

# A KATÓDLUMINESZCENS MIKROSZKÓPIA ARCHEOMETRIAI ALKALMAZÁSAI

Bajnóczi Bernadett

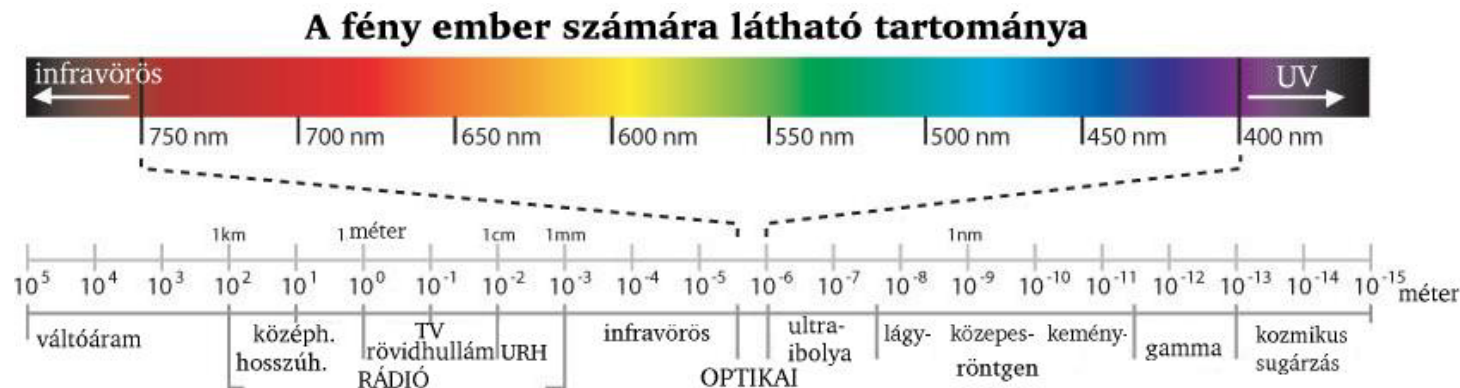


*Magyar Tudományos Akadémia*  
**Geokémiai Kutatóintézet**  
ARCHEOMETRIAI KUTATÓCSOPORT

# Katódlumineszcencia

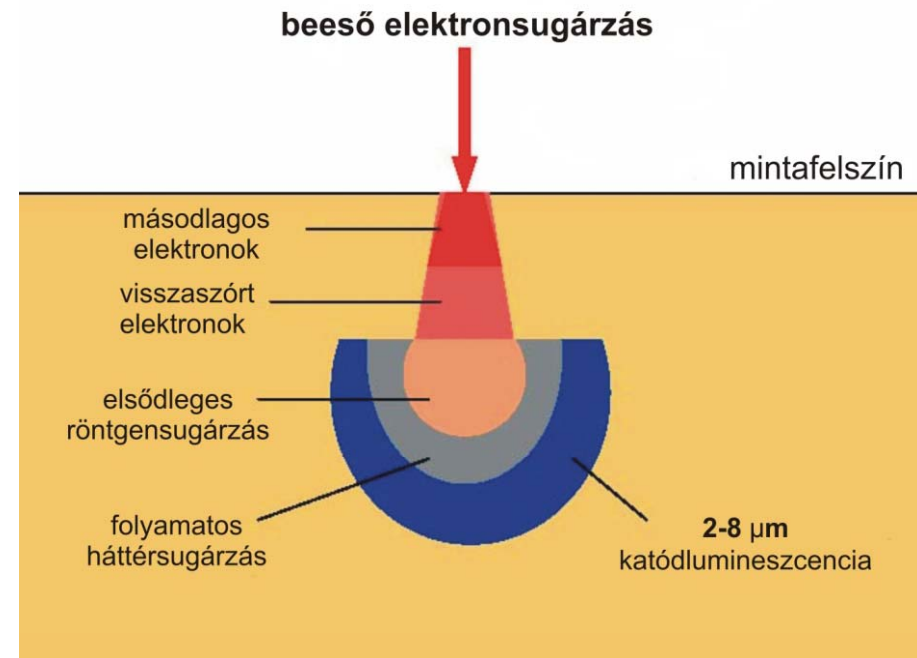
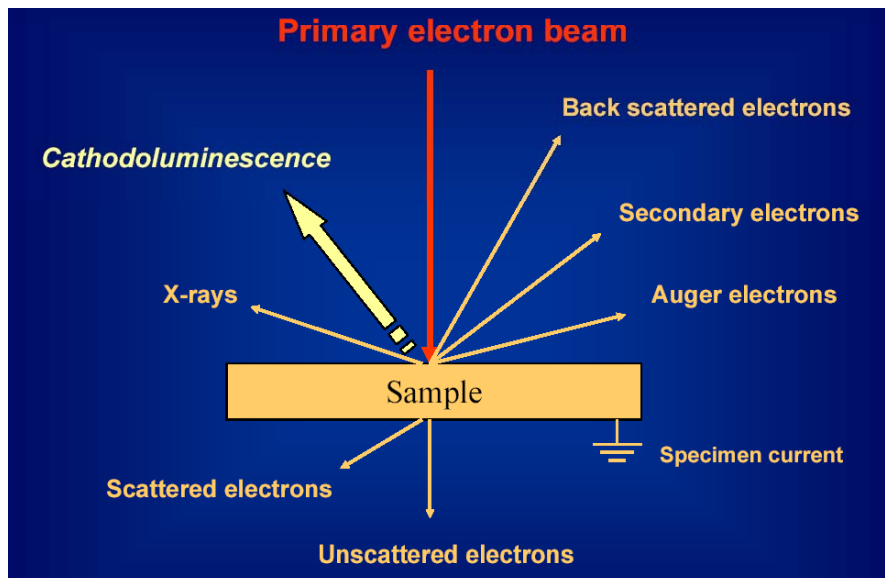
(cathodoluminescence, CL)

- elektron-gerjesztéses jelenség: nagy energiájú elektronsugárzás (katódsugárzás) által előidézett fénykibocsátás
  - fluoreszcencia: a lumineszcencia időtartama  $<10^{-8}$  másodperc
  - foszforeszcencia: a lumineszcencia időtartama  $>10^{-8}$  másodperc
- az elektronsugárzás és az anyag közti kölcsönhatás hatására kibocsátott látható fény (380-760 nm) + UV, IR fotonok
- a gerjesztés visszafordítható és nem okoz tartós károsodást vagy változást a mintában
- más lumineszcencia: fotolumineszcencia (UV fotonok  $\rightarrow$  fluoreszcens mikroszkópia), radiolumineszcencia (rtg), termolumineszcencia (hő), ionlumineszcencia (ion), ...



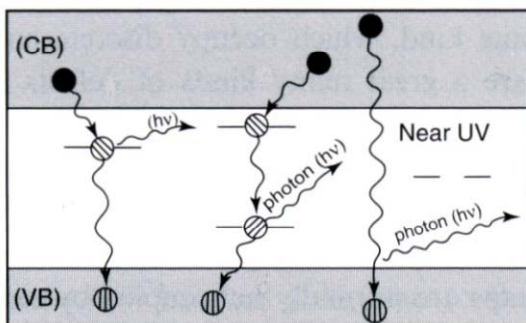
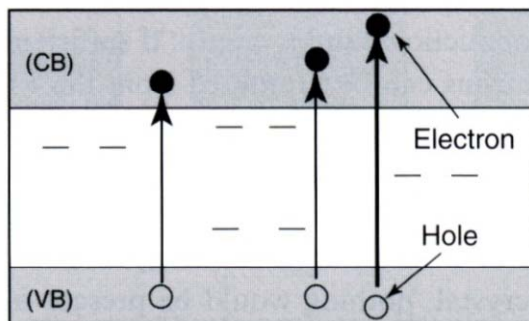
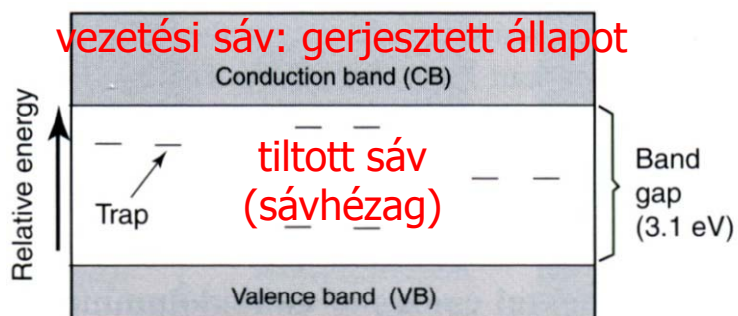
# Az elektron és az anyag közti kölcsönhatások típusai

- szórt, visszaszórt és másodlagos elektronok, karakterisztikus röntgensugárzás, folyamatos háttér röntgensugárzás, katódlumineszcencia (Id. elektron-mikroszkop, pásztázó elektronmikroszkóp)
- CL: viszonylag nagy térfogatból, a minta felszínétől számított 2-8  $\mu\text{m}$  mélységből származik (legrosszabb felbontású képet adja)



kölcsönhatási/gerjesztési  
térfogat az anyagban

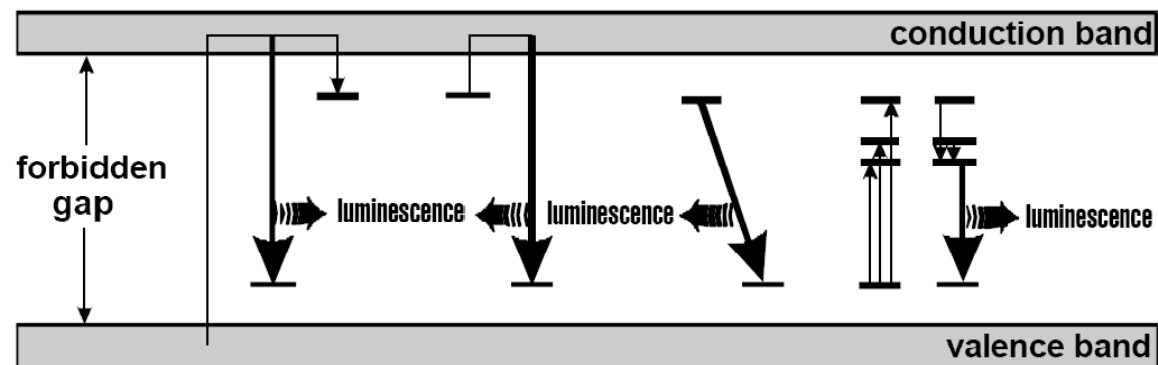
# Lumineszcencia-központok



tiszta, hibamentes szigetelők: a sávhézag (tiltott sáv) UV foton energiájának felel meg  
szennyezett, hibákat tartalmazó szigetelők: a szennyeződések energiaszintje közti különbség látható foton energiájának felel meg

Szigetelők esetén (pl. ásványok) diszkrét energiaszinteken „hibák” lehetnek jelen a tiltott sávban, típusaik:

- rácshibák (vakanciák, kötéshibák, rendeződési hibák, károsodások, rácstorzító szennyezők), diszlokációk
- szennyezők a kristályrácsban – betöltetlen héjú ionok (főleg átmeneti fémek, ritkaföldfémek, aktinidák, nehézfémek)
  - aktivátorok: lumineszcenciát előidéző helyettesítő nyomelemek
  - erősítők
  - kioltók: gyengítik vagy megakadályozzák a lumineszcenciát



# A katódlumineszcencia detektálása

**Vizuális** – dokumentum: fotó

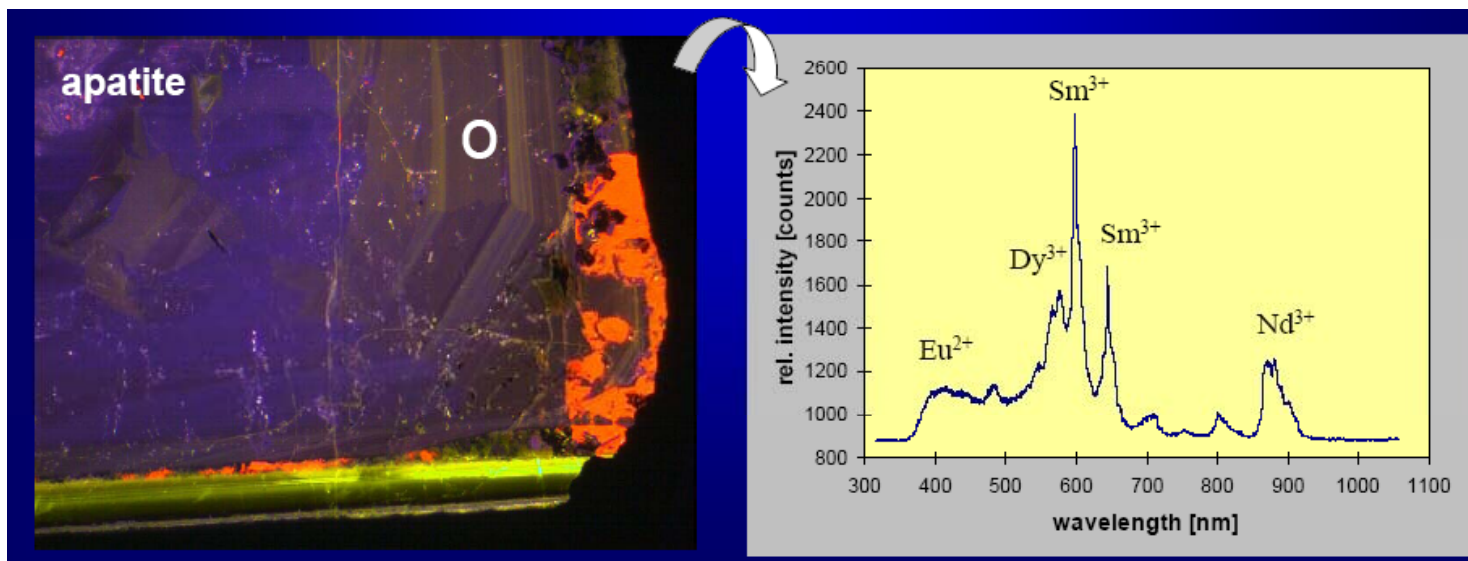
CL mikroszkópia:

- szín, intenzitás (nem lumineszkál - tompa/halvány - fényes), eloszlás, szövet
- különböző fázisok-ásványgenerációk elkülönítése szín és intenzitás alapján
- fázisok belső szerkezetének, hibájának és zonációjának láthatóvá tétele
- szubjektív megítélés!

**Spektrális** – dokumentum: spektrum

CL spektroszkópia:

- aktivátorok azonosítása
- nyomelemek, kötésük, szerkezeti pozíciójuk és koncentrációjuk detektálása
- rácshibák kimutatása, reális szerkezet meghatározása



# Mintaelőkészítés



(polírozott) vékonycsiszolat



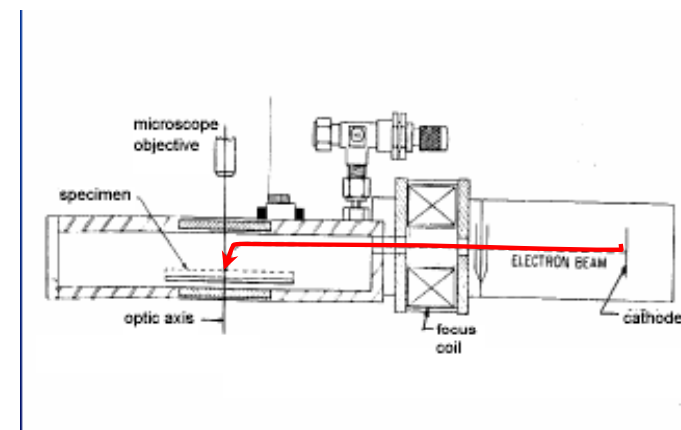
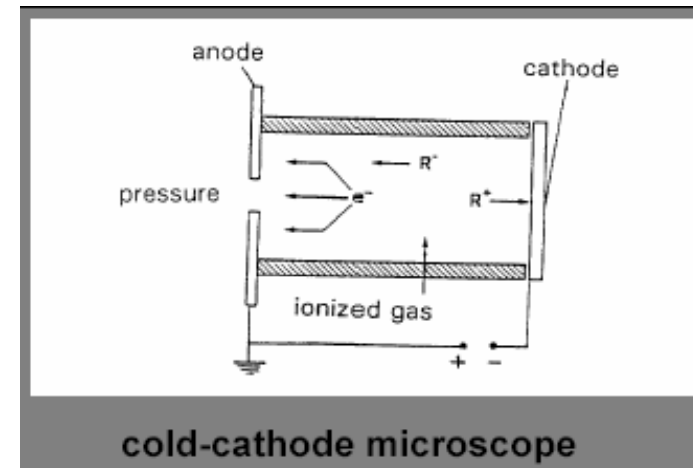
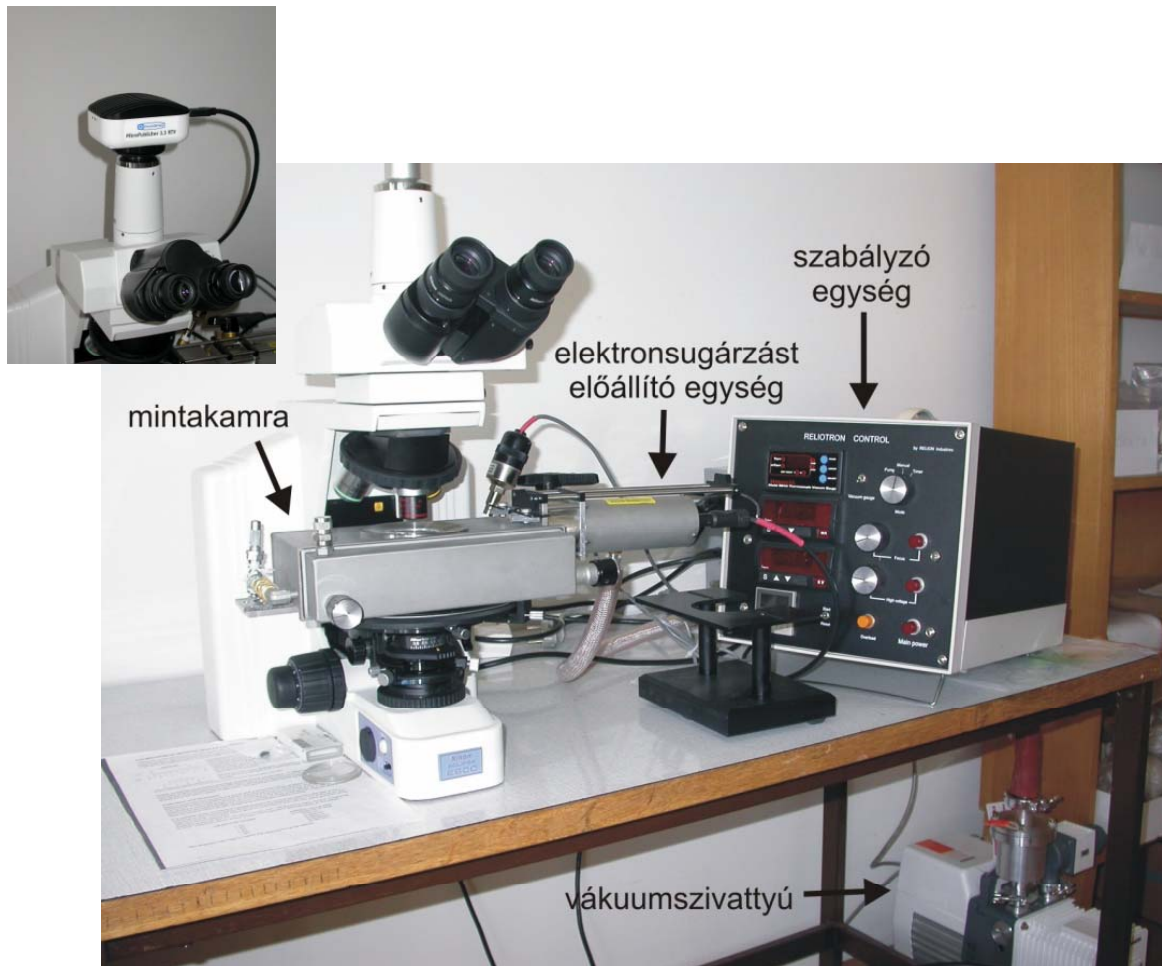
(polírozott) beágyazott preparátum



(polírozott) töredék

# Vizsgálat (roncsolásmentes)

Katódlumineszcens mikroszkóp: RELIOTRON ún. „hideg-katódos berendezés”  
Nikon Eclipse 600 mikroszkópon, dokumentáció: fotó, előny: váltakozó  
üzemmód (POL vagy CL) ugyanazon a ponton



# Karbonátásványok

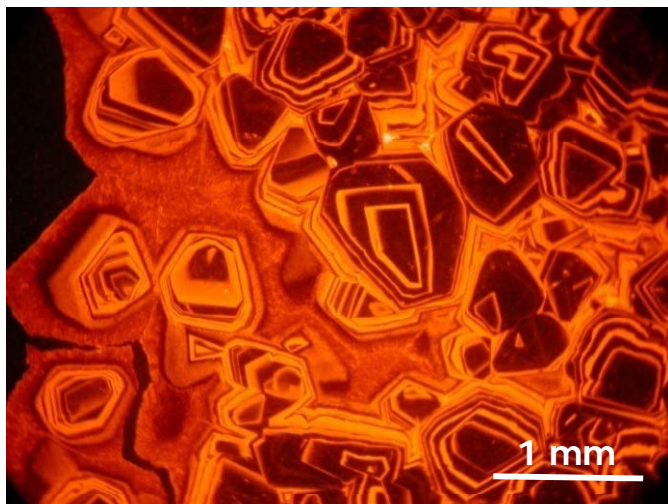
A rácsban a Ca (és a Mg) helyére beépülő  $Mn^{2+}$  ionok okozzák elsősorban az aktivációt, lumineszcencia már 10-20 ppm Mn-tartalomnál kialakul.

[Ritkaföldfémek (Sm, Tb, Dy, Eu, ...) szintén előidézhethetnek lumineszcenciát.]

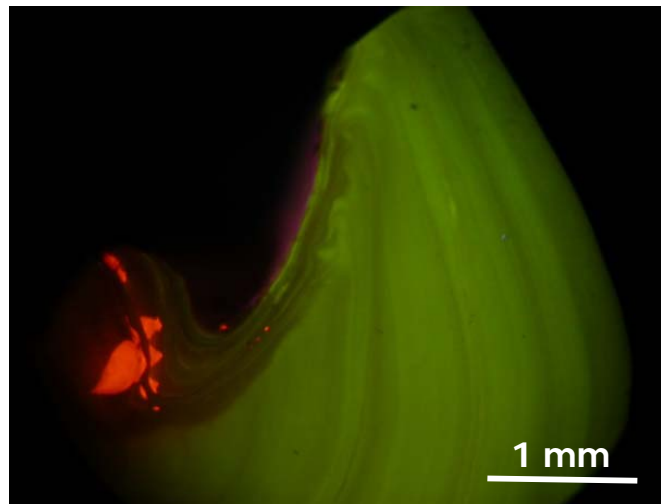
$Fe^{2+}$  a lumineszcenciát gyengíti ill. (3000-4000 ppm felett) kioltja.

Karbonátásványok elkülönítésére a katódlumineszcens mikroszkópia megfelelő módszer, mivel a Mn okozta lumineszcencia más színű:

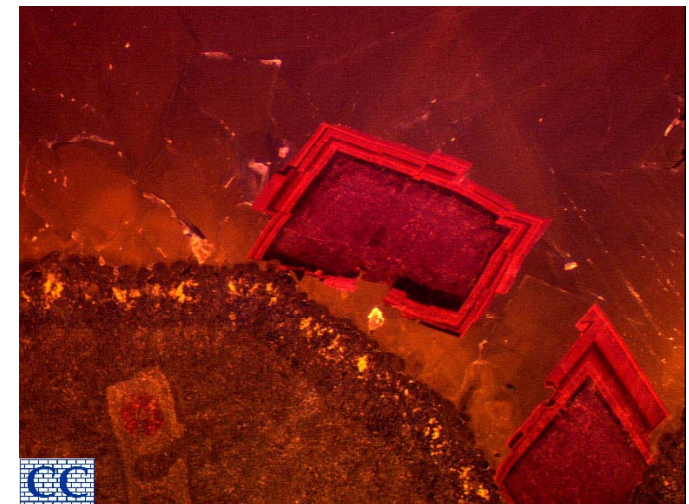
- kalcit: narancsvörös-narancssárga, aragonit: zöld, dolomit: vörös, narancs
- különböző karbonátgenerációk különböző Mn- (és Fe-)tartalommal, azaz különböző intenzitással jelenhetnek meg



zónás kalcitkristályok  
(meszes kongréción)



aragonitos kagylóhéj  
(Unio)

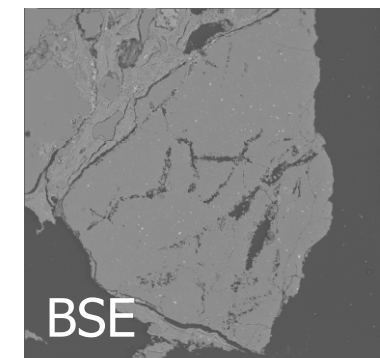
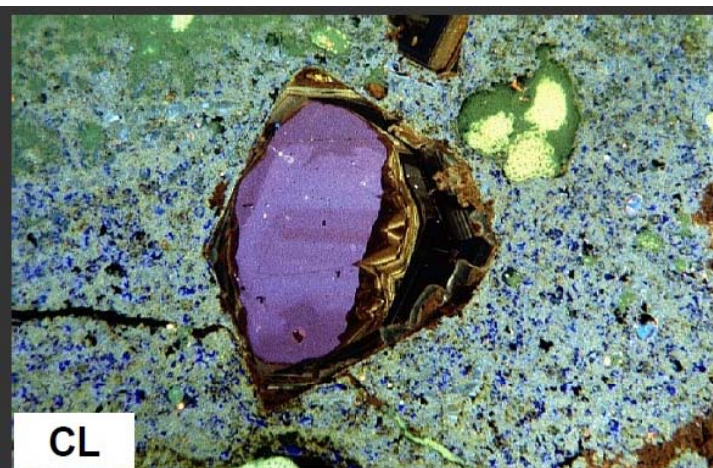
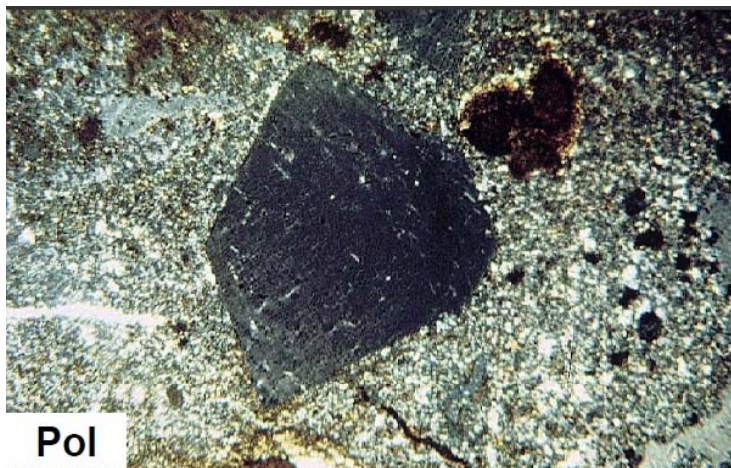
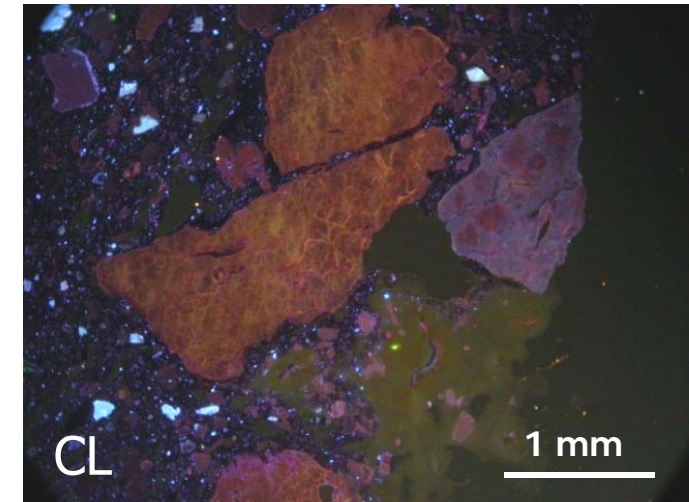


dolomit és kalcit  
üledékes kőzetben

# Kvarc

A katódlumineszcenciát számos szennyező ion (Al, Ge, Fe, Ti, Li, Na, K, H) és rácshiba okozza. Változatos lumineszcens szín, amely (bizonyos határokon belül) jelzi a kvarc képződési környezetét. De a színe változik az elektronbombázás során!

- kék-lila szín: mélységi magmás kőzetek, vulkáni kőzetek fenokristályai, nagy metamorf fokú kőzetek
- vörös szín: vulkáni alapanyag kvarca
- barna szín: (regionális) metamorf kőzetek
- (rövididejű) kék-zöld szín: hidrotermális és pegmatitos kvarc
- nem-lumineszkáló kvarc: másodlagos (alacsony hőmérsékleten keletkezett) ásvány homokkövekben



kvarc-fenokristály riolitban [Götze et al. (2001) Mineralogy and Petrology 71, 225-250.]

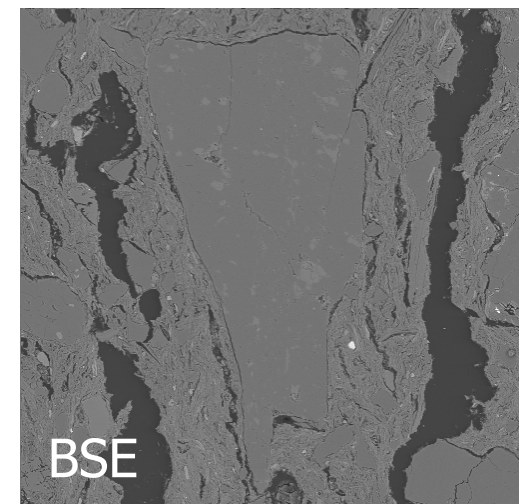
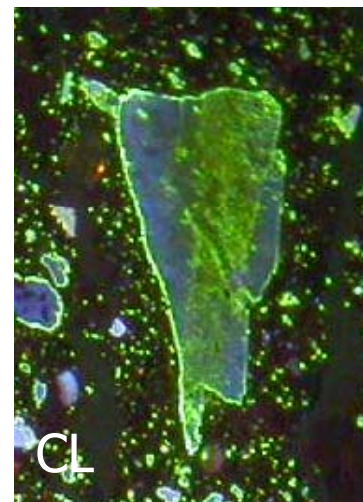
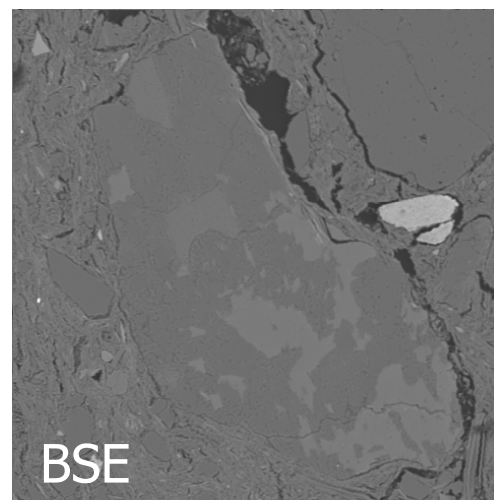
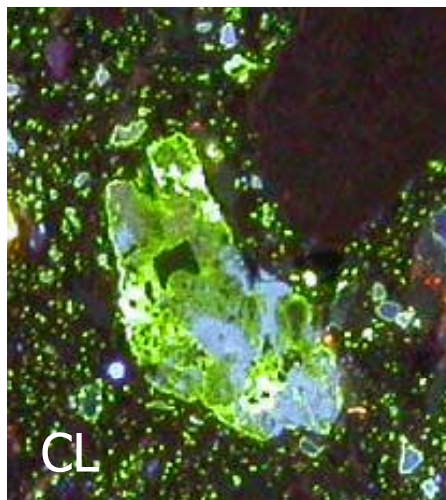
# Földpátok

A katódlumineszcenciát többféle centrum okozza:  $Mn^{2+}$ : zöldessárga,  $Fe^{3+}$ : vörös, szerkezeti hibák,  $Cu^{2+}$  és  $Eu^{2+}$ : kék

Különböző szín az aktivátorok változatos koncentrációja (a különböző kristályosodási körülmények) miatt: magmás-metamorf kőzetek plagioklásza – gyakorlatilag minden szín (sokszor zöld), alkáliföldpátja – főleg vörös (albit) és kék (káliföldpát); üledékes földpátok – többnyire nincs lumineszcencia.

Átalakulás, zonáció, szételegyedés megjeleníthető.

Különböző földpátgenerációk elkülöníthetők szín és intenzitás alapján.



plagioklász: zöld CL, káliföldpát: kék CL

plagioklász: zöld és kék CL

A katódlumineszcencia a földpátkristályok belső szerkezetéről a polarizációs mikroszkópnál és az elektronmikroszondánál több információt ad.

# Felhasználási területek

- A katódlumineszcens mikroszkópia elterjedt vizsgálati módszer a geotudományok és az anyagtudományok számos területén, pl. geológiai folyamatok rekonstrukciójához: ásványképződés, növekedési zónásság, mállás, diagenézis, oldatáramlás.
- Kiegészíti a természetes és mesterséges anyagok hagyományos optikai/polarizációs mikroszkópi (petrográfiai) vizsgálatát, mivel az ásványok (fázisok) és a szövet részletesebb megfigyelését teszi lehetővé.
- Hatékony módszer az ásványfázisok azonosítására, különböző ásványgenerációk kimutatására, ásványok belső szerkezetének megismerésére és a nyomelemek és/vagy rácshibák térbeli eloszlásának megjelenítésére (geokémiai információ).
- Képanalizáló módszerek együttes használatával mennyiségi ásványeloszlási vizsgálatok végezhetők.

# Archeometriai felhasználás

A katódlumineszcens mikroszkópia a természetes eredetű kőzetanyagok (pl. *márvány, mészkő, homokkő, tűzkő, kvarcit*) és a mesterségesen előállított tárgyak (pl. *kerámiák, téglák, mázak*) részletes **szöveti, ásványos összetételi**, esetlegesen **kémiai összetételi** vizsgálatára használható, ami alapján következtethetünk pl.

- a **felhasznált nyersanyagra**,
- a **származási helyre** (a felhasznált nyersanyag geológiai forrására - provenienciára),
- a **készítés menetére**.

# Márvány építő- és díszítőkövek, műtárgyak

Elsősorban a fehérmárványok eredetének-származási helyének (bányahelyének) meghatározása problémás (K-mediterrán, Ny-mediterrán és alpi márványbányák).



ókori K-mediterrán fehérmárvány lelőhelyek

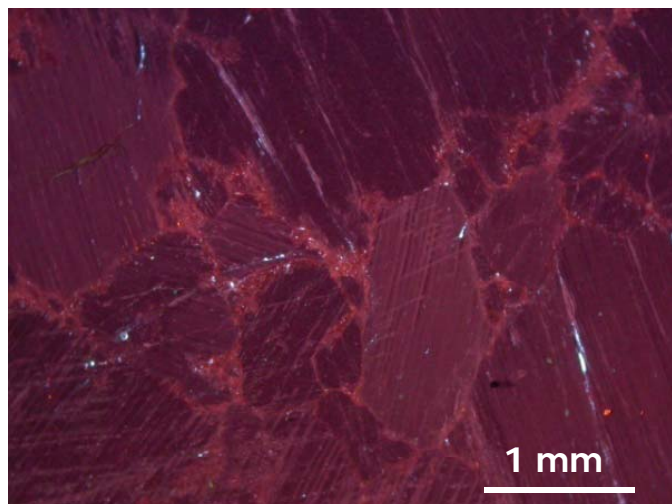
A márványok - metamorf karbonátos kőzetek CL vizsgálata csak kb. az utóbbi két évtizedben indult meg, mert korábban úgy gondolták, hogy a márványok lumineszcenciája meglehetősen egyforma.

Kiderült, hogy a CL alkalmazható márványokra is. Megfigyelendő jelenségek: lumineszcens szín és intenzitás (ásványok azonosítása), eloszlás (pl. zónásság), kőzet szövete.

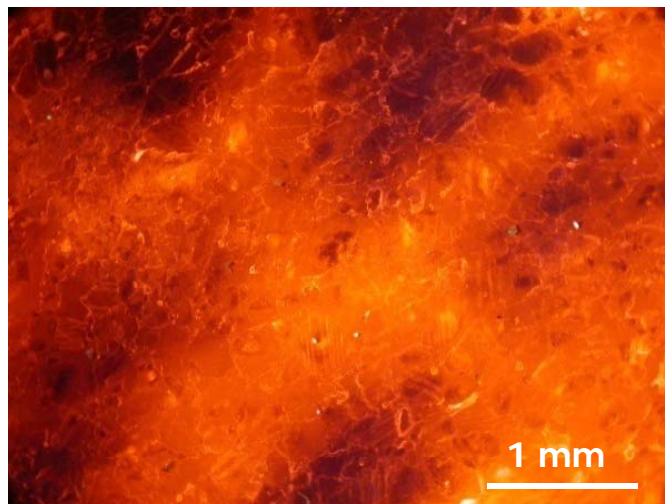
Fehérmárványokban észlelt lumineszcens színek:

- kalcit: narancs, kék (ha a Mn < 5 ppm), lila
- dolomit: vörös, lila

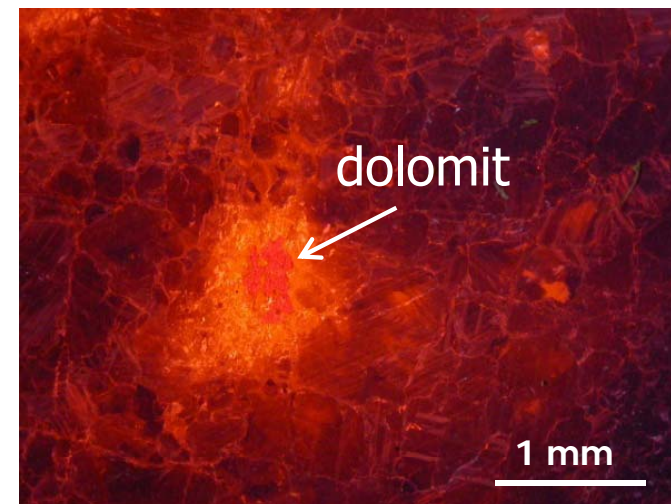
Anatóliai kalcitmárványok [Zöldföldi Judit (Tübingen) mintái]



homogén lila színű lumineszcencia, Usak



heterogén narancs színű lumineszcencia



dolomitzemcse gyengén lumineszkáló kalcitmátrixban, Afyon

Barbin et al. (1992): olasz, görög, török és francia ókori lelehek anyagának feldolgozása, többféle szöveti típus elkülönítése (3 csoport). Hasonló szövetet mutat több kőfejtő márványanyaga, ezért önmagában nem alkalmas a lelőhelyek biztos elkülönítésére, pl. szemcseméret-vizsgálattal és stabilizotóp-elemzéssel kell kombinálni.

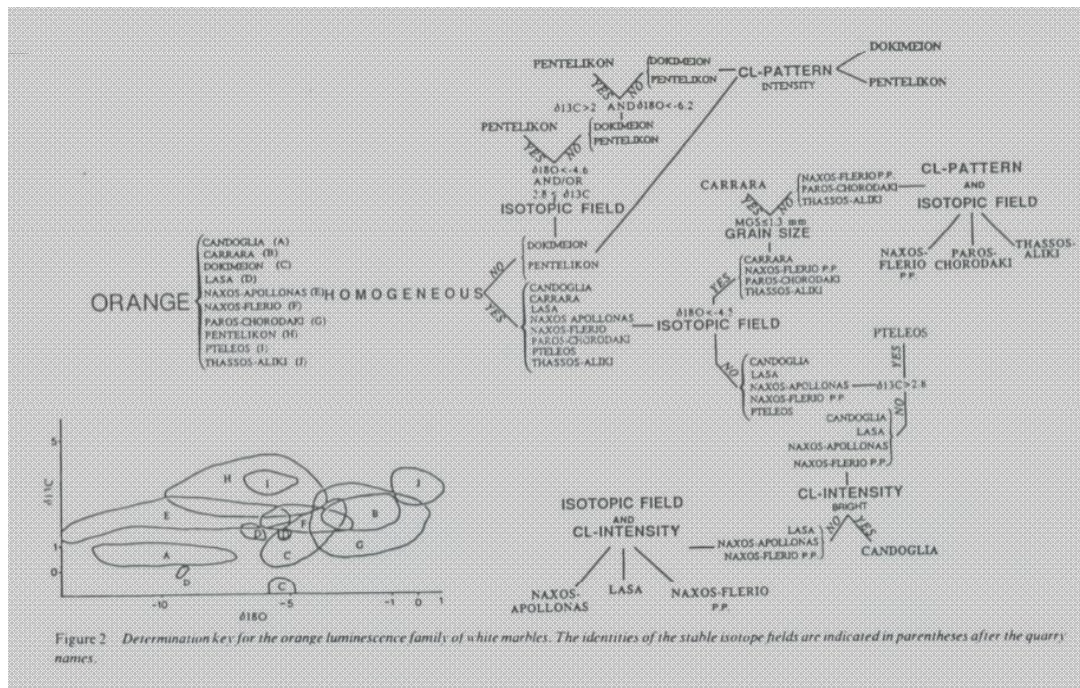


Figure 2 - Determination key for the orange luminescence family of white marbles. The identities of the stable isotope fields are indicated in parentheses after the quarry names.

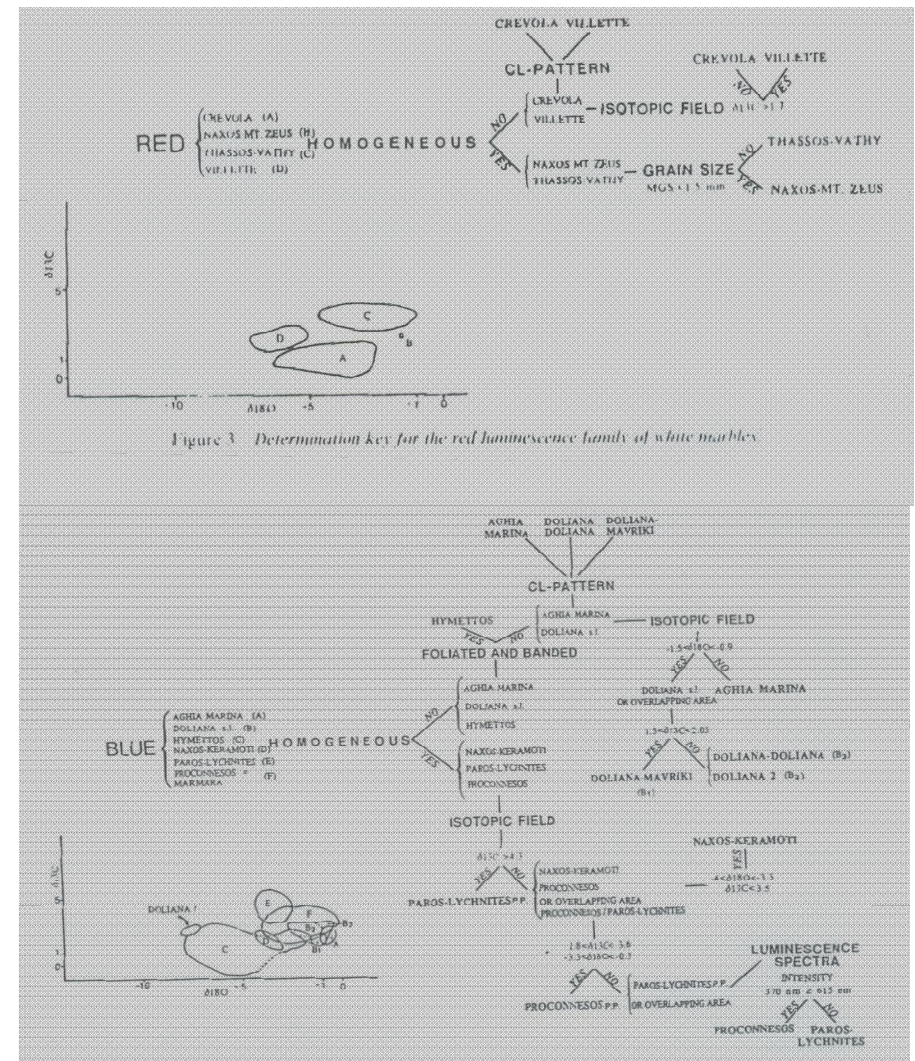
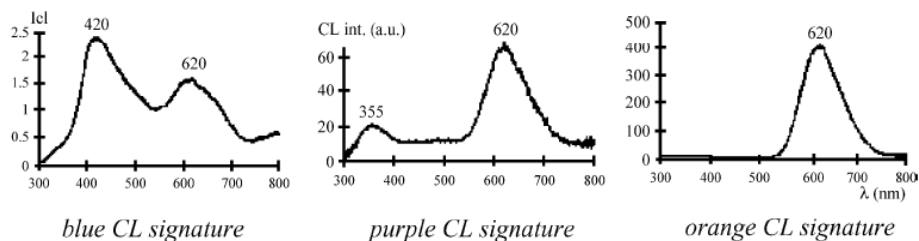


Figure 3 - Determination key for the red luminescence family of white marbles.

A szín és az intenzitás megítélése erősen szubjektív, a reprodukálhatóság érdekében ajánlatos spektrumot is felvenni. Lapuente et al. (2000): spanyol márványok esetén a 620-650 nm és 360 nm csúcsok intenzitásának rögzítése; stabilizotóp-elemzéssel kombinálva elkülöníthetők az egyes lelőhelyek.



[Cazenave et al. (2003): Mineralogy and Petrology 78, 243–253.]

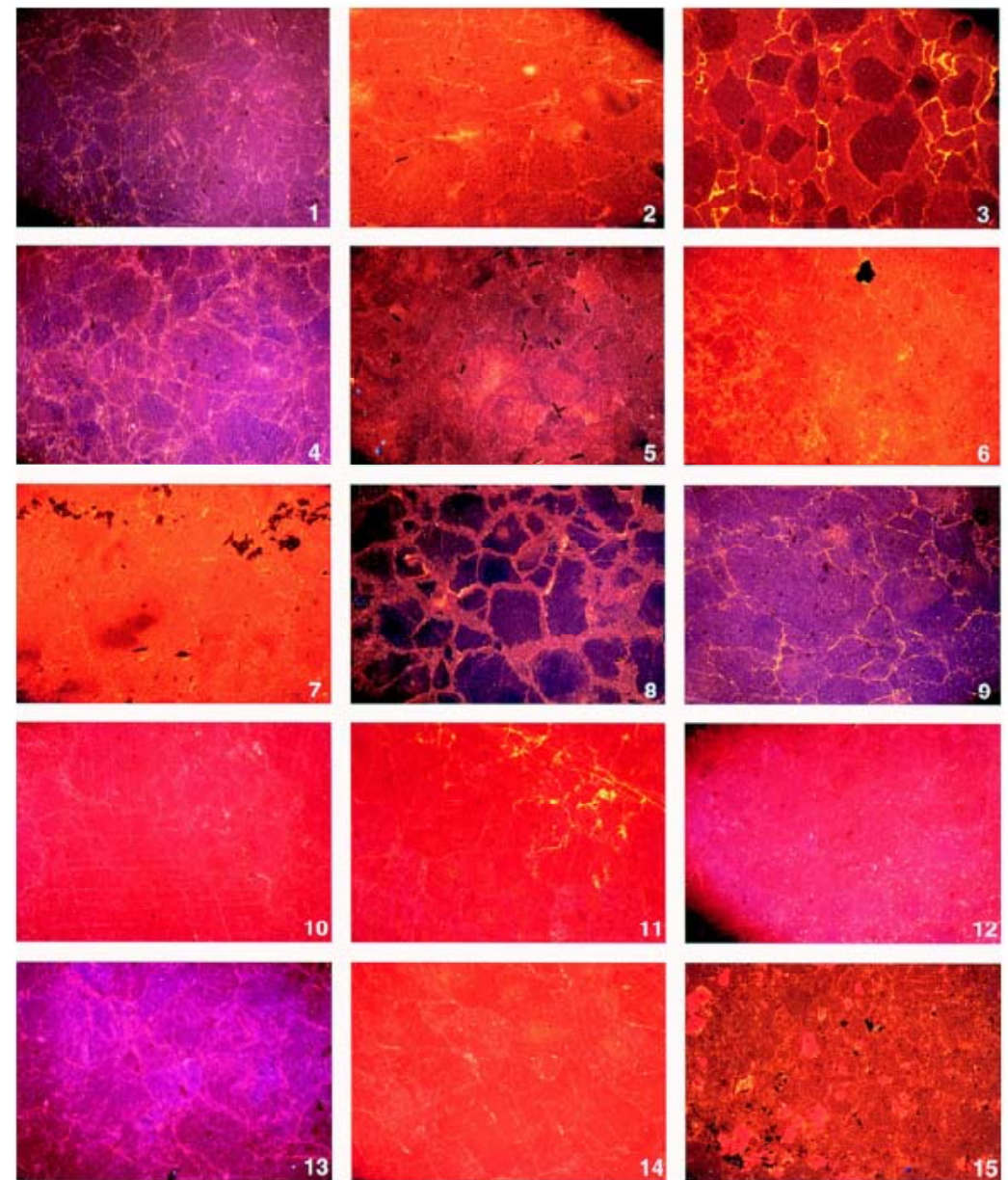
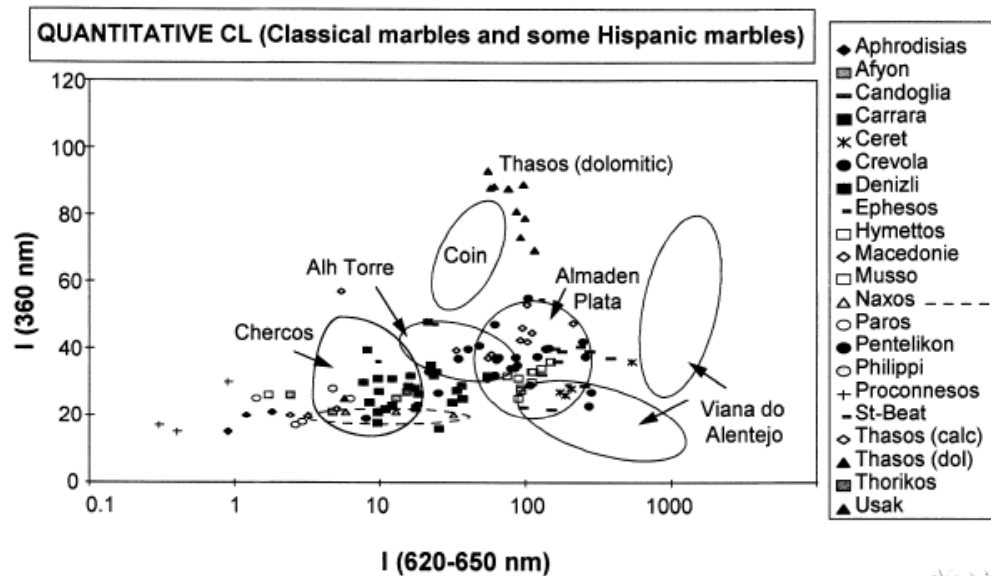
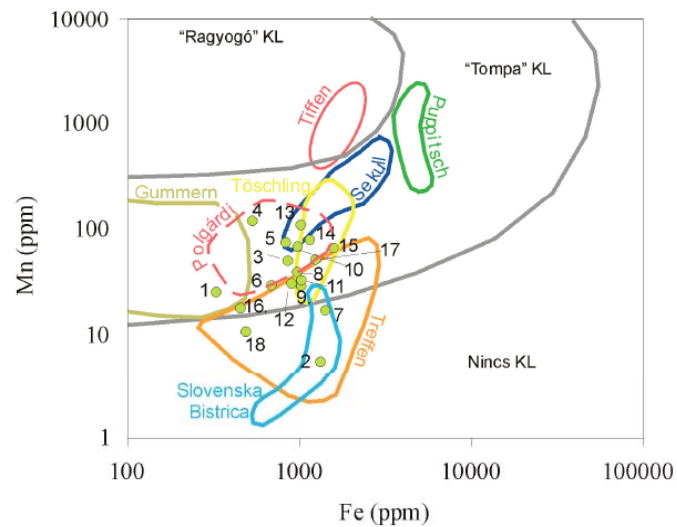
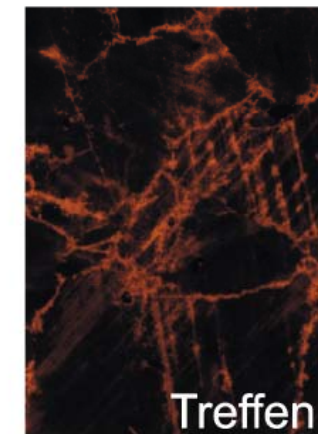
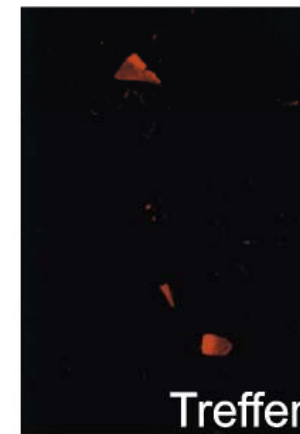
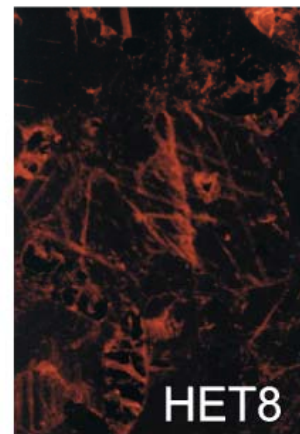
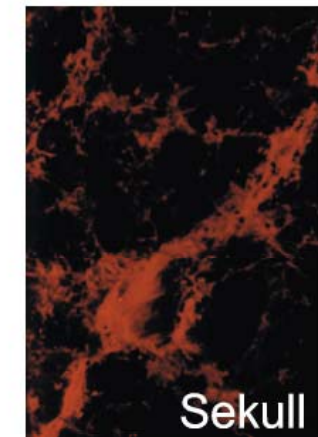
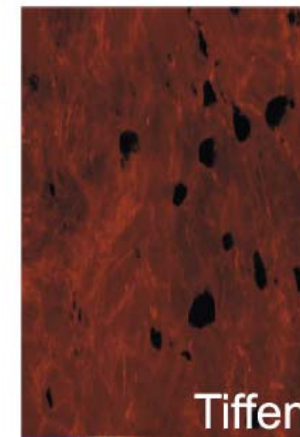
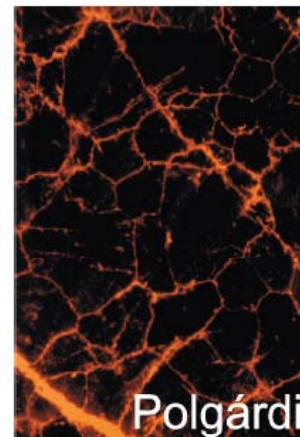


Plate 1. (1–3) Cathodoluminescence microfacies from Macael, types (a), (b) and (c), respectively. (4,5) Cathodoluminescence microfacies from Chercos, types (a) and (b). (6,7) CL-patterns of Lubrin marbles, types (a) and (b). (8) CL-pattern of Coblar marbles. (9) CL-pattern of Lijar marbles. (10) CL-pattern of dolomitic Mijas marbles. (11) CL-microscopy of dolomitic Alhaurin de la Torre marbles. (12,13) The dolomitic marbles from Coin exhibit a weak red homogeneous to a purple heterogeneous CL with blue patches and pink contours. (14) The dolomite grains from Monda marbles. (15) The CL-pattern of Alhaurin El Grande marbles.

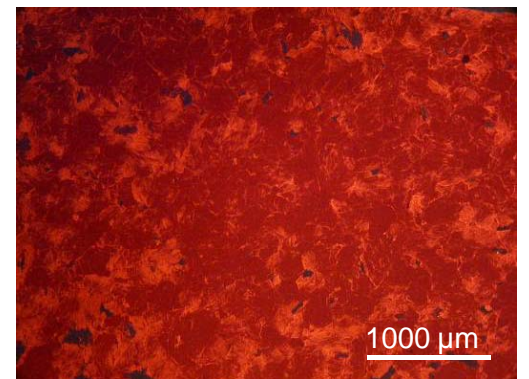
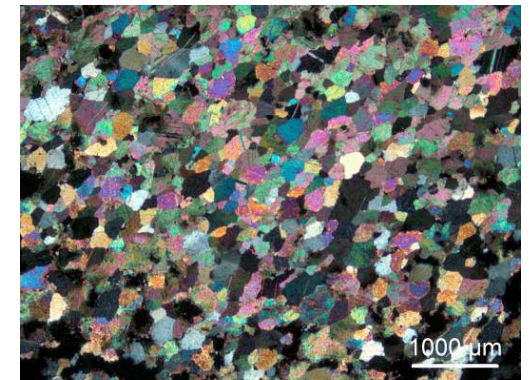
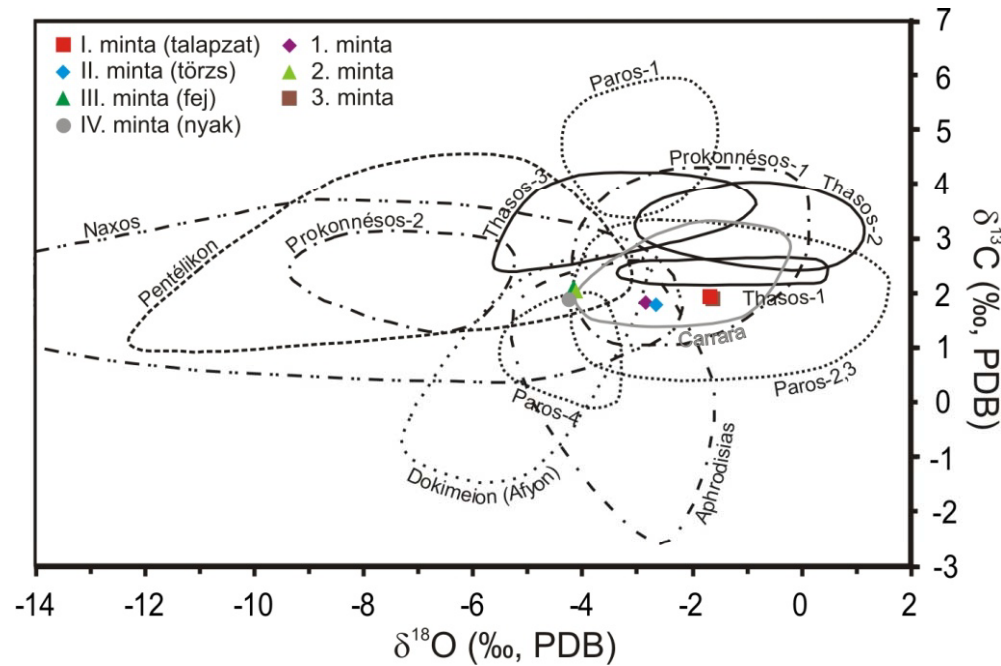
[Lapuente et al. (2000): Applied Geochemistry 15, 1469-1493.]

## Római márványtöredékek (Magyar Nemzeti Múzeum)

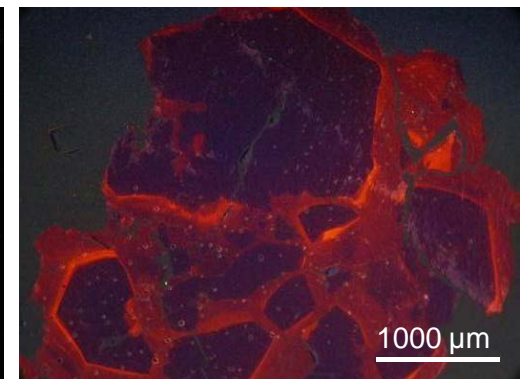
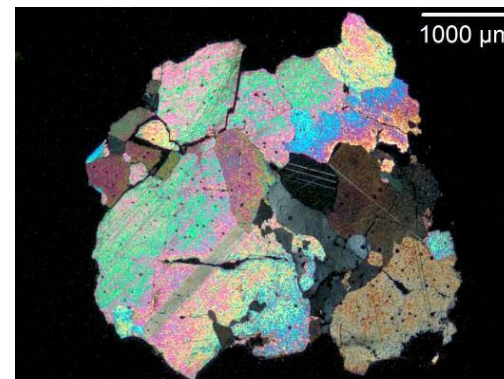
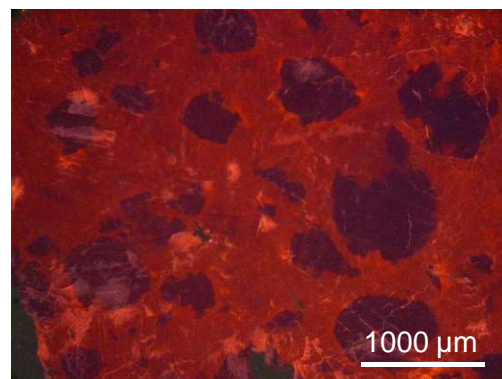
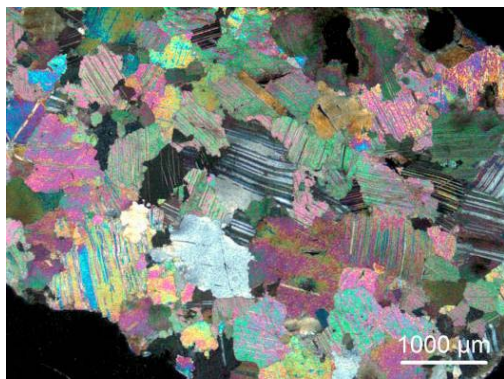


[Zöldföldi et al. (2004): Archeometriai Műhely 2004/1, 40-46.]

# „Kisfiú astralagossal” (Szépművészeti Múzeum, Antik Gyűjtemény)



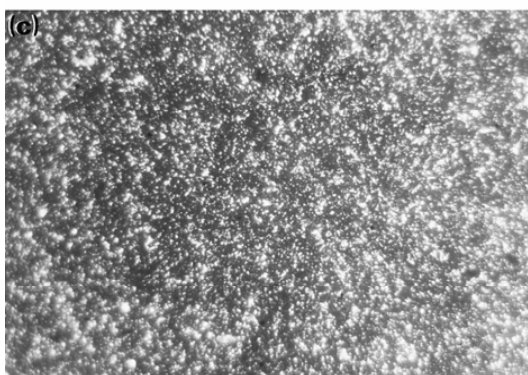
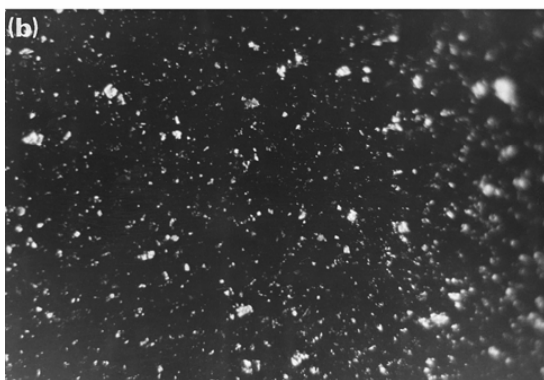
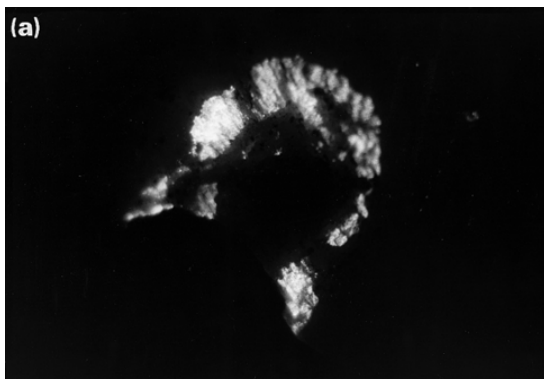
posztantik talapzat



antik test

antik fej

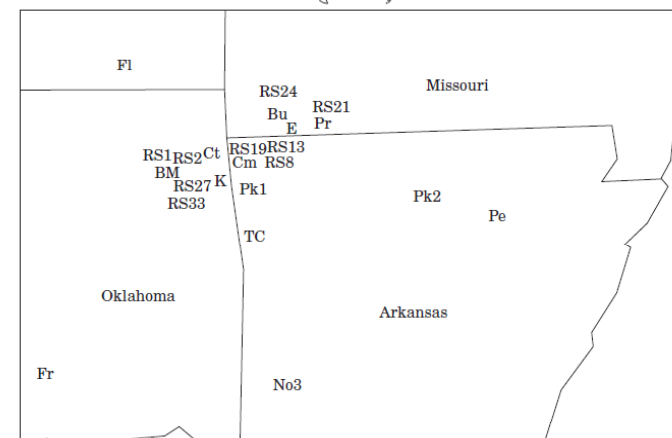
# Kőeszközök



Tűzkő (Ozark Mountains, USA)  
csoportosítás:

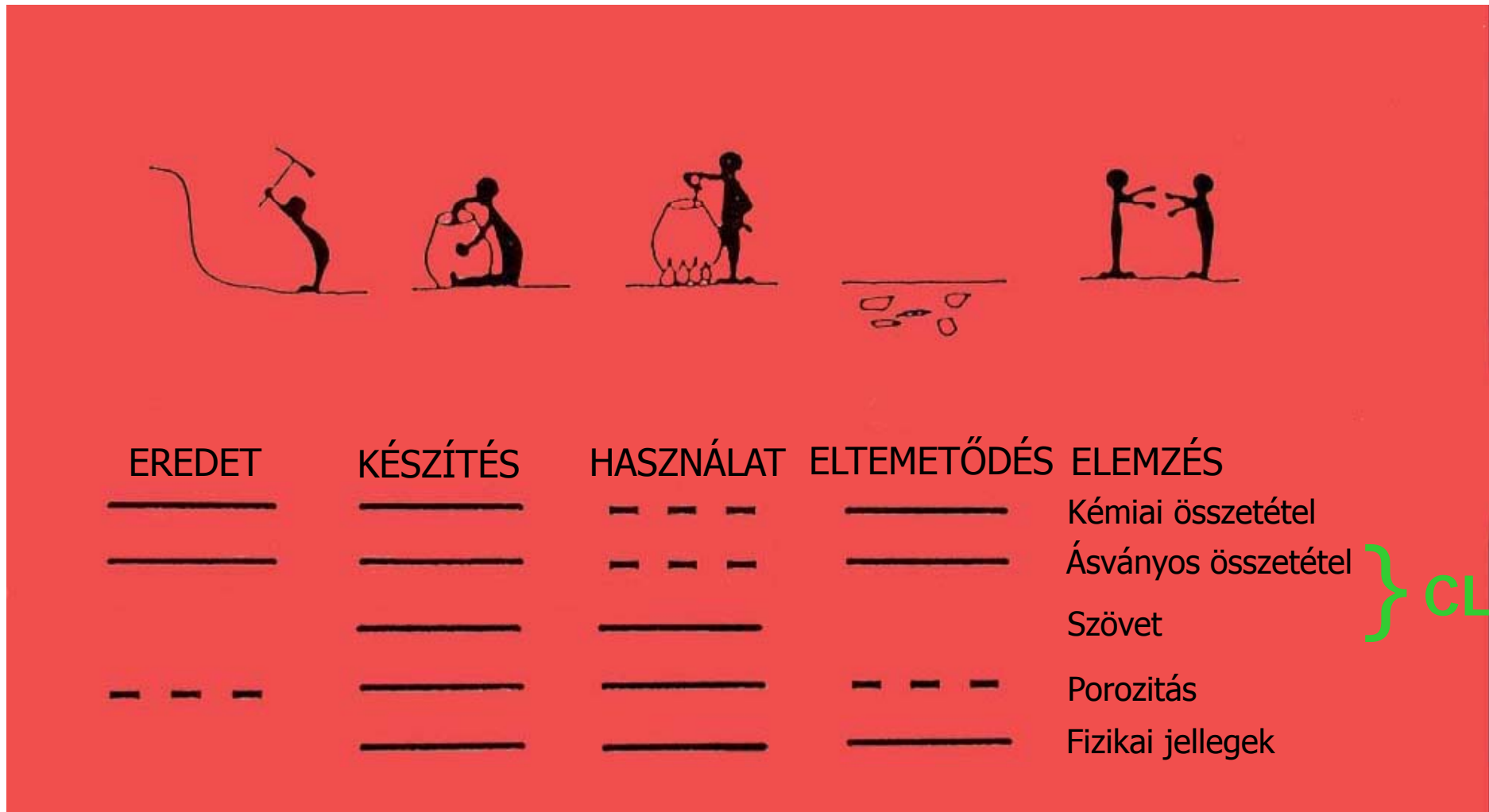
- nem lumineszkál
- kevés lumineszkáló zárvány  
vagy fosszília nem lumineszkáló  
mátrixban
- változó mennyiségű narancs  
lumineszcenciájú szemcsék
- sok narancs lumineszcenciájú  
szemcse

⇒ típusok elkülönítése a  
karbonát mennyisége alapján,  
felhasználható a régészeti  
leletek származási helyének  
meghatározásához



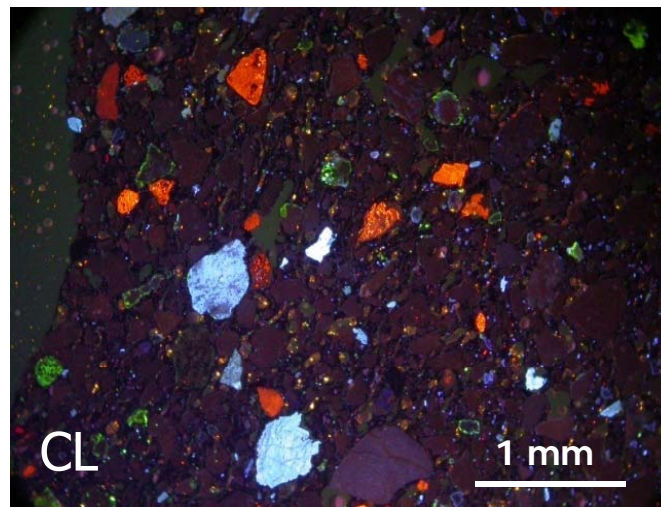
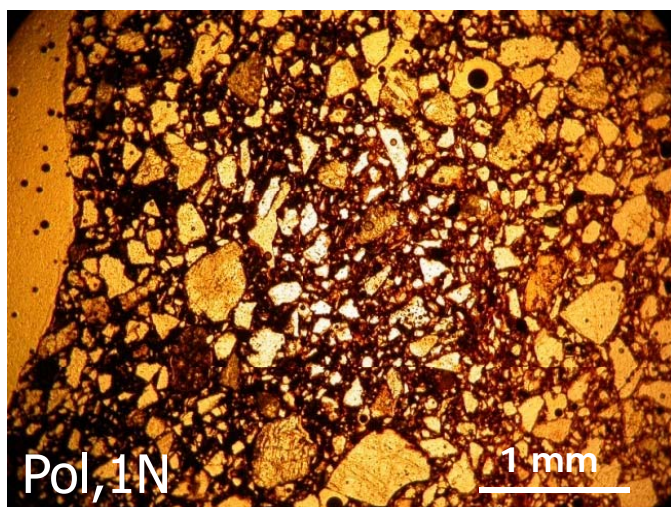
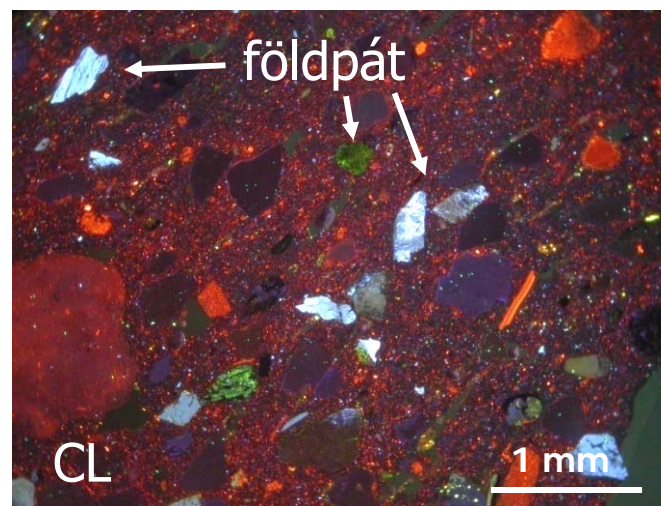
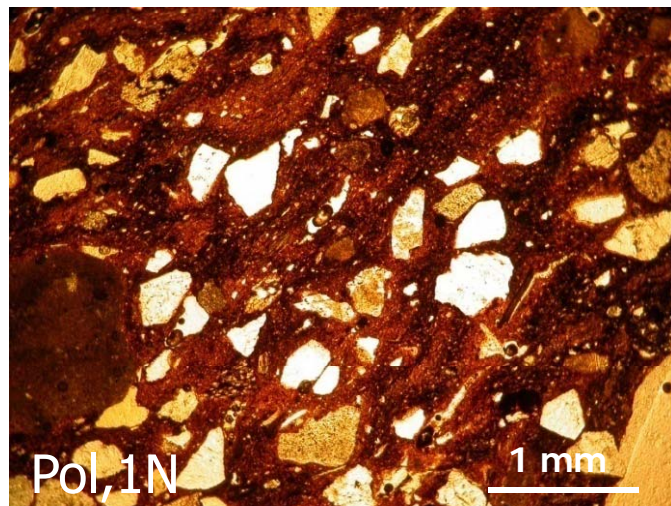
# Kerámiák

A "kerámia-életciklus" több fázisára kaphatunk információt: pl. felhasznált nyersanyag, a kerámia talajban történő eltemetődése.

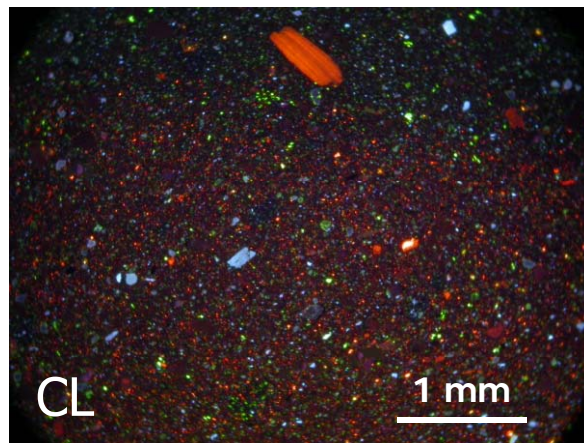
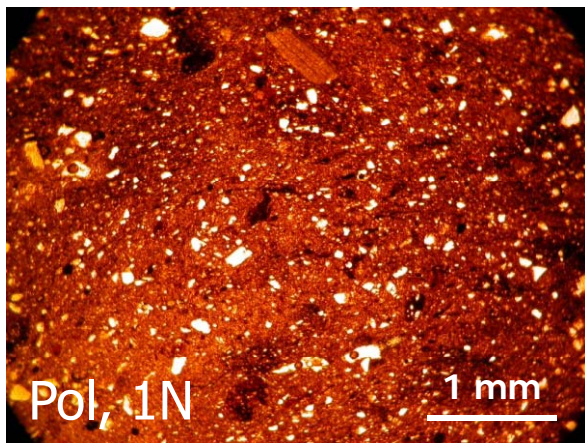


A nem plasztikus elegyrészek (soványítóanyag és az agyag eredeti alkotórészeinek) azonosítása: pl. ásvány-, kőzetszemcsék, kerámiatöredékek (grog), kagyló.

Viszonylag alacsony hőfokon (<800°C) kiégetett kerámiákban, ahol a fázisátalakulások még csak kismértékben mennek végbe, az eredeti nem plasztikus szemcsék jól megőrződnek: elsősorban karbonátok, földpátok és kvarc.

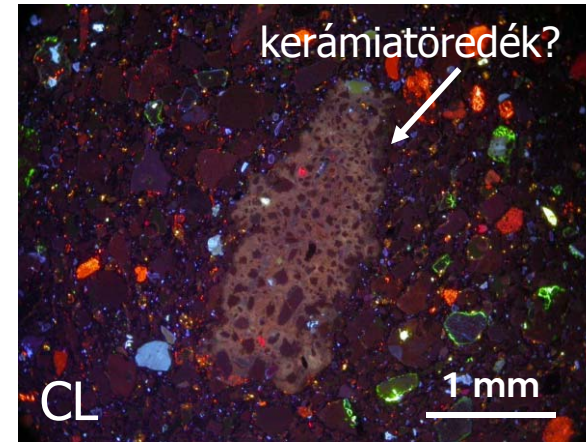
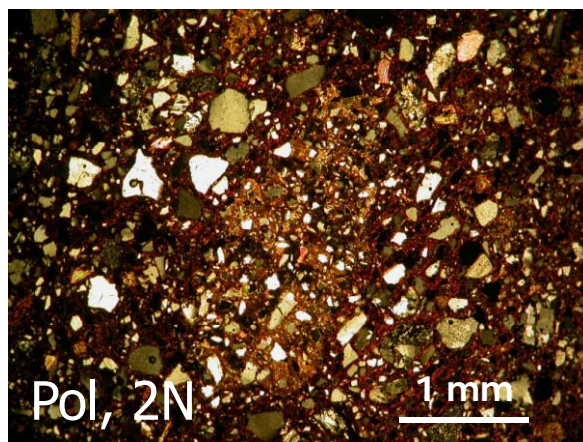
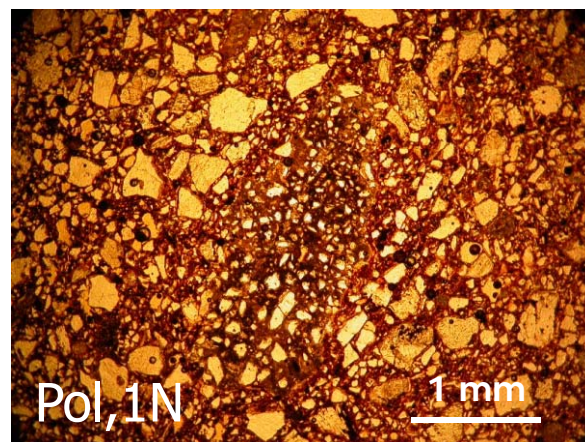
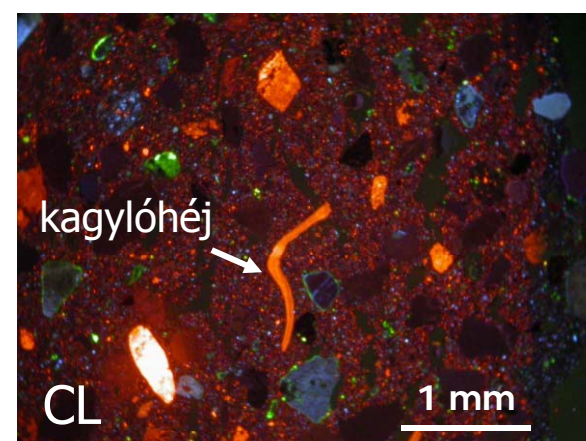
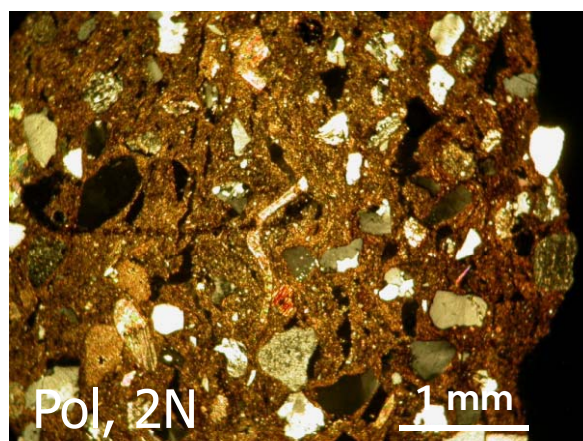
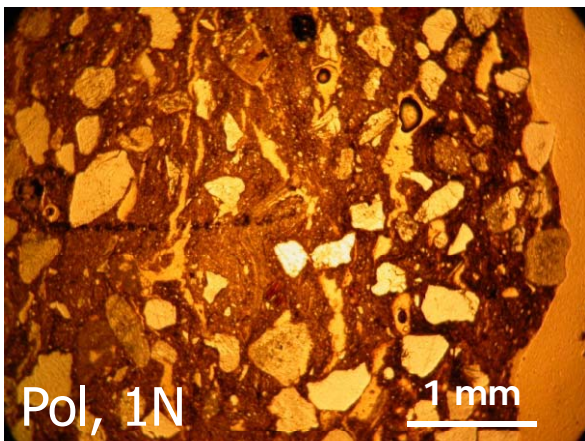


kora középkori kerámia  
(Zalavár-Vársziget)



finomszemcsés  
kerámia

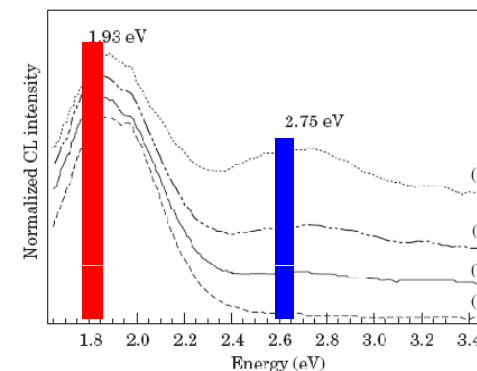
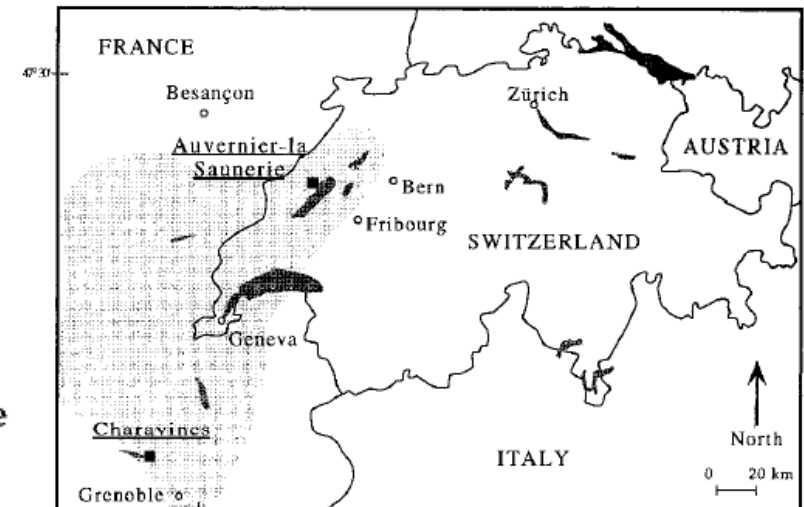
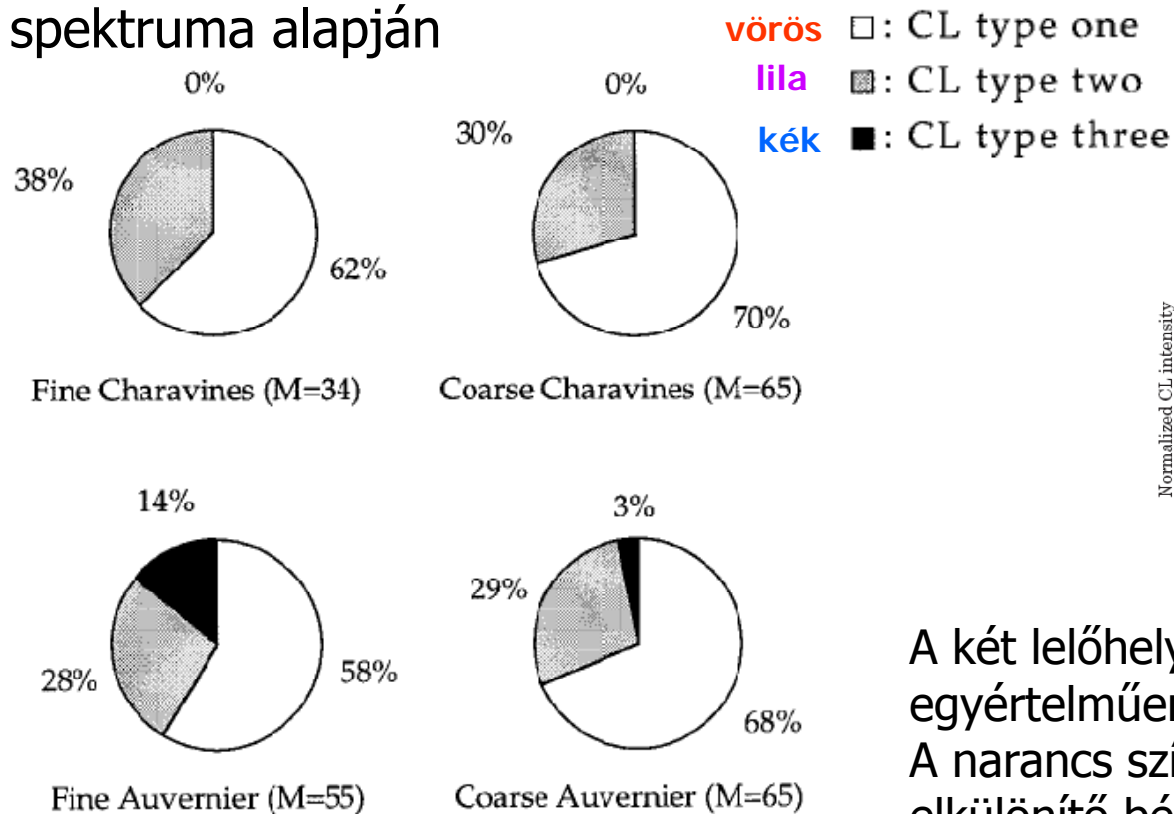
kora középkori kerámia  
(Zalavár-Vársziget)



## Felhasználás:

- különböző nyersanyagból készülő, különböző származási helyű kerámiák elkülönítése a jellegzetes ásványcsoportok (nem plasztikus elegyrészek) alapján, pl. gyengén vs. intenzíven lumineszkáló kalcit, különböző lumineszcens színű és szerkezetű kvarc szemcsék, különféle lumineszcens színű földpátszemcsék

Példa: kerámiák Saône-Rhône neolitikus civilizáció lelőhelyeiről, 800°C alatti égetési hőmérséklet, kerámiatípusok elkülönítése a kvarc szemcsék lumineszcens színe és spektruma alapján



R = kék és vörös komponens relatív aránya

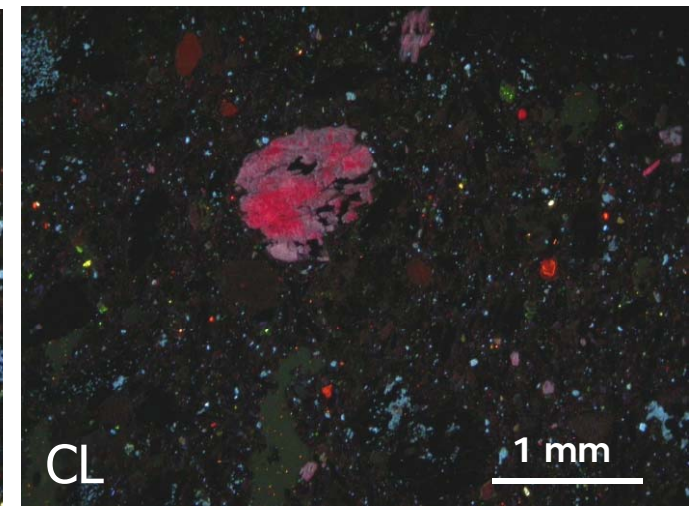
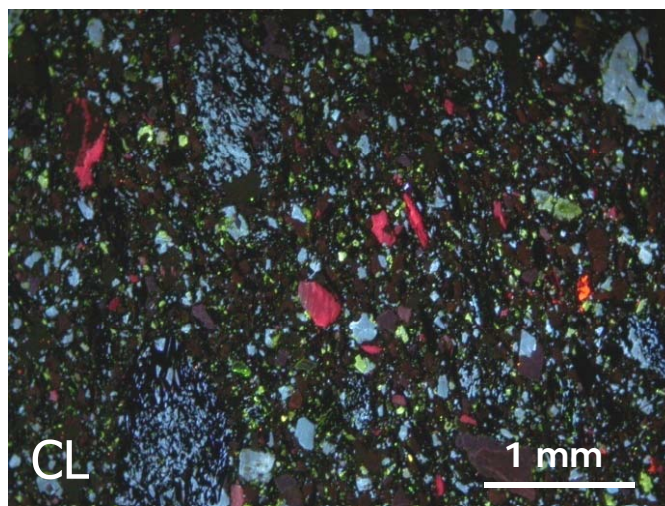
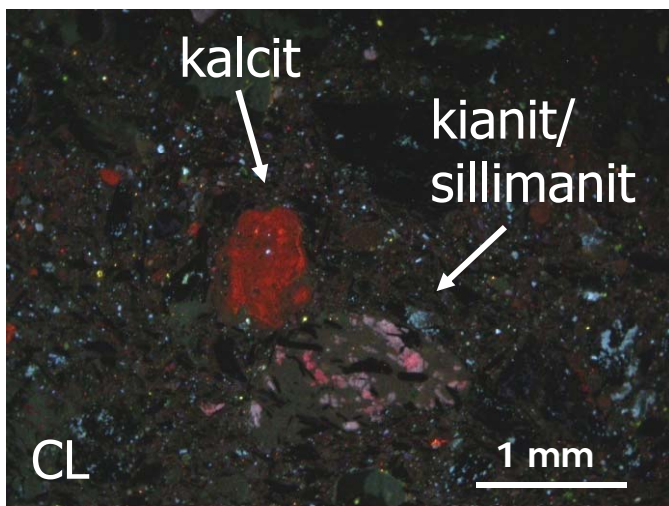
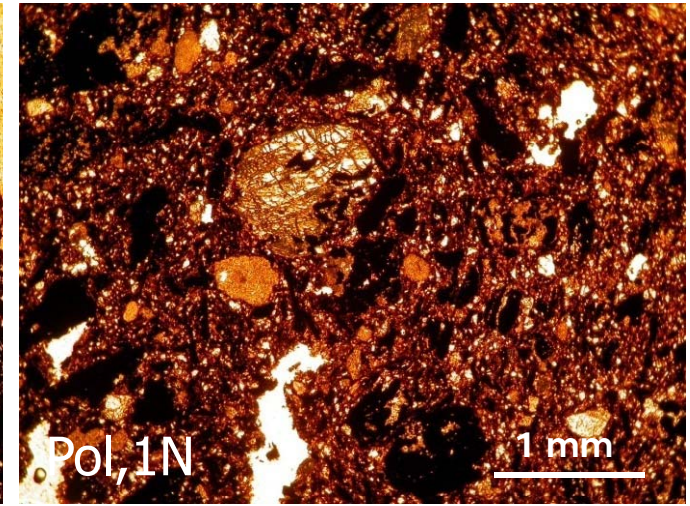
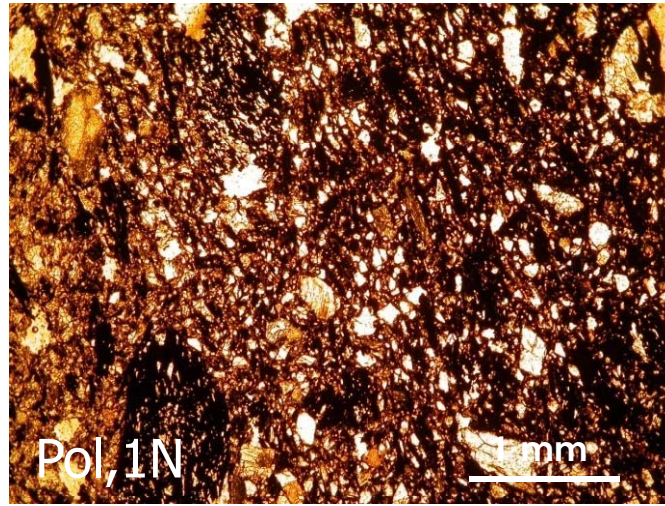
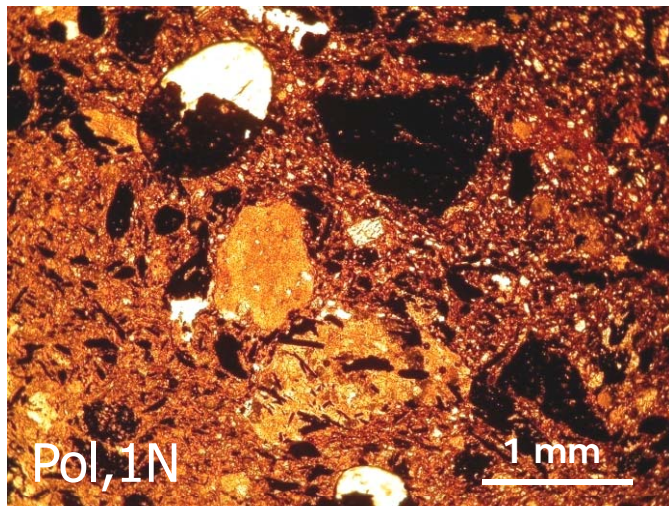
$0.00 < R < 0.11$

$0.19 < R < 0.41$

$0.43 < R$

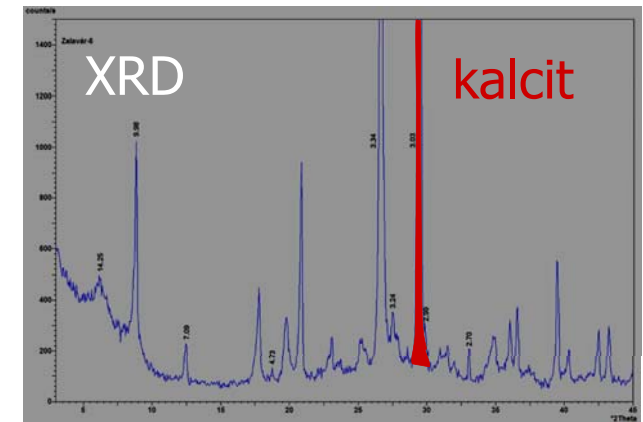
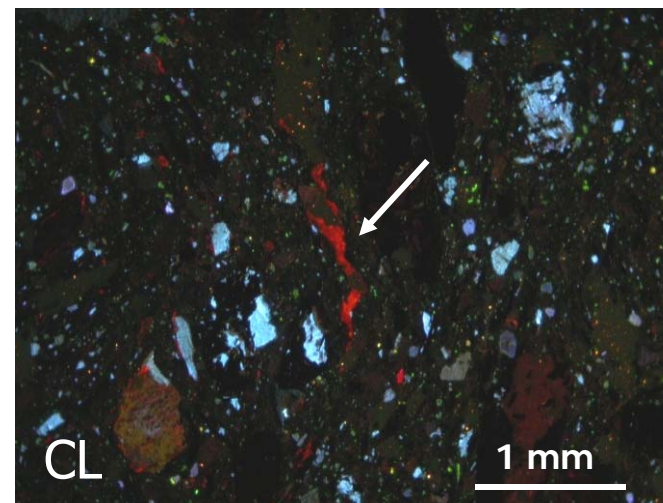
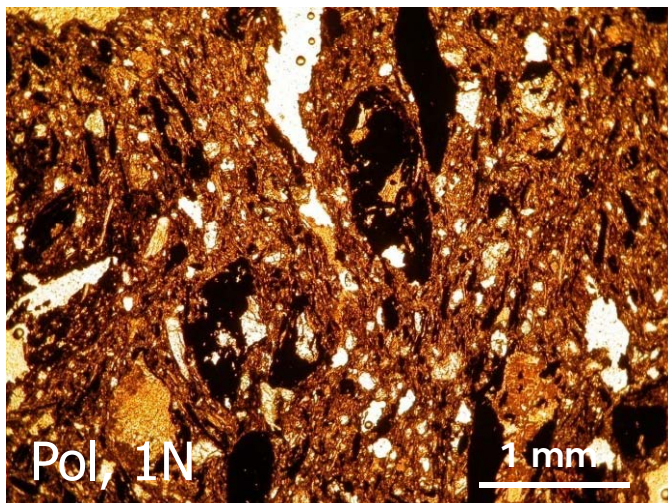
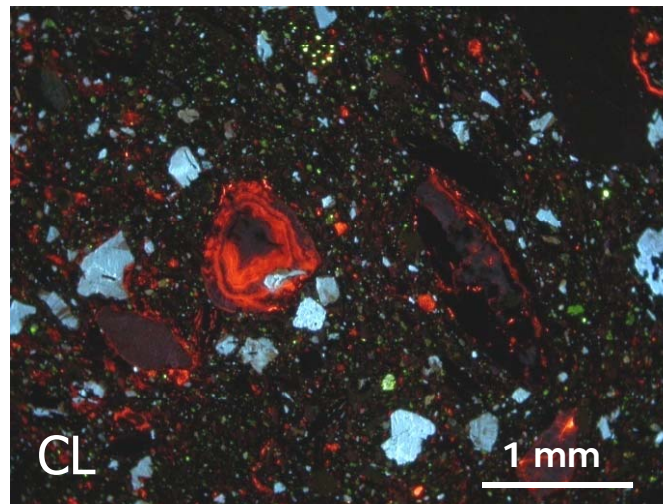
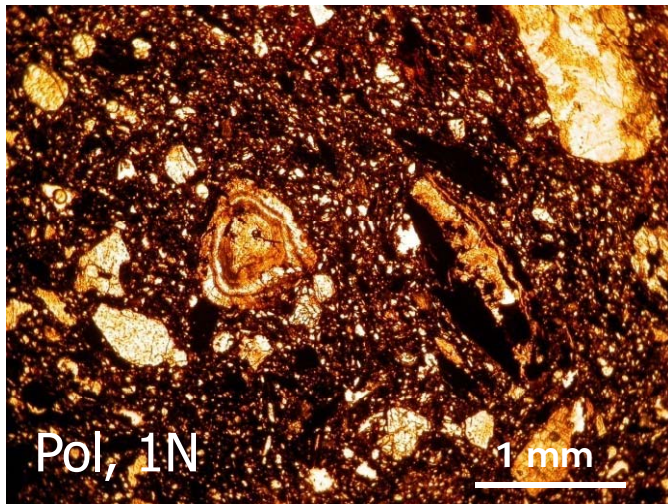
A két lelőhely kerámiái nem különíthetők el egyértelműen a kvarc lumineszcenciája alapján. A narancs színű kalcit jelenléte/hiánya viszont elkülönítő bélyeg. [Picouet et al. (1999): J. Arch. Sci. 26, 943-949.]

- proveniencia kutatás: speciális soványítóanyagok származási helye  
pl. kelta kerámiákban található grafit



kelta grafitos kerámia (Szűr, Szajk)

- betemetődés utáni oldatvándorlás: másodlagos karbonát jelenléte

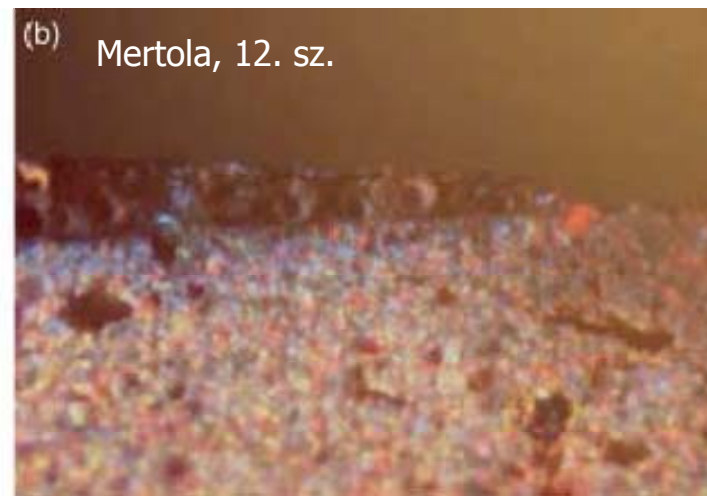


kelta grafitos kerámia  
(Szúr, Szajk)

# Mázak

Ólommalazas kerámiákban a máz-kerámia határfelület vizsgálata a kiégetés és a lehűlés során bekövetkező ásványtani-geokémiai folyamatokra hívja fel a figyelmet és utal a kerámia készítestechnikájára:

- nem kiégetett kerámiára felvitt mázsuszpenzió: a határon Pb-tartalmú kálföldpát kiválása
- kiégetett kerámiára felvitt mázsuszpenzió: nincs vagy minimális kiválás



*Cuerda seca* (fekete vonalás) mázas kerámiák az iszlám Spanyolországból és Portugáliából (Al-Andalus, 10-12. sz.)

időbeli fejlődés: 10. sz.: 1x égetés, 12. sz.: 2x égetés