

De verkleuring van blauwe hardsteen ontrafeld

Blauwe hardsteen geldt als een geliefd inheems bouw materiaal en siersteen van uitstekende kwaliteit. De meest gekende en de enige met een gepatenteerd merk is de Petit Granit, maar ook andere Belgische variëteiten komen voor en waren vooral historisch belangrijke bouwmaterialen. Sinds kort doen ook aanverwante buitenlandse producten onder meer vanuit Vietnam en China hun intrede op de markt. Een probleem bij deze alternatieve blauwe hardstenen is hun minder goed gekend gedrag in ons vochtig Westers klimaat. Eén van de redenen hiervoor is het mogelijk optreden van een ongewenste bruine verkleuring. VITO voerde een onderzoek uit op bruin verkleurde Belgische en Chinese stenen en ontdekte een gemeenschappelijk mechanisme hiervoor.

Blauwe steen, hardsteen en arduin

Blauwe hardstenen zijn niet-poreuze, harde kalksteensoorten die traditioneel in België werden ontgonnen en die hier nog steeds worden uitgebraat. Deze natuurstenen zijn in België en in het buitenland zeer geliefd en werden steeds beschouwd als natuurlijke bouw- en sierstenen van uitstekende kwaliteit. Er bestaat geen eenduidige definitie van blauwe hardsteen of van blauwe steen. Alleen de Belgische Blauwe Hardsteen® (“Petit Granit”) is duidelijk beschreven en is zelfs een gepatenteerd merk geworden dat zich beroept op een decreet van de Waalse Regering in 1989: een Aanduiding van Lokale Herkomst, dit naar analogie met de “Appellation Contrôlée” bij wijn. De kwaliteiten van het product worden gekoppeld aan zijn herkomst, zowel in fysische, geografische als menselijke zin (WT CB, 2001).

Historisch gezien zou de term blauwe hardsteen ingevoerd zijn als tegenpool voor de Belgische witte steensoorten (witstenen zoals Gobertangesteent, Balegemse steen) die over het algemeen veel zachter zijn. De term “arduin” dient best uit onze terminologie te verdwijnen, omdat deze term historisch gezien alleen betrekking heeft op een type van mechanische steenbewerking: zo wordt met arduin niet alleen blauwe hardsteen bedoeld maar ook ijzerzandsteen (grauwe arduin; Dreesen et al., 2001) en zelfs witsteen (Vlaamse of Brabantse arduin: Gobertangesteent en Ledesteent; Duser et al., 2003). **Blauwe hardsteen is een harde kalksteensoort, d.i. een niet of weinig poreuze, compacte**

kalksteen, die over het algemeen een “blauwe” tint vertoont door de aanwezigheid van fijn verdeeld koolstof (WT CB, 2001). Deze harde kalksteensoort is dikwijls opgebouwd uit resten van mariene organismen (fossielen) zoals crinoiden (stengellidjes van zeelelies), herkenbaar als de **karakteristieke witte vlekken in een fijnkorrelige donkere grondmassa**. Blauwe hardstenen kunnen echter ook belangrijke concentraties aan **andere organismen bevatten zoals schelpen** (brachiopoden, o.a. in de Ierse en Vietnamese blauwe steen), en/of **niet-biogene minerale componenten zoals minuscule kalkbolletjes** (oöiden), bijvoorbeeld de Maaskalksteen (Vinalmont steen) en de Chinese blauwe steen (foto 1). Deze kalkstenen kunnen in de loop van hun lange geologische geschiedenis gedolomitiseerd worden. Tijdens dit dolomitisatie-proces wordt calciumcarbonaat (calciet) omgezet in calcium-magnesiumcarbonaat (dolomiet). Deze omzetting kan gepaard gaan met een lichte toename in porositeit van het gesteente.

Als gevolg van mechanische bewerking (behouwing, zoals frijnslag en afwerking zoals patineren, slijpen of polijsten) kan blauwe hardsteen diverse kleurtinten vertonen, gaande van licht of middelmatig grijs tot donkergrijs en zelfs zwart (Cnudde et al., 1987; Pierres et Marbres de Wallonie, 2002). Verschillende Belgische blauwe hardsteensoorten zijn ook belangrijke historische bouwstenen, waarvan enkele variëteiten zoals de Doornikse steen reeds door de Romeinen zijn gebruikt (Slinger et al., 1980). Ook de blauwe hardsteen uit Ecaussinnes is al met zeker-



Detail van oölitische textuur (de kalkbolletjes of oöiden zijn goed herkenbaar; maximale grootte van de oöiden is 3 mm). Bevochtigde gezoete Chinese steen, straatmeubilair Hasselt



Beige tot bruingeel verkleurde Chinese blauwe hardsteen. Brussel. De verkleuring loopt parallel met de gelaagdheid en met (open?) zwarte voegen (stylolieten)



Mozaïek van verschillende kalksteensoorten (kleur en samenstelling) op het stationsplein van Leuven. Vietnamese blauwe steen



Beige verkleuring van boordsteen (Petit Granit) met karakteristiek dolomitisatiefront. Hasselt



Beige tot bruine verkleuring van gezoete vloertegel (ingang ziekenhuis, Hasselt). Allicht speelt het gebruik van agressieve schoonmaakproducten een rol bij de oxidatie van pyriet



Bovenaanzicht van schuin aangesneden bruin verkleurde zone in verkleurde boordsteen, vervaardigd in Petit Granit (COPRO-staal)

heid sinds de 15e eeuw in gebruik (Groessens, 2002). Diverse blauwe hardsteensoorten werden in Belgische groeven geëxploiteerd en in gebouwen aangewend, zoals de Doornikse steen, de Maaskalksteen en de populaire Petit Granit (of Belgische Blauwe Hardsteen©), die geologisch gezien allen van Onder-Carboon ouderdom zijn.

Alternatief blauw en bruine verkleuring

Recent verschenen echter verschillende macroscopisch analoge producten op de markt, dit omwille van diverse redenen: soms een verminderende kwaliteit, ontoereikende reserves en vooral door globalisering en economisch meer competitieve prijzen. Deze alternatieve blauwe hardsteensoorten komen uit verschillende regio's van de wereld: bijvoorbeeld Ierland ("Erinstone"), Vietnam ("Asian Blue") en China ("Chinese Blue" of "Jinin Stone"). Een belangrijk probleem bij het gebruik van deze nieuwe ingevoerde natuursteensoorten is de onduidelijkheid over hun fysische en chemische duurzaamheid en vooral over hun weerstand tegen atmosferische verwerking (veroudering) in ons nat en relatief koud West-Europees klimaat. Immers, naast de ontwikkeling van een natuurlijke patina (esthetisch aanvaardbare verkleuring) kan er ook ongewenste oppervlakkige vlekvorming optreden bij blootstelling aan vochtige lucht. Deze verkleuring kan variëren van een al dan niet attractieve beige patina tot het verschijnen van ongewenste geel- of bruinachtige vlekken (foto 2). Als gevolg van dit fenomeen zijn bepaalde Aziatische kalksteensoorten recent in opspraak gekomen en worden ze (soms terecht en soms ten onrechte) als verdacht beschouwd. Een bijkomend probleem is het feit dat de term "blauwe hardsteen" bij sommige Aziatische producten de lading niet meer dekt. Dit is bijvoorbeeld het geval voor de Vietnamese "blauwe steen" waar onder de noemer van "blauwe steen" in de praktijk een breed spectrum van gesteenten wordt aangeboden. Een mooi staaltje hiervan is de herinrichting van het stationsplein in Leuven, waar Vietnamese steen als straattegel werd gebruikt. Met het blote oog kan een geoefend geoloog hier moeiteloos verschillende soorten van carbonaatrijke gesteenten herkennen: niet alleen sedimentaire gesteenten zoals crinoidenrijke kalksteen (het meest verwant met de Petit Granit), schelpenrijke kalksteen en kalksteenconglomeraat, maar ook metamorfe kalksteenvariëteiten die sterk aanleunen bij échte marmer! Hier kan moeilijk nog van een homogene partij tegels gesproken worden en de eventuele analogie met de Belgische blauwe hardsteen is dan ook ver zoek (foto 3).

Bruinachtige verkleuringen of vlekvorming kunnen echter in alle blauwe hardsteenvariëteiten voorkomen, waaronder de inheemse Belgische Blauwe Hardsteen. Dit fenomeen treedt op na enkele maanden of jaren van blootstelling aan vochtige lucht, in straatstenen, boordstenen (foto 4), straatmeubilair en vloertegels (foto 5). In ontsluiting (bijvoorbeeld in open steengroeven) treden beige tot geel-bruinachtige verkleuringen regelmatig op in dolomietrijke zones van harde kalksteenbanken waaronder de hoger genoemde Onder-Carboon kalkstenen. Bovendien treden bruinrode verkleuringen dikwijls op in de bovenste verweerde zones van deze kalksteen in contact met de jongere niet verharde dekklagen (zand, klei of leem) in de geologische Bekkens van Namen, Dinant en van de Vesder. Deze onbruikbare natuurlijk bruinverkleurde (verweerde) zones worden door de steenhouwers en groeve-uitbaters lokaal ook "bousin", "grisou" of "dode steen" genoemd. Sterk gelokaliseerde bruine verkleuringen of vlekken zijn bovendien ook toewijsbaar aan de chemische verwerking of oxidatie van pyriet (ijzerdisulfide) of van gepy-

ritiseerde componenten in de steen, waaronder frequent gepyritiseerde fossielen. In de groeve zijn deze ook gekend als “nagels” (WTCB, 2001). **Terreingeologen namen traditioneel aan dat de verwerking van ijzerhoudend dolomiet in gedolomitiseerde kalksteen verantwoordelijk is voor deze onesthetische bruine tot gele verkleuringen.** Microscopisch onderzoek uitgevoerd tijdens kwaliteitscontroles van boordstenen van blauwe hardsteen, liet echter uitschijnen dat een andere oorzaak allicht aan de basis ligt van deze verkleuringen.

Microscopisch onderzoek

Om dit verkleuringmechanisme beter te begrijpen heeft VITO petrografisch onderzoek uitgevoerd op een aantal bruin verkleurde stalen van Belgische blauwe hardsteen (foto 6) en van Chinese harde kalksteensoorten (foto 7), mede in opdracht van het keuringorganisme COPRO (Onpartijdige Instelling voor de Controle van Bouwproducten).

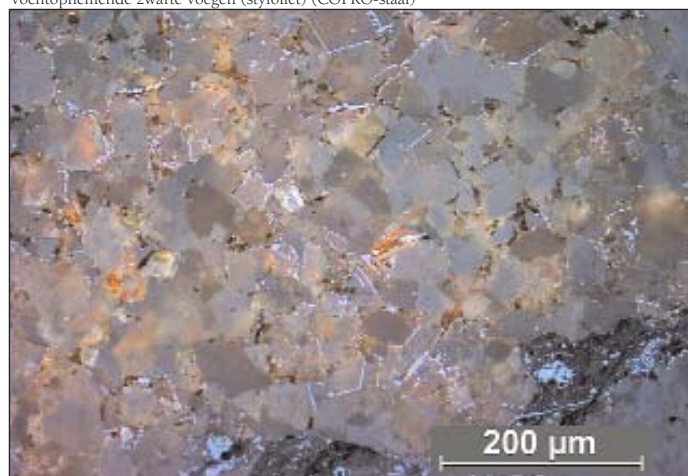
De bruine verkleuringen in de Chinese en Belgische blauwe hardsteen zijn beide toe te schrijven aan de oxidatie van zeer fijnkorrelig pyriet (ijzerdisulfide). Tijdens de oxidatie van dit pyriet worden sulfaten, ijzerionen en waterstofprotonen (zuur) gevormd. In de meeste omstandigheden is calciet beter oplosbaar dan dolomiet, maar in aanwezigheid van sulfationen neemt de oplosbaarheid van dolomiet enorm toe en kan ook selectieve oplossing van dolomiet optreden. De verhoogde porositeit ten gevolge van de dolomietoplossing heeft het proces waarschijnlijk versneld. In de Chinese blauwe hardsteen heeft zich in en tussen de deels opgeloste dolomietkristallen goethiet (gehydrateerd ijzeroxide of roest) gevormd alsook in de onmiddellijke buurt van open stylolieten (zwarte voegen) (foto's 8 en 9). De ijzerionen voor de vorming van goethiet zijn, gezien de dolomieten zelf zeer weinig of helemaal geen ijzer bevatten, afkomstig van de oxidatie van pyriet. **Dit pyriet komt verspreid voor in de kern van de oöiden (kalkbolletjes) maar is vooral geconcentreerd in de buurt van stylolieten (zwarte voegen).** In deze zwarte voegen bevindt zich immers het niet-oplosbaar residu van drukoplossing, zoals kleimineralen, koolstof en pyriet. Ook in de Belgische blauwe hardsteen heeft een selectieve oplossing van dolomietkristallen plaatsgevonden (foto's 10 en 11) en is goethiet hier fijn verspreid aanwezig. **De goethiet is in beide gevallen verantwoordelijk voor de rood-bruine verkleuring van de blauwe hardsteen.**

De verkleuring is dus het gevolg van een combinatie van verschillende factoren: (1) aanwezigheid van fijn verdeeld pyriet, (2) dolomietrijke zones, (3) oxidatie van pyriet en (4) selectieve oplossing van dolomiet met als gevolg hiervan een verhoogde porositeit en een grotere kans tot binnendringen van atmosferisch water. Voor dit onderzoek werden naast petrografie ook meer gesofistikeerde technieken ingezet zoals elektronenmicroscopie (foto's 12 en 13), X-stralen diffractometrie en microsonde-analyses, teneinde de microscopische waarnemingen te verifiëren (Dreesen et al, 2005)

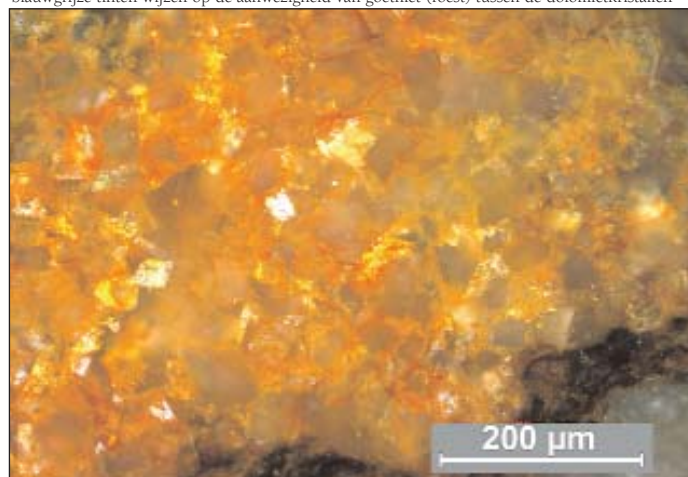
De onderzochte verkleurde stalen zijn alle afkomstig van Belgische bouwerven. De Chinese blauwe hardsteen is een harde kalksteen die voornamelijk opgebouwd is uit oöiden (kleine kalkbolletjes). De kalksteen is ook gedolomitiseerd. Petrografisch (microscopisch) is dit gesteente een gedolomitiseerde oölitische kalksteen (oölitische grainstone of oöspriet, volgens de internationale terminologie). Deze natuursteen is afkomstig uit de provincie Shandong (Noordoost-China)



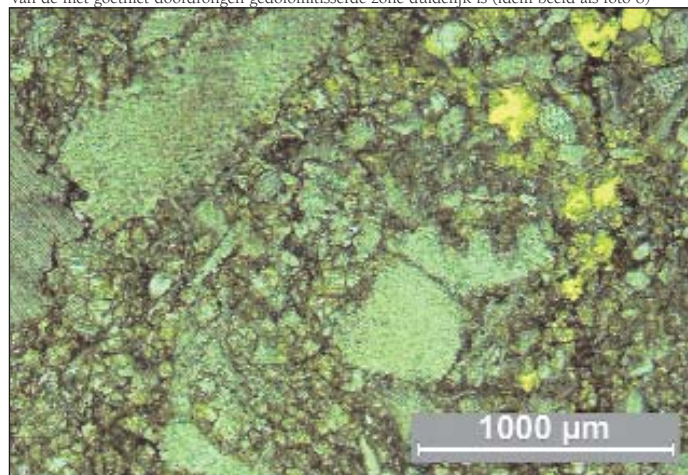
Doorgezaagde boordsteen. Bruine verkleuring van Chinese blauwe steen, langs weerszijden van vochttopnemende zwarte voegen (styloliet) (COPRO-staal)



Microscopische opname met opvallend licht, van bruin verkleurde zone in de Chinese steen. De blauwgrijze tinten wijzen op de aanwezigheid van goethiet (roest) tussen de dolomietkristallen



Microscopische opname met gepolariseerd opvallend licht, waarbij de oranjebruine verkleuring van de met goethiet doordrongen gedolomitiseerde zone duidelijk is (idem beeld als foto 8)



Microscopische opname. Slijpplaatje of dunne doorsnede van bruin verkleurde Petit Granit. Het gele hats waarmee het preparaat werd geïmpregneerd, benadrukt de porositeit

TABEL 1: Dolomietconcentraties van staal Chinees blauwe hardsteen die werden bekomen door middel van verschillende analysetechnieken. De door beeldanalyse bekomen waarden zijn gemiddelde waarden.

Monster	XRD-analyse		Chemische analyse	Beeldanalyse
	% berekend Tennant & Berger (1957)	% berekend Rietveld methode	% berekend	% berekend
T7	35,2	40,1	≤ 34,9	13,3
T6	28,9	40,4	≤ 20,5	10,3
T4	25,0	34,1	≤ 16,6	6,2
T2	32,6	36,9	≤ 21,6	16,0
N4	18,2	23,4	≤ 15,8	7,6

en is geologisch gezien van Midden-Cambrium ouderdom (500 miljoen jaar). De onderzochte stalen van Petit Granit zijn (licht gedolomitiseerde) kalkstenen, hoofdzakelijk opgebouwd uit resten van crinoiden (zeelelies). Petrografisch kan deze als een bioclastische wacke/packstone tot grainstone of biospariet geklasseerd worden. Geografisch is het onderzochte staal afkomstig uit het Condroz Bekken. Op basis van macroscopische en microscopische argumenten is het staal waarschijnlijk afkomstig uit de “Bancs noirs” (geometrisch gezien het hoogste of bovenste niveau in de uitgebate lagen). De kalksteenbanken van de Petit Granit zijn geologisch gezien van Boven Tournaisiaan ouderdom (350 miljoen jaar).

Bepaling dolomiet concentraties in blauwe hardsteen

In tegenstelling tot de dolomiet concentraties vermeld in een recent artikel verschenen in Polycaro (Goegebeur, 2005) wijzen de petrografische, mineralogische en chemische analyses van Chinese “blauwe steen”, uitgevoerd door VITO, op een veel geringere concentratie van dolomiet: maximaal 20 tot 30% tegenover 70% vermeld in het artikel. Dit analyseresultaat heeft echter betrekking op een XRD-analyse van een sterk bruin verkleurd blokje genomen uit een lokale verkleurde zone van een staal van blauwe Chinese steen (COPRO, pers.mededeling) en mag zeker niet als representatief beschouwd worden voor de Chinese steen. De dolomietconcentratie werd door VITO op verschillende manieren bepaald (zie tabel 1): (1) petrografische analyse van selectief gekleurde slijpplaatjes en verwerking via beeldanalyse; (2) chemische analyse van Ca, Mg, Fe, S via ICP-AES en (3) XRD-analyse.

(1) Het slijpplaatje werd selectief gekleurd door de methode van Dickson (1966). Bij deze chemische behandeling blijft dolomiet kleurloos en kleurt calciet rood of roze. Met behulp van automatisch beeldanalyse (tellen van aantal ‘dolomiet’-pixels in het digitaal beeld) werd het percentage dolomiet in het gesteente berekend (foto's 14 en 15). Met deze techniek wordt tevens duidelijk aangetoond dat het dolomiet niet homogeen verdeeld is in het gesteente, maar preferentieel rond de stylolieten is geconcentreerd. Uit 20 beelden, verdeeld over het gehele microscopische preparaat, werd een gemiddelde waarde berekend. Deze gemiddelde waarde varieert tussen 6% en 16% (Tabel 1), de individuele waarde van 1 beeld lag tussen 3% en 25%. Door etsen van een gepolijst oppervlak van het gesteente met verdund HCl kan bovendien snel een visuele inschatting gemaakt worden van de dolomitisatiegraad en de verdeling ervan over het gesteente.

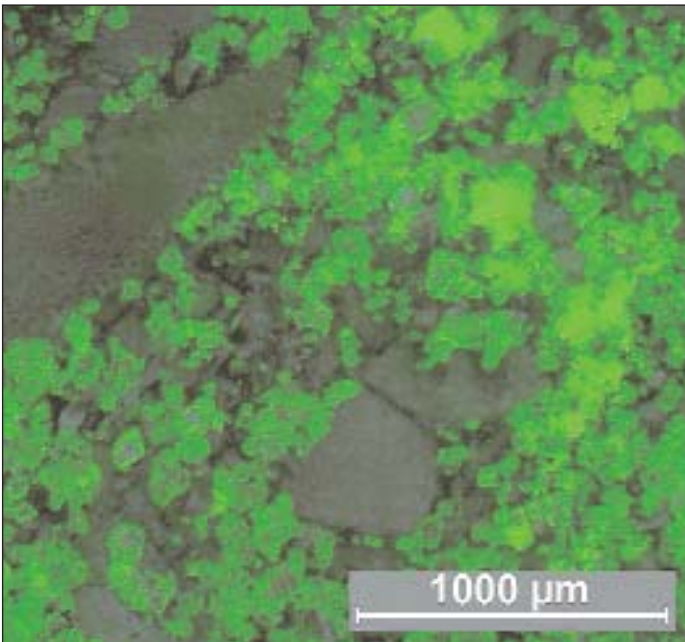
(2) Via chemische analyse kan het Ca, Mg, Fe gehalte bepaald worden, waaruit het maximaal dolomietgehalte kan berekend worden. Bij de berekening is rekening gehouden met een samenstelling van dolomiet, die kan variëren. De samenstelling van ideale (stoichiometrische) dolo-

miet kan geschreven worden als $(CaMg(CO_3)_2)$ waarbij dolomiet 50 mol% $CaCO_3$ en 50 mol% $MgCO_3$ bevat. Een deel van het $MgCO_3$ kan echter vervangen worden door $CaCO_3$ of $FeCO_3$. Uit het microscopisch en chemisch onderzoek blijkt Fe vooral afkomstig te zijn van pyriet. Er is zelfs onvoldoende Fe aanwezig om alle S uit de chemische analyses te verklaren. De afwezigheid van Fe in de dolomietkristallen werd bevestigd door SEM-EDX analyse. Via XRD analyse kan een idee bekomen worden van de stoichiometrie (mol% $CaCO_3$ gehalte) van de dolomieten door bepaling van de exacte positie van de [104] diffractiepiek (Lumsden, 1979). De geanalyseerde dolomieten zouden ongeveer 54 mol% $CaCO_3$ bevatten volgens deze methode. Wanneer hiermee rekening wordt gehouden, komt men via de chemische analyse tot een maximaal dolomietgehalte van 16-35 % (Tabel 1). Calciet kan echter verschillende mol% $MgCO_3$ bevatten, waardoor dit berekende dolomietgehalte nog te hoog wordt ingeschat.

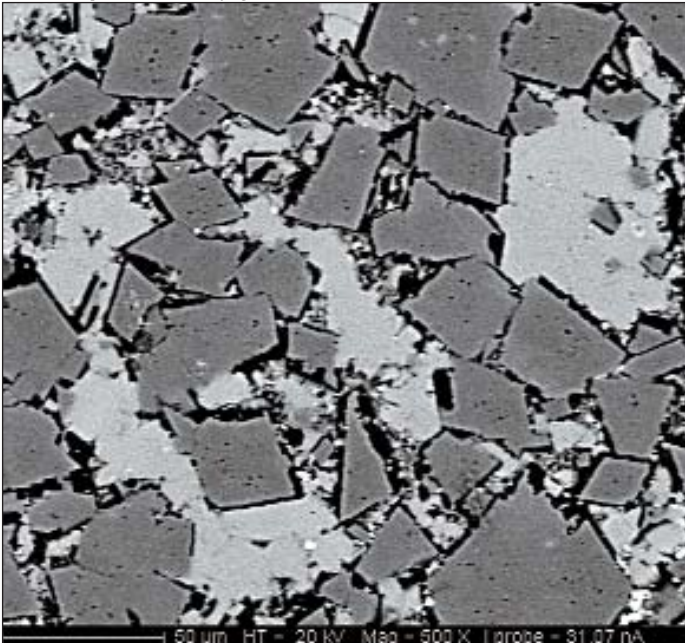
(3) via XRD-analyse werd de verhouding calciet/dolomiet bepaald aan de hand van de intensiteiten van de diffractiepieken van calciet en dolomiet. De verhouding calciet/dolomiet werd bepaald volgens de methode van Tennant en Berger (1957) en volgens de Rietveldmethode (1969). De dolomiet concentraties bepaald via de Tennant en Berger methode variëren van 25 tot 35% (Tabel 1) en de dolomiet concentraties bepaald via de Rietveld methode van 34 tot 40% (Tabel 1). De intensiteit van de XRD-diffractiepieken van dolomiet zijn echter afhankelijk van de samenstelling (stoichiometrie), kristalliniteit (ordeningsgraad van de Ca en Mg-ionen), en korrelgrootte van het geanalyseerde dolomiet. Daarnaast kan ook nog eens interferentie optreden van diffractiepieken, bijvoorbeeld van kwarts [102] en calciet [113] (Lumsden, 1979). De Tennant en Berger methode geeft volgens Lumsden (1979) voor niet stoichiometrische dolomiet aanleiding tot een overschatting van het dolomiet gehalte, vooral bij lage dolomietgehalten.

Volgens XRD-resultaten van de dolomieten zou het mol% $CaCO_3$ gehalte in deze dolomieten ongeveer 54% bedragen. Dit zou dus een verklaring kunnen zijn voor de hoge dolomiet concentraties bepaald via XRD-analyse. Naast stoichiometrie spelen echter ook andere factoren een rol, zoals ordeningsgraad van de Ca en Mg-ionen die in alternerende lagen voorkomen tussen de CO_3^{2-} ionen, en de korrelgrootte van het materiaal (Lumsden, 1979). Lumsden (1979) besluit zelf dat visuele technieken of point counting (het systematisch tellen van korrels) voor bepaling van het dolomietgehalte over het algemeen meer betrouwbare resultaten oplevert.

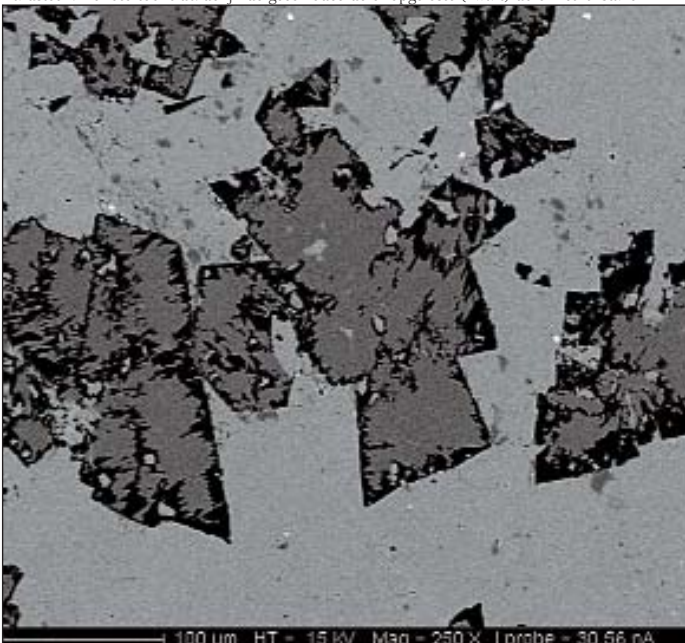
Op basis van de in TABEL 1 bekomen resultaten wordt de beeldanalysetechniek in combinatie met een eenvoudige chemische analyse als meer betrouwbaar naar voren geschoven. De vergelijkende dolomietbepaling gebeurde slechts op één steen en is dus evenmin representatief



Microscopische opname in fluorescerend licht, waarbij de opgeloste dolomietkristallen (geelgroene kleur = open holtes) duidelijk geaccentueerd worden (idem beeld als foto 10)



Elektronenmicroscopische opname (BSEM) van de bruin verkleurde zone van Belgische blauwe hardsteen. De foto toont duidelijk de gecorrodeerde of opgeloste (zwart) dolomietkristallen



Elektronenmicroscopische opname (BSEM) van de bruin verkleurde zone van Chinese blauwe steen. De foto toont gedeeltelijk gecorrodeerde (opgeloste) dolomietkristallen (zwart)

te noemen. Het dolomietgehalte van het onderzochte verkleurde staal van verweerde gedolomitiseerde Belgische blauwe hardsteen werd via chemische weg bepaald. Dit gaf de volgende resultaten: 22,8 - 28,2 % dolomiet in het niet verkleurde deel, en 16,7 - 18,3 % dolomiet in het verkleurde deel.

Is verkleurde blauwe hardsteen minder duurzaam?

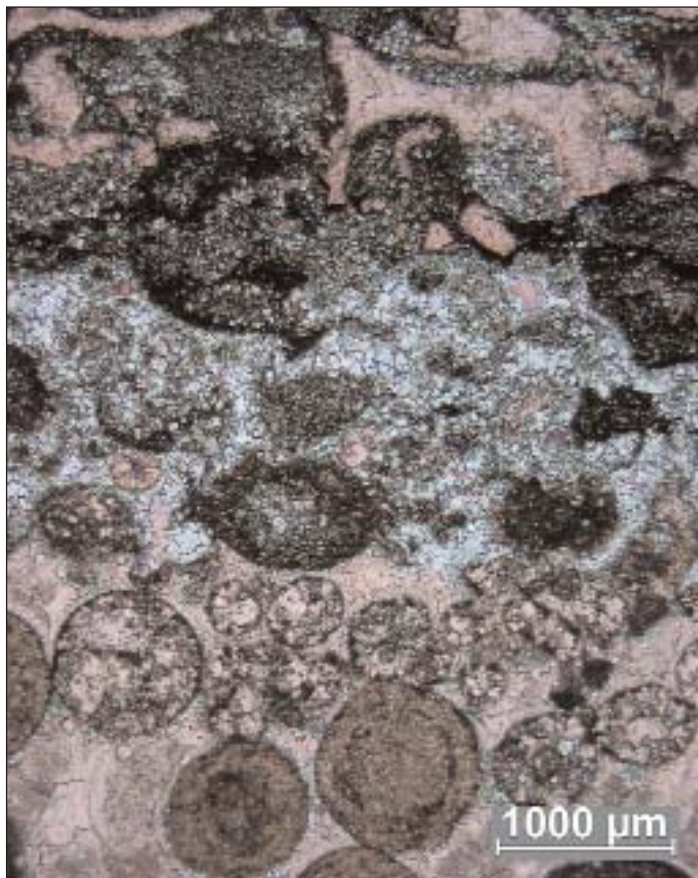
Het verweringsgedrag van nieuwe blauwe hardsteensoorten en potentiële kandidaat vervangers voor de klassieke Belgische blauwe hardsteen, is moeilijk in te schatten omdat men over onvoldoende historische informatie beschikt. Zelfs de versnelde verouderingstesten die momenteel op blauwe hardsteen worden toegepast zoals de NBN EN 13919 kunnen in vraag worden gesteld omdat deze (te) agressief zouden kunnen zijn. Zo zijn de beweringen, waarnaar verwezen wordt in het jongste nummer van Polycaro (Goegebeur, 2005), als zou een bruine verkleuring van Chinese hardsteen, ten gevolge van hoger vermelde agressieve zuurproef, een negatieve invloed hebben op de duurzaamheid van de steen, wetenschappelijk zeker niet bewezen. Het gaat in de proef immers enkel over het optreden van esthetische fenomenen zoals storende bruine verkleuringen. Het is anderzijds wél zo dat **de storende vlekvorming die op verschillende plaatsen in België in Chinese steen is waargenomen, zich in de onmiddellijke buurt situeert van stylolieten (zwarte voegen) die in dit geval ook waterdoorlatend waren. Deze bruin verkleurde materialen zullen inderdaad minder goed scoren qua fysieke weerstand, niet omdat ze verkleurd zijn maar wél door de aanwezigheid van open voegen.** Blokken steen met dergelijke fouten (zoals open stylolieten) zouden in principe, bij oplevering (d.w.z. voor plaatsing ervan) niet door de kwaliteitscontrole mogen glippen.

De beschikbare technische gegevens van de Chinese blauwe hardsteen anderzijds wijzen op een evenwaardige en voor sommige fysische parameters zelfs een verhoogde fysische weerstand (= duurzaamheid) in vergelijking met de gemiddelde waarden van de Belgische blauwe hardsteen en de andere blauwe hardsteensoorten op de markt (tabel 2). Een recent bezoek aan China heeft toegelaten om vast te stellen dat de Chinese hardsteen reeds sinds de 12e eeuw werd gebruikt (Qufu, tempelcomplex ter ere van Confucius). De historische monumenten die reeds eeuwen aan de atmosfeer zijn blootgesteld, vertonen een beige grijze patina zonder storende vlekken (foto 16).

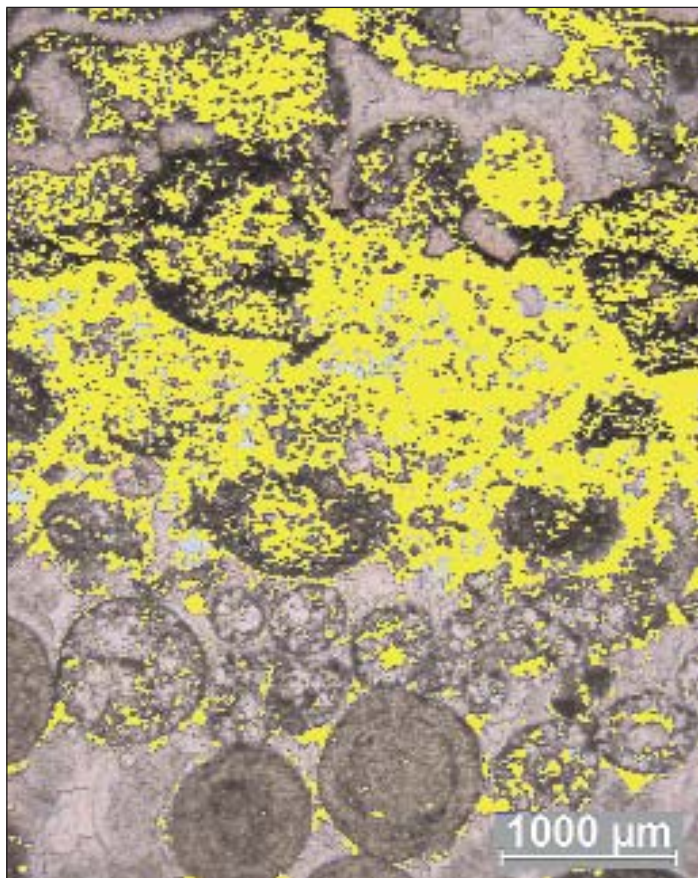
Het dolomitatie-proces van blauwe hardsteen kan inderdaad een licht verhoogde porositeit met zich meebrengen waarin roest kan neerslaan, indien fijn verdeelde pyriet in de hardsteen wordt geoxideerd. Deze oxidatie is alleen mogelijk indien water tot bij de pyriet geraakt. Alle kalksteensoorten kunnen virtueel gedolomitiseerd zijn, en alle op de markt voorkomende blauwe hardsteensoorten bevatten virtueel fijn verdeeld pyriet. Vandaar dat een goede geologische kennis van het gesteente en van de verschillende mogelijke kwaliteiten ervan (dit komt overeen met de opbouw en de samenstelling van de opeenvolgende banken in één groeve of die van banken van éénzelfde gesteentesoort maar in geografische van elkaar onderscheiden gebieden) essentieel is. **Een petrografisch onderzoek van het materiaal kan op voorhand veel naringheid besparen, zowel voor de producent van het ruwe product als voor de leverancier van de afgewerkte producten, als voor de klant.** Een goede petrografische karakterisering van alle herkenbare gesteenteban-

ken (en kwaliteiten) in de groeve is dus aangewezen, en dit bij alle natuursteenproducten, niet alleen bij de ingevoerde concurrerende buitenlandse producten maar ook bij de inheemse “klassieke” materialen. Immers duurzaamheid wordt bepaald door de intrinsieke kenmerken van het gesteente. Als intrinsieke kenmerken worden beschouwd de mineralogische samenstelling, de textuur of de ruimtelijke verhouding

en de onderlinge binding van de componenten. Deze kenmerken bepalen immers de fysische of chemische weerstand van de steensoort. Het is ook moeilijk om de duurzaamheid van een materiaal in te schatten enkel op basis van één monster waarvan dan nog de juiste herkomst onbekend is. De nauwkeurige bepaling van het gemiddelde dolomietgehalte van een gedolomitiseerde kalksteen is niet evident. Dit mag



Microscopische opname van een slijpplaatje van selectief gekleurde Chinese blauwe steen, waarbij calciet roze kleurt en de niet ijzerrijke dolomiet kleurloos blijft



Microscopische opname van foto 14 bewerkt via automatische beeldanalysetechnieken. Dolomiet is nu geel gekleurd en het percentage kan automatisch berekend worden, in dit geval 20,4 %

TABEL 2: Vergelijkende tabel van de vrij beschikbare fysisch-technische karakteristieken (gegevens bekomen van COPRO) van verschillende soorten “blauwe hardsteen” die momenteel op de Belgische markt worden aangeboden. Opvallend is dat er in de vakliteratuur weinig of geen melding wordt gemaakt van de statistische spreiding op de resultaten. Het betreft hier ook gemiddelde waarden waarbij geen enkele informatie beschikbaar is over de exacte herkomst (geologische eenheid in groeve) van de stalen waarop de proeven zijn uitgevoerd.

Karakteristiek	Eenheid	BelgischBlauw	Chinees Blauw	Vietnamees Blauw	Iers Blauw
Schijnbare dichtheid	Kg/m ³	2687	2700	2665	2689
Buigsterkte	N/mm ²	16,7	16,9	17,3	14,7
Treksterkte	N/mm ²	-	8,83	4,95	6,4
Druksterkte	N/mm ²	157,9	221,53	189,22	133,3
Krastest	Mm	0,22	0,25	0,25	0,5
Slijtvastheid	Mm/1000m	2,87	3,33	2,73	4,3
Capillariteits-coëfficiënt		Niet capillair	Niet capillair	Niet capillair	Niet capillair
Vorstbestendigheid		vorstvrij	vorstvrij	vorstvrij	vorstvrij
Waterabsorptie		0,28	0,05	0,03	0,13
Geluidssnelheid	m/s	5527	-	-	5499
Thermische uitzetting	Mm/mK	0.0046	-	-	-
Statistische					
elasticiteitsmodulus	Gpa	86.9	-	-	-
Dynamische elasticiteitsmodulus	Gpa	77.6			

omwille van de te beperkte representativiteit zeker niet uitgevoerd worden op een te klein fragment van het gesteente. Op basis van een vergelijkend onderzoek kan hier gesteld worden dat een combinatie van chemische analyses en automatische beeldverwerking op gekleurde slijpplaatjes voor dolomietbepaling van blauwe hardsteen, de beste resultaten geeft.

Besluit

Zowel de inheemse Belgische blauwe hardsteen als de Chinese blauwe steen (en allicht ook andere Europese en Aziatische blauwe hardsteenvarianten) kunnen onesthetische verkleuringen vertonen, door blootstelling aan ons West Europees klimaat. Het mechanisme van deze verkleuring werd door VITO via petrografisch/microscopisch onderzoek ontrafeld. Deze verkleuring blijkt in beide onderzochte gevallen aan dezelfde mineralogische parameters toe te schrijven: namelijk de aanwezigheid van fijn verdeeld pyriet (ijzerdisulfide) én de aanwezigheid van dolomiet. Door oxidatie van pyriet treedt een selectieve oplossing van dolomiet op. De selectieve oplossing zorgt voor een verhoogde porositeit. Hierdoor verhoogt ook de kans op indringen van atmosferisch water, wat waarschijnlijk op zijn beurt het oxidatieproces van pyriet versnelt. Deze oxidatie is eveneens verantwoordelijk voor de vorming en neerslag van goethiet (roest) dat uiteindelijk de bruinachtige verkleuring van de blauwe hardstenen veroorzaakt. Deze verkleuring wordt in de hand gewerkt door open stylolieten waarlangs water het gesteente kan binnendringen. Het voorkomen van deze open stylolieten is allicht de voornaamste oorzaak van sterk verminderde fysische weerstand en duurzaamheid van blauwe hardsteen, of deze nu gedolomitiseerd en verkleurd is of niet.

Natuurlijk bleekgrijs tot lichtbeige verouderingspatina op Chinese blauwe steen (12e eeuw). Confucius tempel, Qufu, China



REFERENTIES

- *Dickson, J.A.D., 1966. Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *Journal of Sedimentary Petrology*, 36, 491-505.
- *Dreesen, R., Dusar, M. & Doperé, F., 2001: Atlas natuursteen in Limburgse monumenten. Geologie, beschrijving, herkomst en gebruik. Limburgse Koepel voor Natuurstudie, Provinciaal Natuurcentrum, Bokrijk, Genk, 295 p.
- *Dusar, M., Dreesen, R., De Naeyer, A., 2003: Gobertangesteent, in: Technische fiches van natuursteen gebruikt in België. Handboek Onderhoud, Renovatie en Restauratie. Bouwmaterialen. Natuursteen. Kluwer, Afl. 15.
- *Dreesen, R., Nielsen, P. & Lagrou, D., 2005. The staining of blue stone limestones petrographically unraveled. *Proceedings of the 10th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, J.J. Hughes, A.B. Leslie and J.A. Walsh (Eds.), University of Paisley, Scotland, UK, 2005, Extended abstracts and CD-ROM, pp. 25-26.
- *Cnudde, C., Harotin, J.J. & Majot, J.P., 1987: Stenen en marmers van Wallonië. *Archieven voor Moderne Architectuur*, Brussel & Ministerie van het Waals Gewest (Directie van Natuurlijke Rijkdommen en Leefmilieu), Namen, 185 p.
- *Goegebeur, P., 2005: Met alle Chinezen...maar niet met de Vietnamezen. *Polycaro*, nr.11, pp. 36-43.
- *Groessens, E., 2002. Geologische verhalen, in: *Natuursteen leeft - Siersteen in België - Stand van zaken*, Pierres et Marbres de Wallonie, pp. 22-23.
- *Lumsden, D.N. (1979): Discrepancy between thin-section and X-ray estimates of dolomite in limestone. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49 (2), 429-436.
- *Pierres et Marbres de Wallonie vzw, 2002: Arduin/Belgische blauwe hardsteen© in: *Natuursteen leeft. Siersteen in België. Stand van Zaken*, Technisch dossier, pp. 136-141.
- *Rietveld, H., 1969. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- *Slinger, A., Janse, H. & Berends, G., 1980. *Natuursteen in monumenten*. Rijksdienst voor de Monumentenzorg. Zeist. Bosch & Keuning n.v., Baarn, 120 p.
- *Tennant, C.B., and Berger, R.W., 1957. X-ray determination of dolomite/calcite ratio of a carbonate rock. *American Mineralogist.*, 42, 23-29.
- *WTCB, 2001: Belgische blauwe hardsteen of "Petit Granit" uit het Tournaisiaanse geologische tijdperk. *Technische voorlichting* 220, 58 p.

Roland Dreesen, Peter Nielsen, David Lagrou & Myrjam Mertens
VITO (Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek)
Expertisecentrum Materiaaltechnologie
Boeretang 200
2400 Mol