-vuursteen werden m.b.v. SEM/EDX onderzocht. De meeste rode insluisels bleken uit Fe en O te bestaan (Afb. 15). In de zwarte insluisels waren daarentegen meestal Fe en S aanwezig. Daarbij gaat het mogelijk om ijzersulfide (FeS) en/of om pyriet (FeS_2) (Afb. 16 p. 92).

Discussie

Het gebruik van slijpplaatjes wordt door archeologen doorgaans afgeraden omdat deze methode destructief is en dus wordt beschouwd als “cultuurvernietiging”.



AFBEELDING 14. | Rode Helgoland-vuursteen en slijpplaatjes gefotografeerd met opvallend licht. A: een stuk vuursteen met witte cortex en daaronder liggende zwarte laag; B: de witte cortex; C: de overgang van zwart naar rood; D: het rode gebied met ingesloten foraminiferen. Foto's: H. de Kruijk.



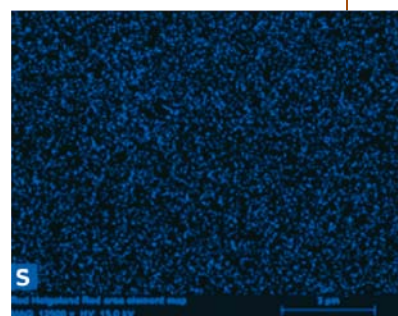
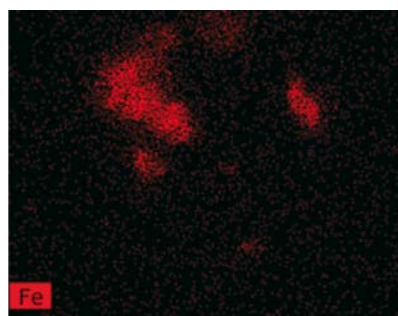
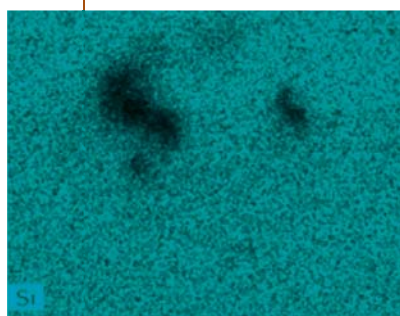
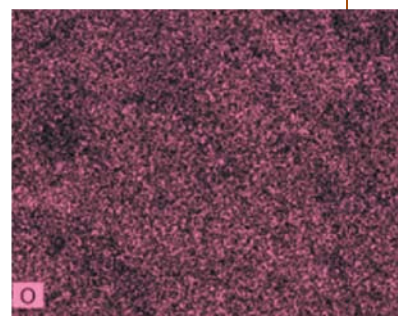
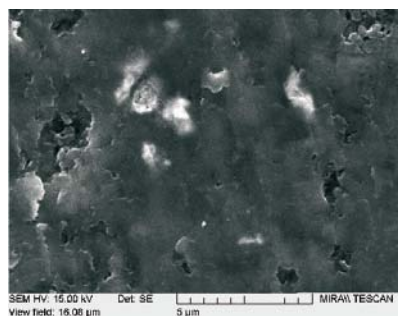
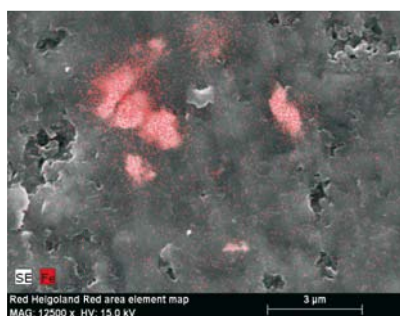
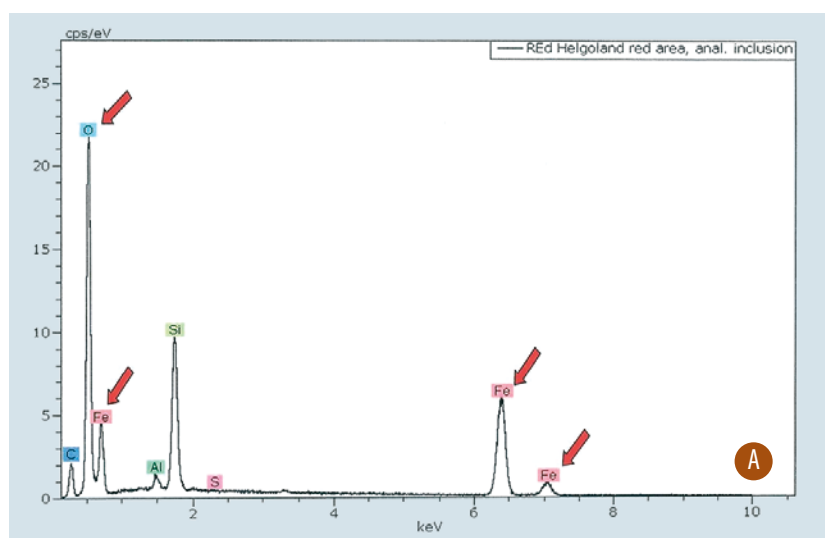
Door het opofferen van enkele (fragmenten van) artefacten kan echter extra informatie worden verkregen over de herkomst van vuursteen, waardoor bijvoorbeeld prehistorische handelsroutes in kaart kunnen worden gebracht (zie bv. het artikel van Beuker in dit nummer van Grondboor & Hamer, p. 76)

Met behulp van slijpplaatjes kunnen diverse kenmerken van vuursteen onder het microscoop worden bestudeerd die van belang zijn voor de determinatie van het type vuursteen. Ook verouderingsverschijnselen, zoals cortex en patina, kunnen op deze manier worden bestudeerd. Microfossielen, oppervlaktestructuren en de mogelijke aanwezigheid van kalksteen, kunnen ook helpen bij de determinatie. Uiteraard heeft deze methode ook beperkingen, met name vanwege het vaak geringe aantal monsters, en omdat gemeenschappelijke kenmerken van één vuursteen-type kunnen variëren, afhankelijk van het stratigrafische kalksteenniveau waaruit ze afkomstig zijn.

Ons onderzoek toonde aan dat slijpplaatjes van Plattenflint van Helgoland en twee Drentse artefacten dezelfde zwarte en rode micro-insluitels bevatten. SEM/EDX-analyse wees uit dat zowel de Plattenflint als de artefacten overeenkomstige elementen

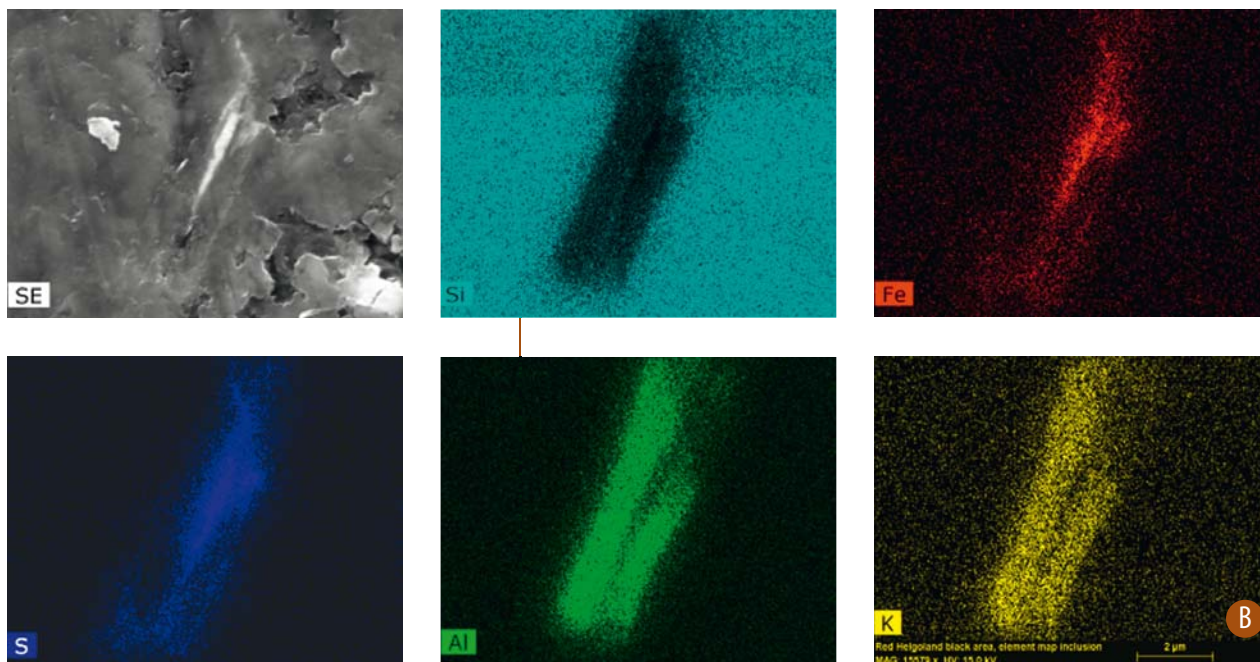
bevatten, zoals koper, lood, strontium, zink, lanthaan en cerium. Daarbij zijn vooral de laatste twee heel bijzonder, omdat het zeldzame-aard-metalen zijn, die allebei niet in Senoon-vuursteen worden aangetroffen. De conclusie ligt daarom voor de hand dat de artefacten en de Plattenflint opvallende overeenkomsten vertonen m.b.t. hun chemische samenstelling. Het is dus vrijwel zeker dat de vuursteen waaruit de artefacten werden gemaakt afkomstig is van Helgoland.

We konden ook aantonen dat de rode kleur van de rode Helgoland-vuursteen veroorzaakt wordt door de talrijke aanwezigheid van rode ijzeroxide-deeltjes, waarschijnlijk bestaand uit hematiet. Zowel in de witte cortex als in de daaronder liggende zwarte laag bestaan de zwarte deeltjes uit ijzersulfide (FeS). Een voor de hand liggende verklaring voor dit verschijnsel is dat oorspronkelijk alle deeltjes rood waren (ijzeroxide), maar dat ze in contact kwamen met waterstofsulfide (H_2S) uit rottende organische stoffen op de zeebodem. Omdat vuursteen enigszins poreus is, kon de H_2S migreren naar de micro-holtes en aldaar de ijzeroxide (rood) omzetten in ijzersulfide (zwart) volgens de reactie: $Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + S + 3H_2O$.



AFBEELDING 15. | A: element-spectrum van rode deeltjes in rode Helgoland-vuursteen, die bestaan uit Fe en O, waarschijnlijk Fe_2O_3 . Overige foto's van links boven naar rechts onder: SEM/SEI in combinatie met het element Fe, SEM/SEI-beeld en X-ray map van hetzelfde rode deeltje. Spectrum en foto's: J. Timmer.



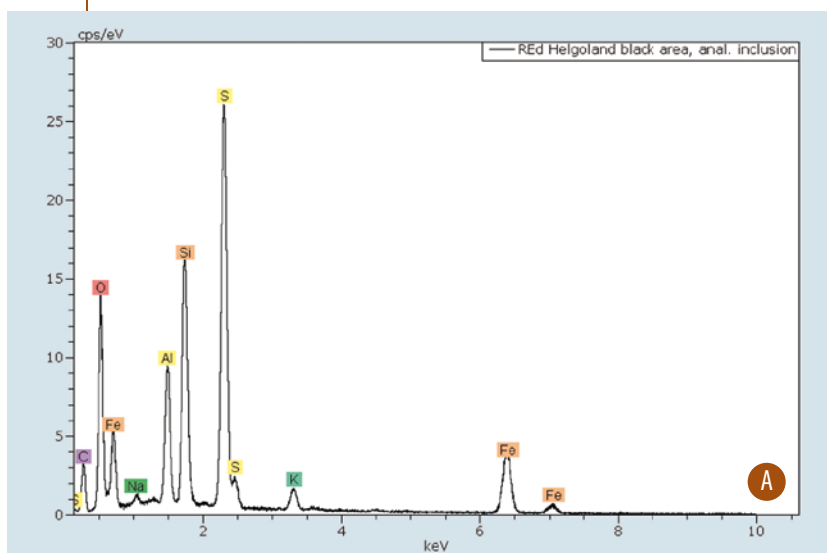


Een vergelijkbaar verschijnsel zien we op Texel bij zogenaamde “zwerfvuurstenen” afkomstig van de zeebodem. Hun oorspronkelijk bruine patina verandert in zwart door dezelfde omzetting van ijzeroxide naar ijzersulfide.

Voor het geringe aantal beschikbare artefacten vormt een beperking voor dit soort onderzoek. Het opofferen van artefacten zal altijd een punt van discussie blijven. Maar als het onderzoek echt iets toevoegt, zal de keuze gemakkelijker worden. Ons onderzoek kan daarom worden beschouwd als een *pilot project*: we bevelen aan om het uit te breiden naar andere typen vuursteen. Een database van micromineraal insluitsels zou een soort “DNA-bank” kunnen vormen ter vergelijking van diverse typen vuursteen. Voor archeologen in heel Europa zou dit een uiterst bruikbaar stuk gereedschap kunnen worden.

Dankbetuiging

Dit onderzoek kon mede worden uitgevoerd dankzij de analyse-apparatuur van de afdeling *Applied Environmental Chemistry* van TNO in Utrecht en van *Owens-Illinois Inc.* in Leerdam. Beide instituten zijn we zeer dankbaar. We danken tevens Jaap Beuker van het *Drents Museum* in Assen voor zijn adviezen en voor het beschikbaar stellen van de artefacten en de vuursteen-monsters.



AFBEELDING 16. | A: elementen-spectrum van een zwart insluitsel: Fe en S zijn altijd aanwezig in zwarte deeltjes. Daarboven: SEM/SEI beeld en X-ray map van dezelfde positie. In de zwarte deeltjes zijn Fe en S aanwezig als ijzersulfide (FeS), of meer waarschijnlijk, als pyriet (FeS_2), dat hier ingebed ligt in een kleimineraal (een K-Al-silicaat; zie ook Afb. 16B). Spectrum en foto's: J. Timmer.

LITERATUUR

- Beuker, J.R., 1994. *Import van noordelijke vuursteen. Enkele voorlopige conclusies met betrekking tot sikkels in Noordwest-Europa. Palaeohistorica* 33/34: pp. 141-153.
- Beuker, J. R., 2013. *Nicht nur roter Flint. Die archäologische Bedeutung von Helgoländer Plattenflint. Die Kunde N.F.*, 62: pp. 21-40.
- Helgoland: <http://www.uni-protokolle.de/Lexikon/Helgoland.html>

- International Commission on Stratigraphy:

<http://www.stratigraphy.org>

- Mineralienatlas Deutschland:

<http://www.mineralienatlas.de/lectikon/index.php/Deutschland>

- Schmid, P. & Spaeth, C., 1979.

Feuresteintypen der Oberkreide Helgolands, ihr stratigrafisches Auftreten und ihr Vergleich mit anderen Vorkommen in NW-Deutschland. In: F.H.G. van Engelen (red.), Derde Internationale Symposium over Vuursteen. Staringia 6: pp. 35-38.

