

A KATÓDLUMINESZCENS MIKROSZKÓPIA ARCHEOMETRIAI ALKALMAZÁSAI

Bajnóczi Bernadett

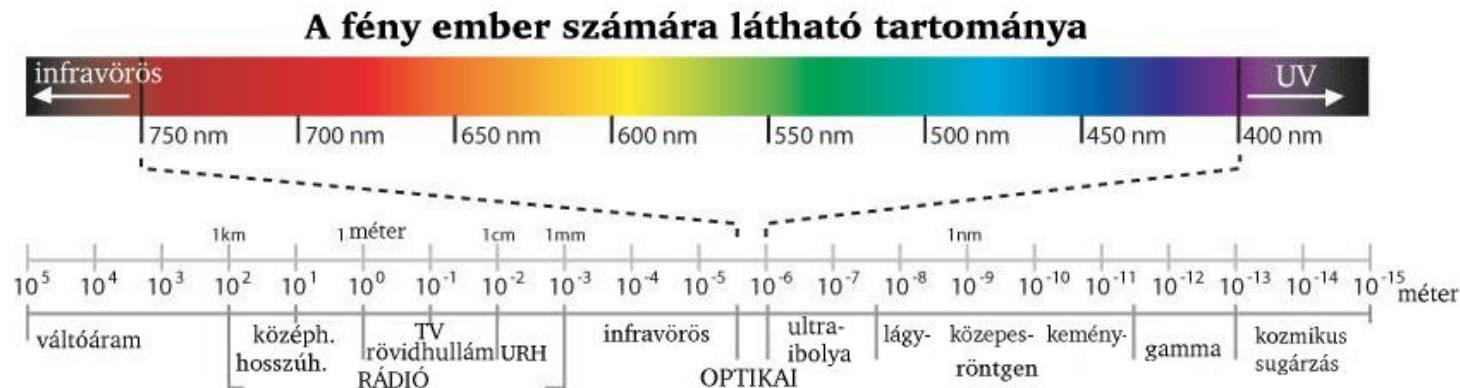


Magyar Tudományos Akadémia
Geokémiai Kutatóintézet
ARCHEOMETRIAI KUTATÓCSOPORT

Katódlumineszcencia

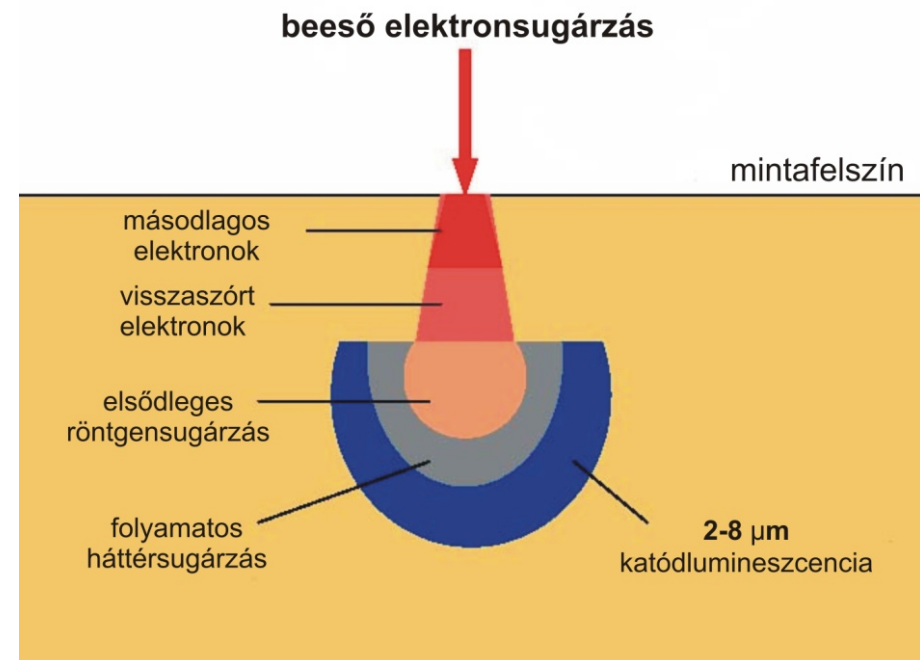
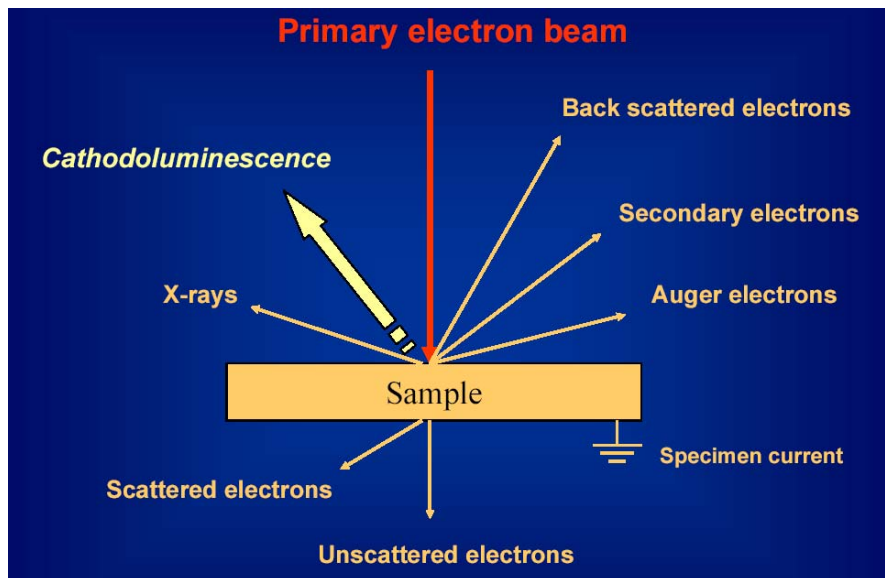
(cathodoluminescence, CL)

- 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), ...



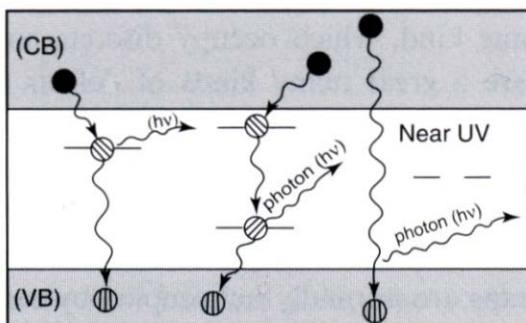
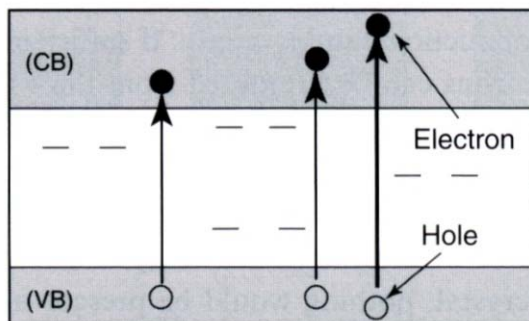
Az elektron és az anyag közti kölcsönhatások típusai

- 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 μm mélységből származik (legrosszabb felbontású képet adja)



kölcsönhatási/gerjesztési
térfogat az anyagban

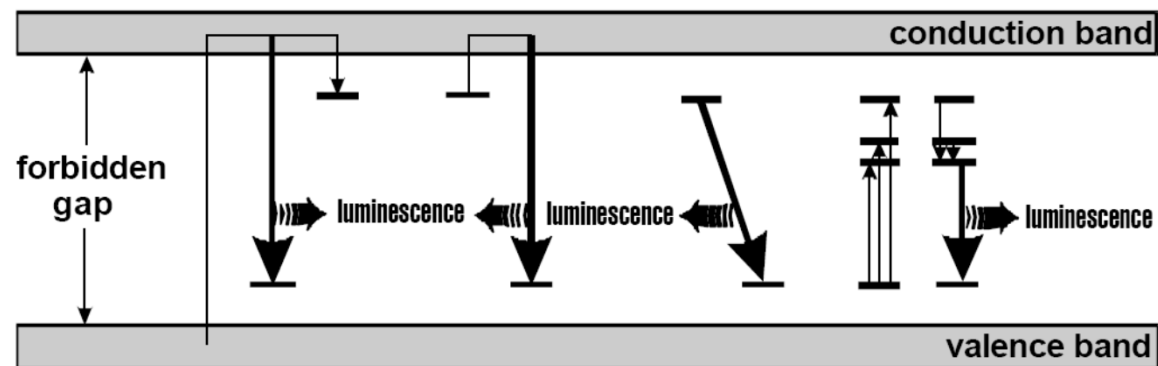
Lumineszcencia-központok



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

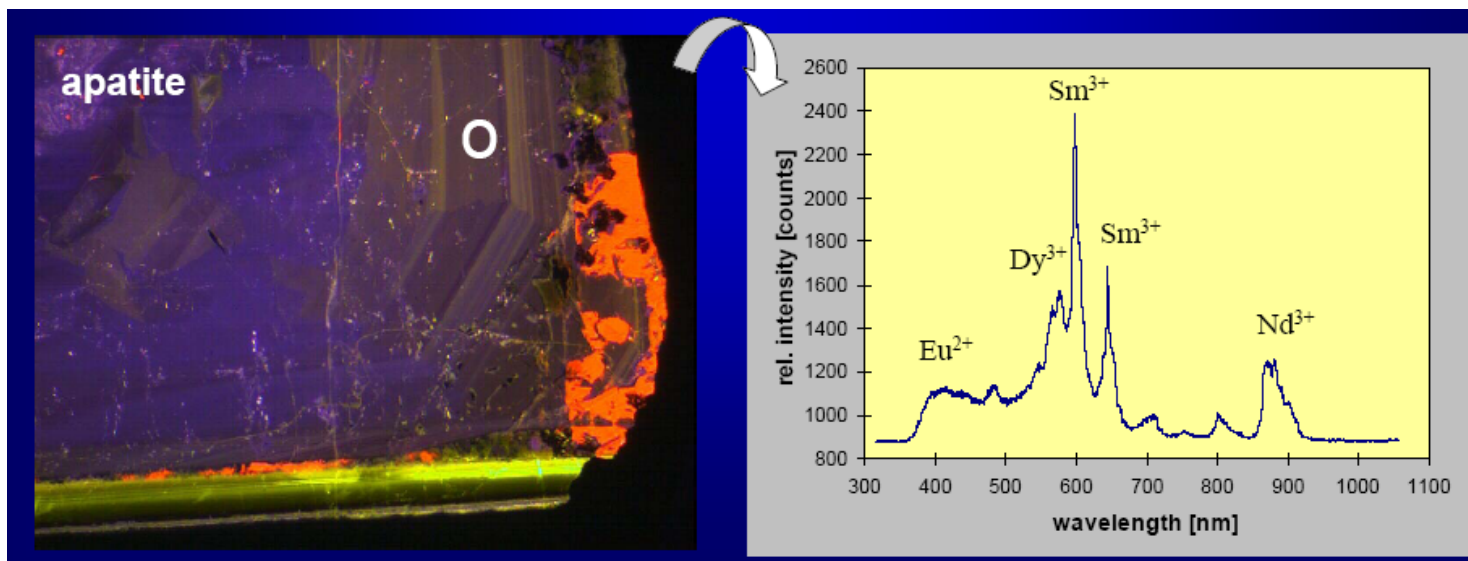
CL mikroszkópia:

- 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!

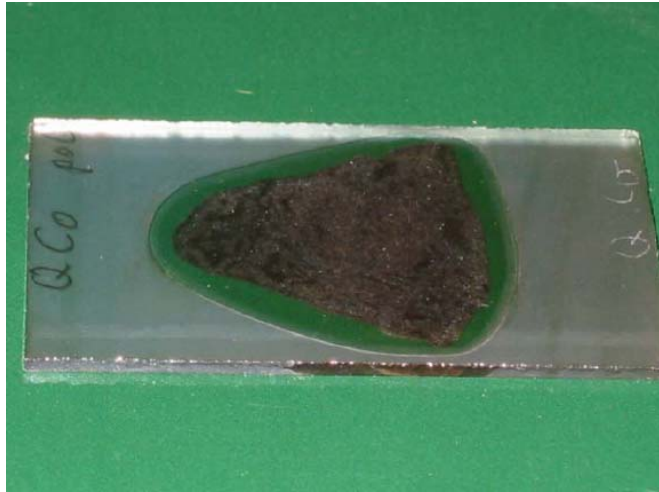
Spektrális – dokumentum: spektrum

CL spektroszkópia:

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



Mintaelőkészítés



(polírozott) vékonycsiszolat



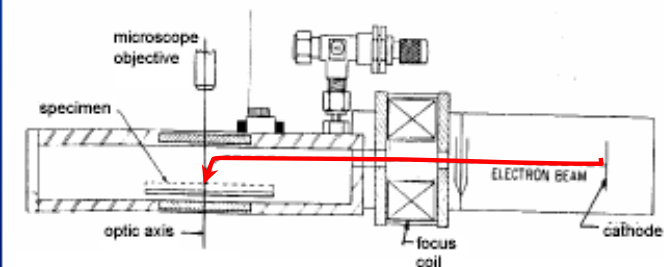
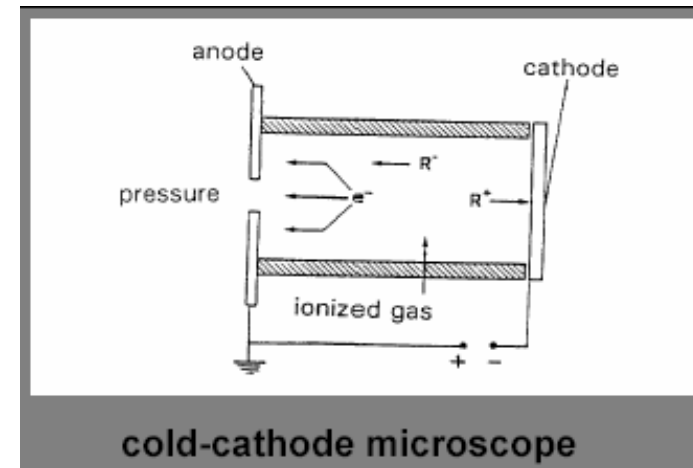
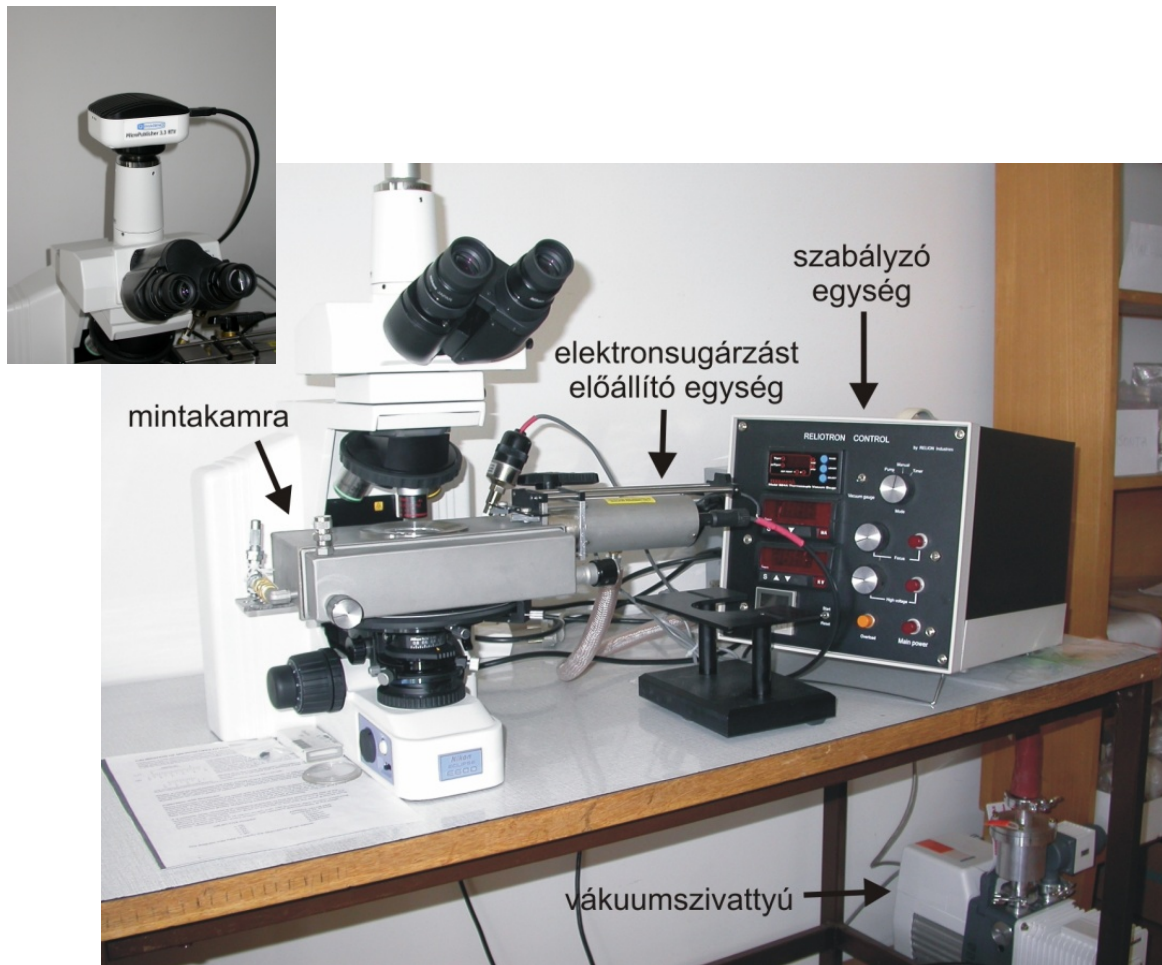
(polírozott) beágyazott preparátum



(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

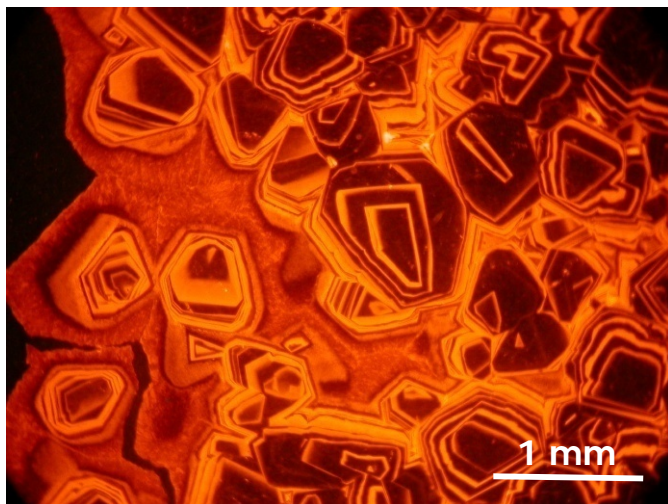
A rácsban a Ca (és a Mg) helyére beépülő Mn^{2+} ionok okozzák elsősorban az aktivációt, látható lumineszcencia már kb. 10-20 ppm Mn-tartalomnál.

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

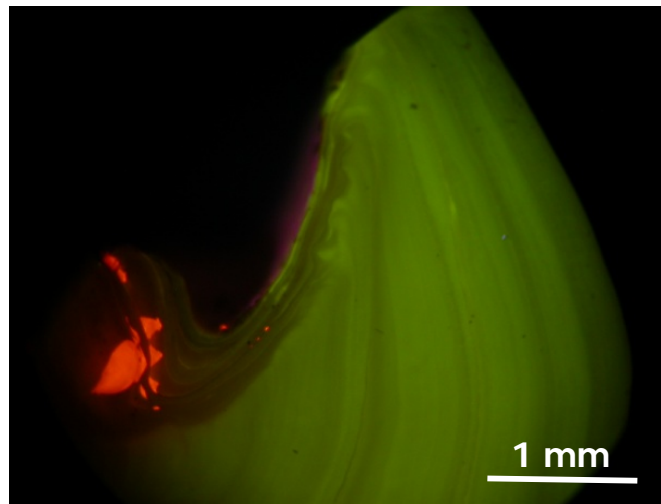
Fe^{2+} a lumineszcenciát gyengíti ill. (3000-4000 ppm felett) kioltja.

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

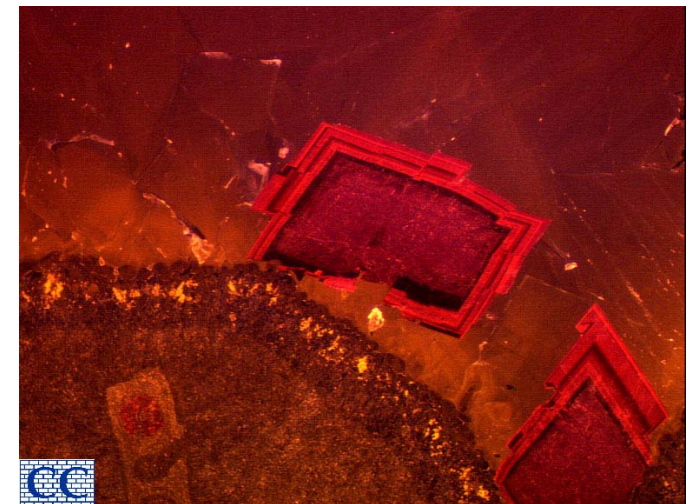
- kalcit: narancsvörös-narancssárga, aragonit: zöld, dolomit: vörös, narancs
- különböző karbonátgenerációk különböző Mn- (és Fe-)tartalommal, azaz különböző intenzitással jelenhetnek meg



zónás kalcitkristályok
(meszeskonkrécióban)



aragonitos kagylóhéj
(Unio)

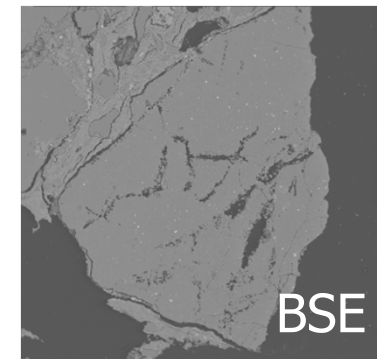
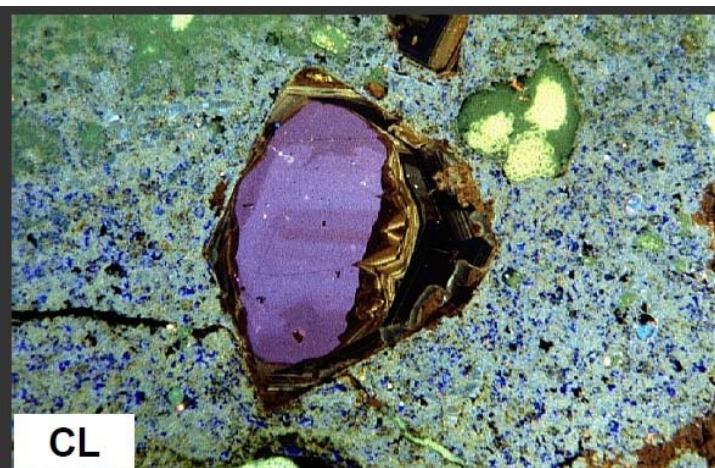
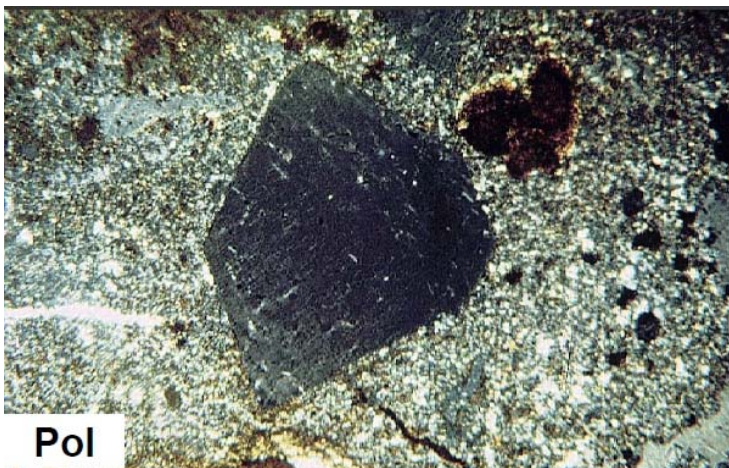
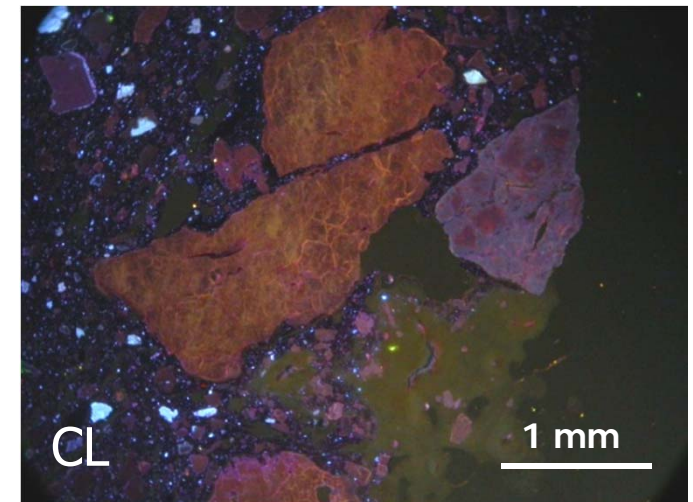


dolomit és kalcit
üledékes kőzetben

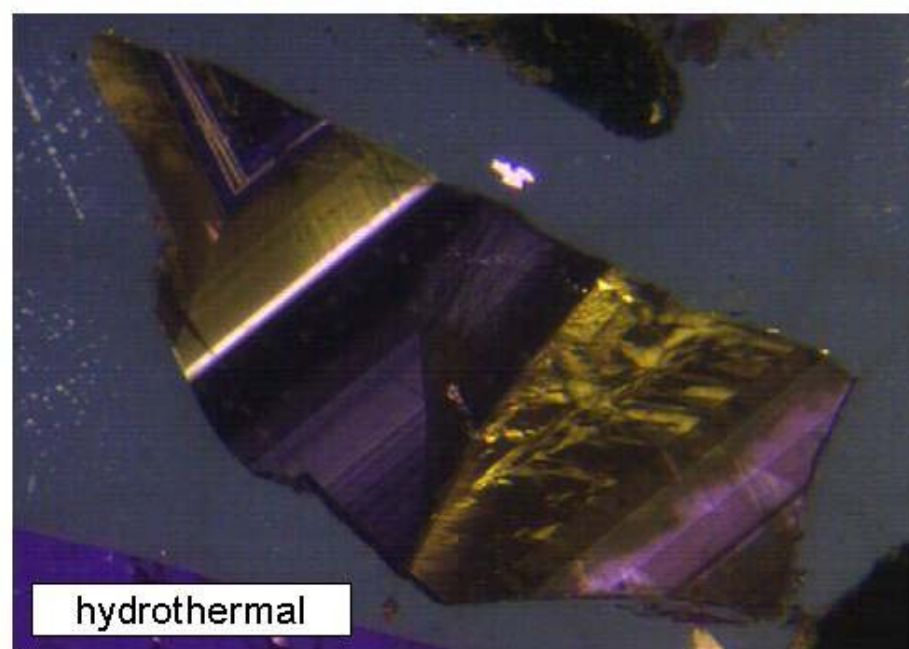
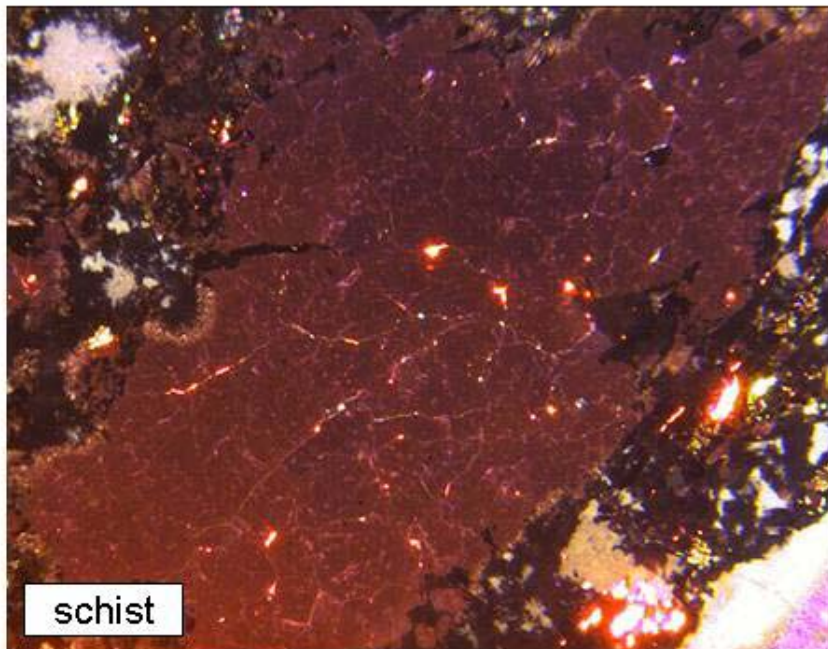
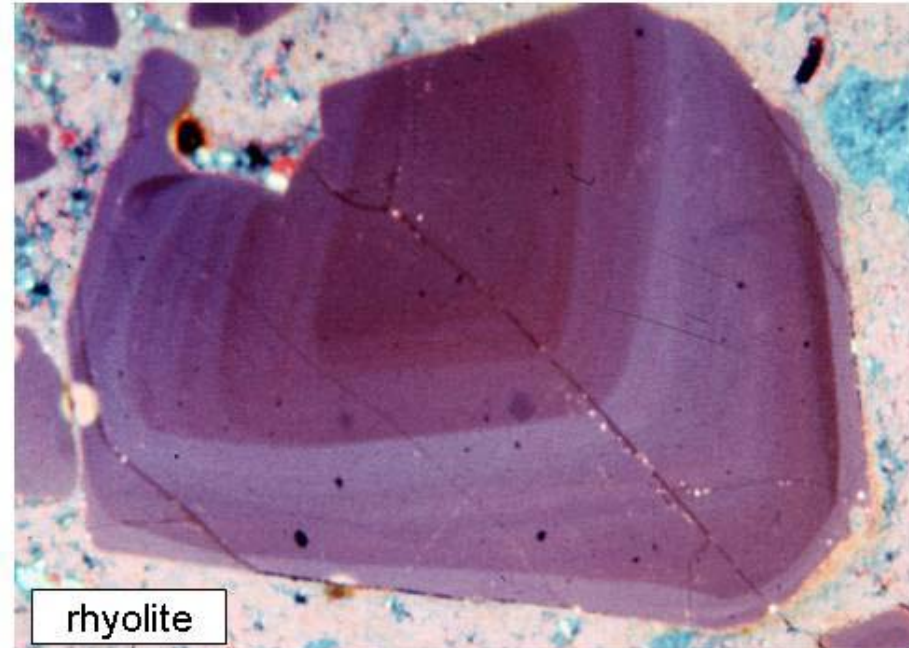
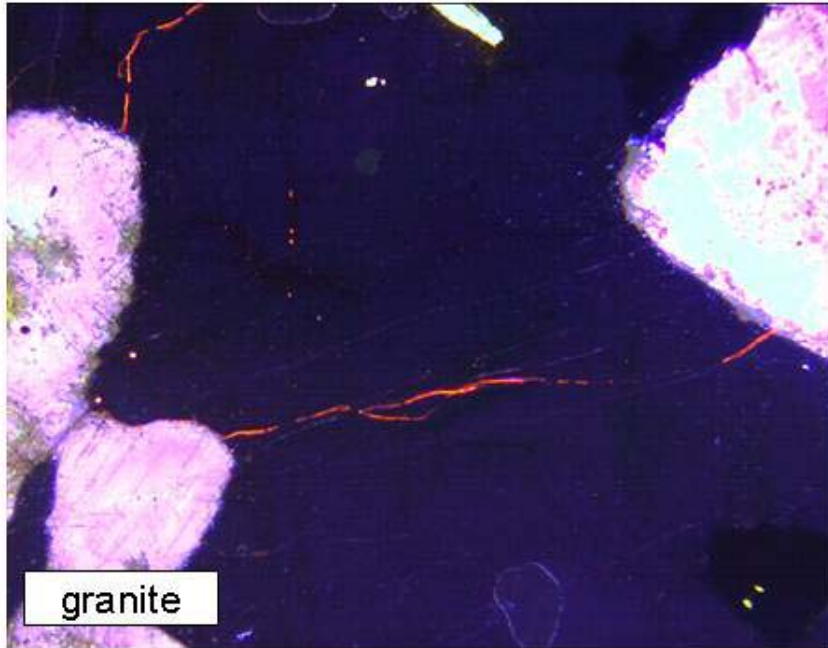
Kvarc

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

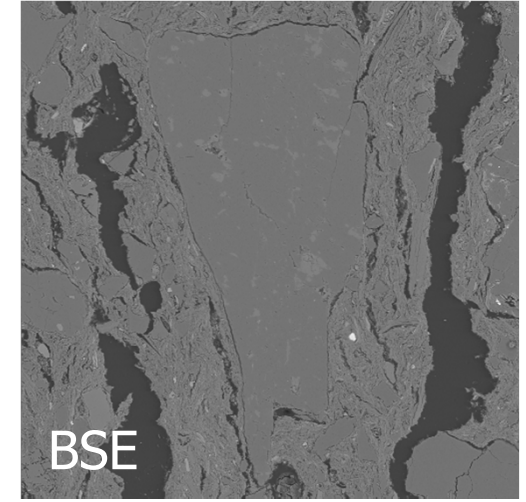
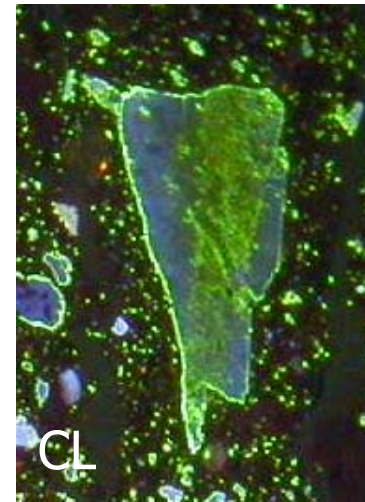
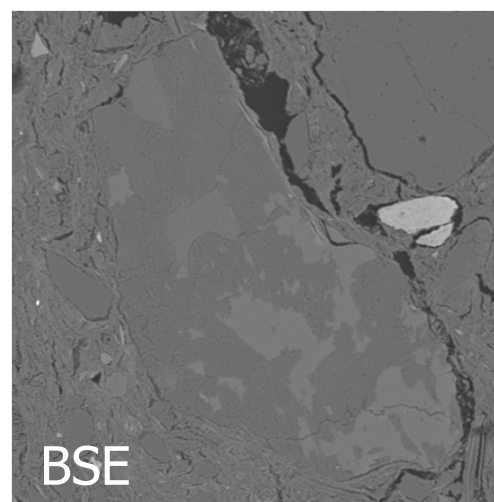
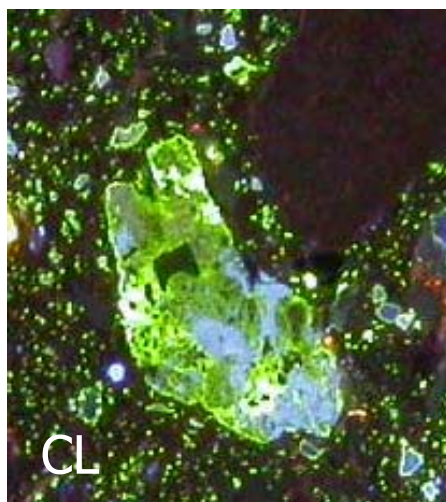
A katódlumineszcenciát többféle centrum okozza:

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.

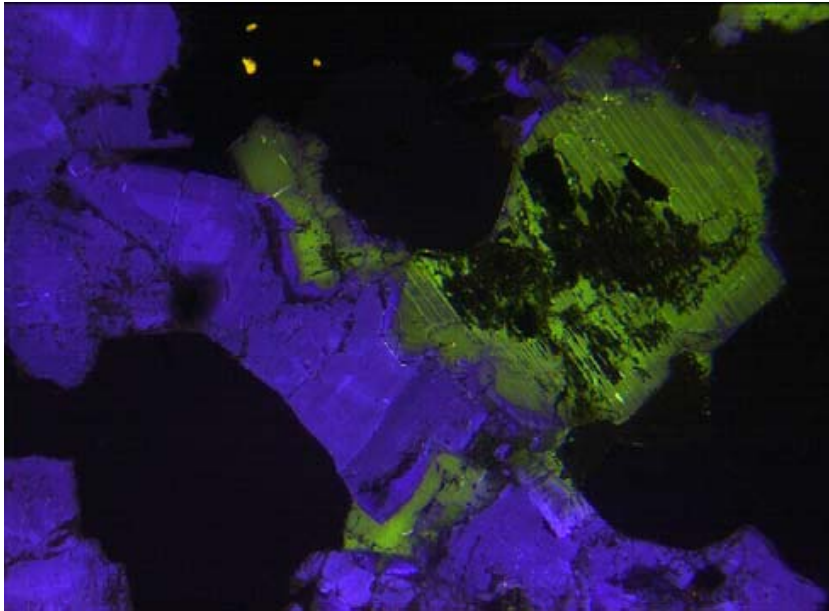
Különböző földpátgenerációk elkülöníthetők szín és intenzitás alapján.



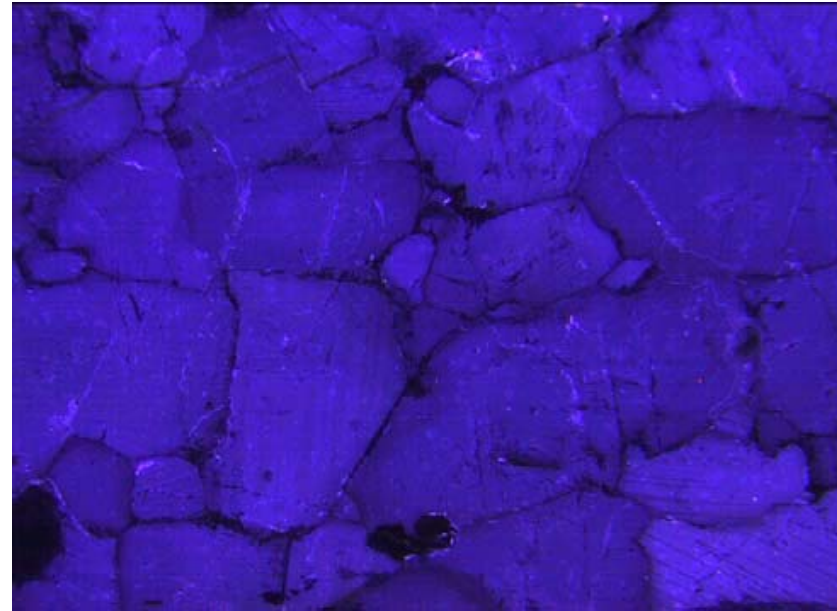
plagioklász: zöld CL, káliföldpát: kék CL

plagioklász: zöld és kék CL

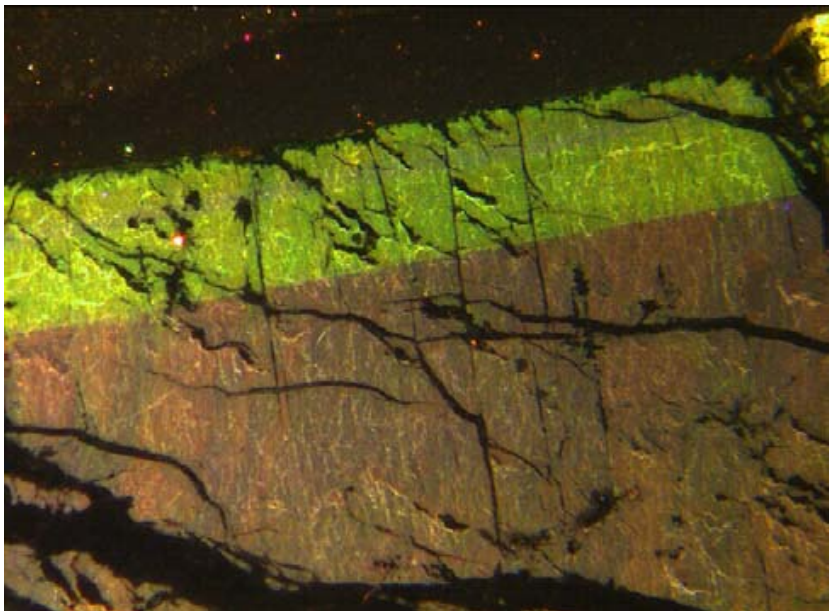
A katódlumineszcencia a földpátkristályok belső szerkezetéről a polarizációs mikroszkópnál és az elektronmikroszondánál több információt ad.



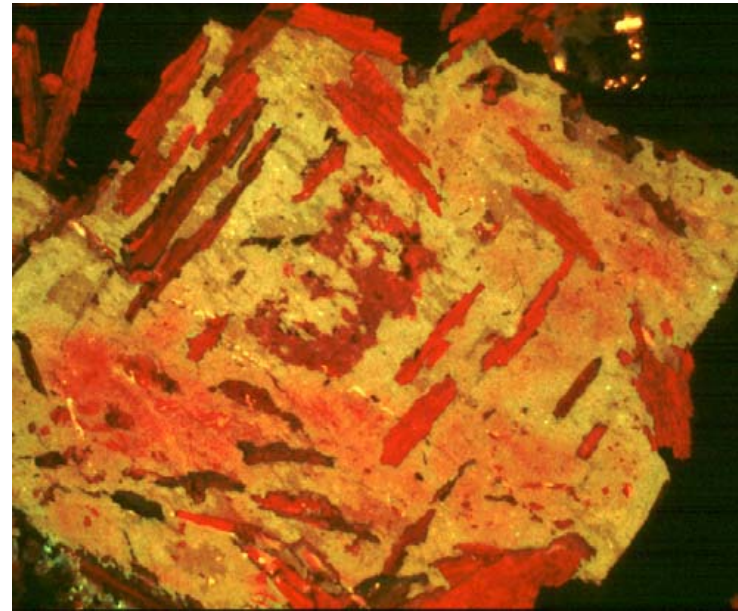
Gránit: plagioklász - zöld CL, káliföldpát - kék CL



Granulit: plagioklász és alkáliföldpát - kék CL



anorit - zöld (Mn^{2+} és Fe^{3+}), barna (Fe^{3+})



Gránit: káliföldpát - narancs CL, albit - vörös CL

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.
- Hatékony módszer az ásványfázisok azonosítására, különböző ásványgenerációk kimutatására, ásványok belső szerkezetének megismerésére és a nyomelemek és/vagy rácshibák térbeli eloszlásának megjelenítésére (geokémiai információ).
- Kiegészíti a természetes és mesterséges anyagok hagyományos optikai/polarizációs mikroszkópi (petrográfiai) vizsgálatát, mivel az ásványok (fázisok) és a szövet részletesebb megfigyelését teszi lehetővé.
- Képanalizáló módszerek együttes használatával mennyiségi ásványeloszlási vizsgálatok végezhetőek.

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, bányahelyére - proveniencia),
- a **készítés menetére / építőanyagoknál az építési periódusokra**.

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

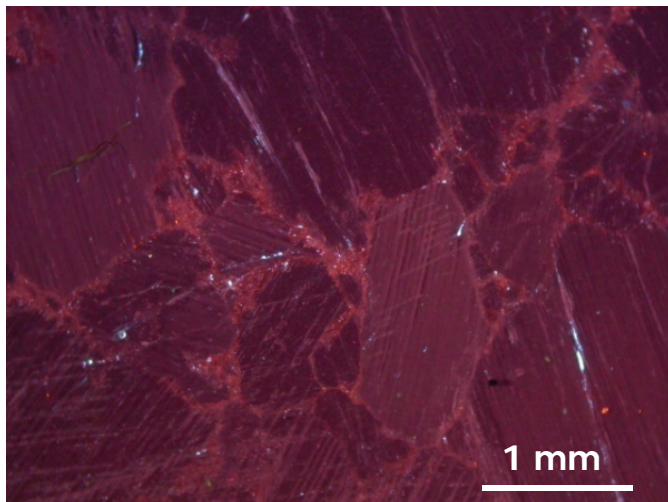
A márványok - metamorf karbonátos kőzetek CL vizsgálata csak kb. az utóbbi két évtizedben indult meg, mert korábban úgy gondolták, hogy a márványok lumineszcenciája meglehetősen egyforma.

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

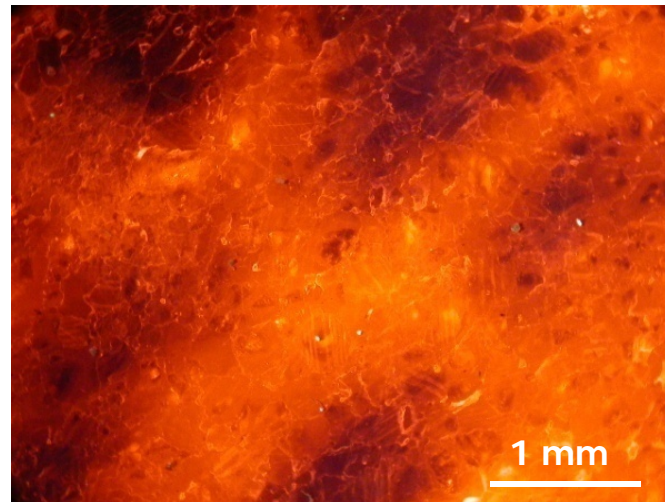
Fehérmárványokban észlelt lumineszcens színek:

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

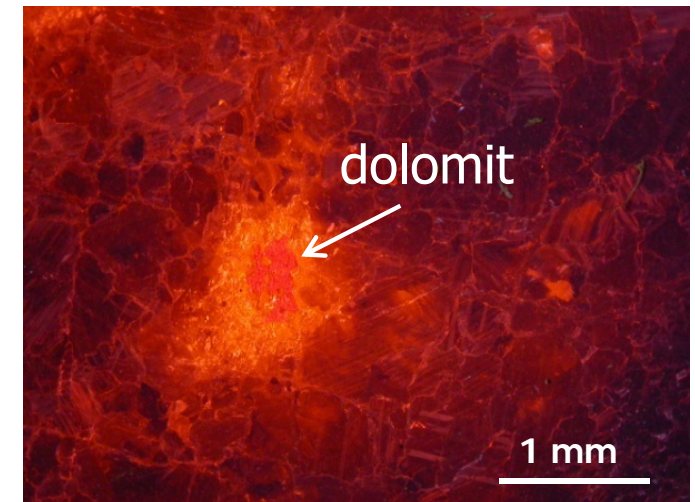
Anatóliai kalcitmárványok [Zöldföldi Judit (Tübingen) mintái]



homogén lila színű lumineszcencia, Usak



heterogén narancs színű lumineszcencia



dolomitzemcse gyengén lumineszkáló kalcitmátrixban, Afyon

White marbles: characterization by cathodoluminescence

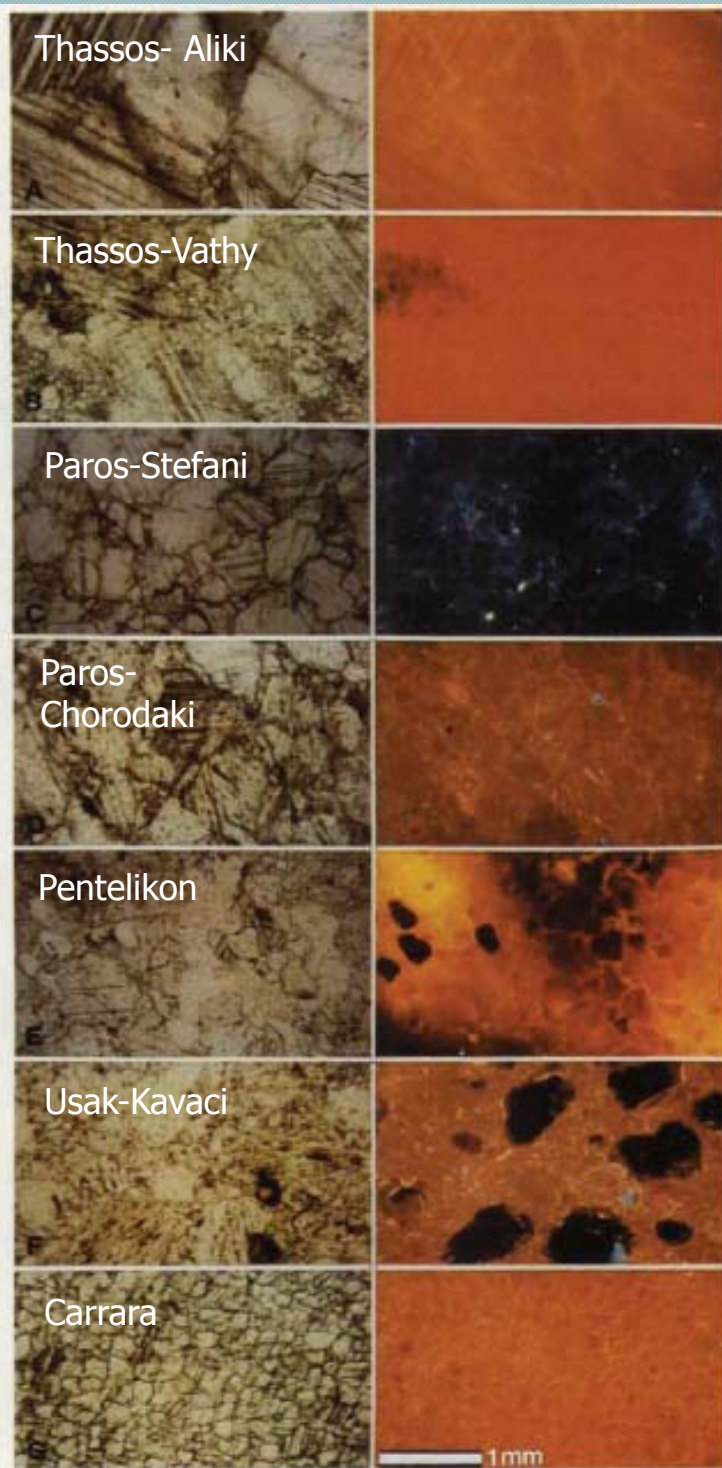
Abstract — White marbles from five historically important quarrying areas were selected for a study of their cathodoluminescence characteristics. The observed differences in cathodoluminescence colour, intensity and distribution pattern complemented conventional petrographic determination of crystal size and morphology to enable the distinction of seven types of white marbles, each with well-defined geographic provenance. The Greek islands of Thassos and Paros are both characterized by two marble types, whereas the localities of Pentelikon, Carrara and Usak-Kavacik each display one principal type of white marble. This method has significant potential both for tracing ancient quarry areas of archaeological importance and for unravelling tectonostratigraphic relations between different localities.

Main characteristics of cathodomicrofacies.

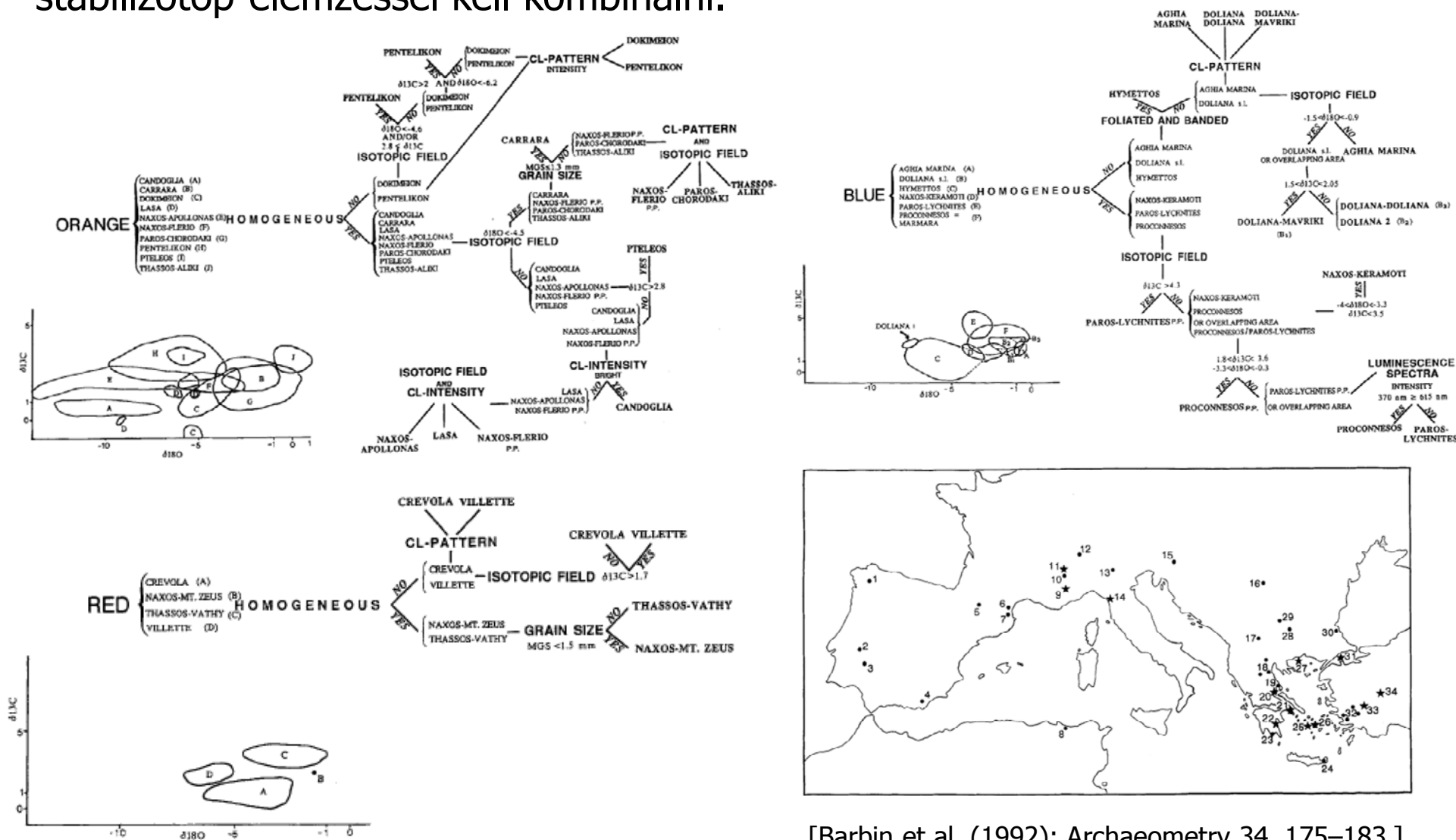
Localité (échantillons)	Texture	Dimensions extrêmes (mm)	Constituant principal	Cathodoluminescence		
				Couleur	Intensité	Répartition
Thassos-Aliki [17]. . .	Homéoblastique	1,4 à 5	calcite	orange	moyenne à forte	homogène
Thassos-Vathy [16]. . .	Légèrement cataclastique	0,4 à 1,8	dolomite	rouge	moyenne à forte	homogène
Paros-Stefani [12]. . .	Homéoblastique à légèrement porphyroblastique	0,3 à 1,5	calcite	bleu foncé à bleu rose	faible	homogène
Paros-Chorodaki [12]	Légèrement porphyroblastique	0,5 à 3,7	calcite	rouge marron	faible à moyenne	homogène
Pentélique [23].	Légèrement porphyroblastique	0,3 à 1,0	calcite	orange	forte à faible selon les zones	hétérogène
Usak-Kavacik [7].	Fortement porphyroblastique	0,4 à 3,4	calcite	orangé marron et jaune	forte à faible selon les zones	hétérogène
Carrara [4].	Homéoblastique	0,06 à 1,3	calcite	orange	moyenne à forte	homogène

[Barbin et al. (1989) C. R. Acad. Sci. Paris, 308, Série II, 861-866.]

Fig. 2. — Photomicrographs under transmitted light (left) and cathodoluminescence (right) of white marbles from (A) Thassos-Aliki (Exposure time 4 sec.); (B) Thassos-Vathy (exp. time 4 sec.); (C) Paros-Stefani (exp. time 45 sec.); (D) Paros-Chorodaki (exp. time 8 sec.); (E) Pentelikon (exp. time 8 sec.); (F) Usak-Kavaci (exp. time 8 sec.) and (G) Carrara (exp. time 35 sec.). The cathodoluminescence intensity is in inverse relation to the exposure time. Long side of each photograph represents 3.5 mm.

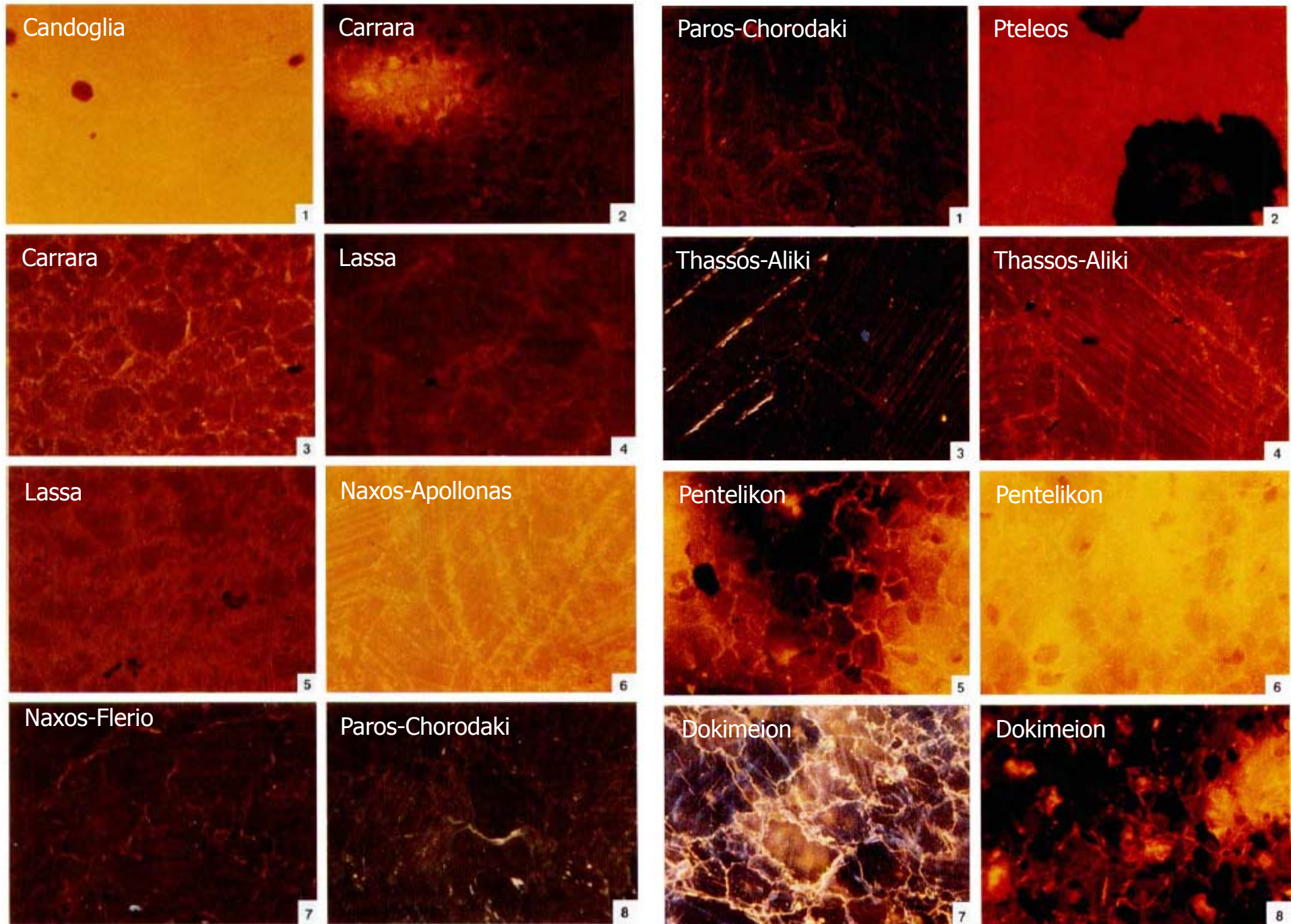


Barbin et al. (1992): olasz, görög, török és francia ókori lelőhelyek anyagának feldolgozása, többféle szöveti típus elkülönítése (3 csoport, 21 féle szövet). Hasonló szövetet mutat több kőfejtő márványanyaga, ezért önmagában nem alkalmas a lelőhelyek biztos elkülönítésére, pl. szemcseméret-vizsgálattal és stabilizotóp-elemzéssel kell kombinálni.

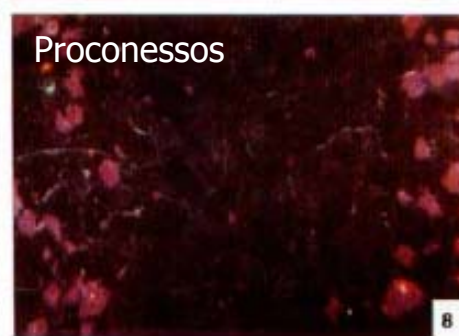
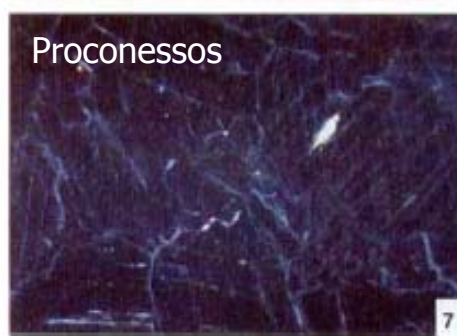
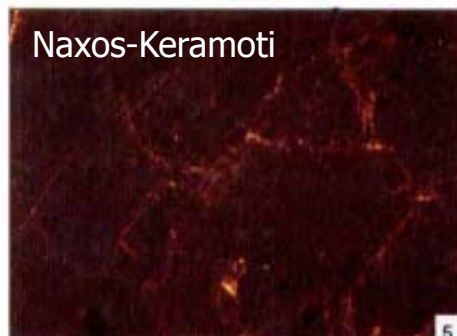
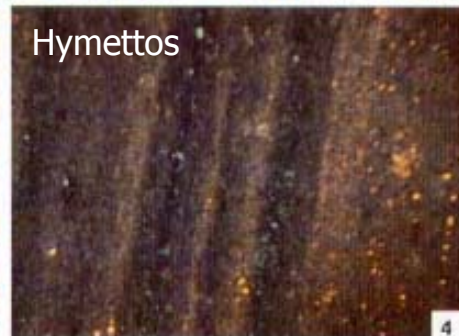
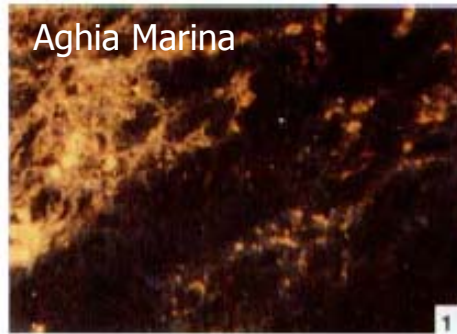


[Barbin et al. (1992): Archaeometry 34, 175–183.]

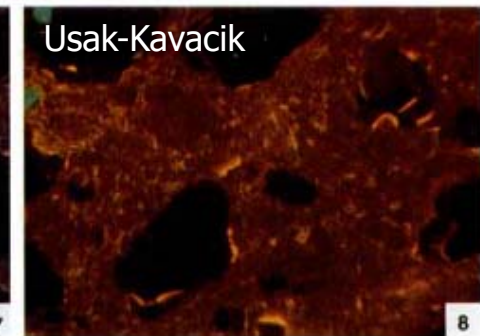
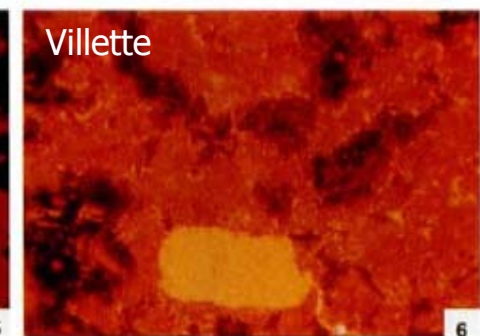
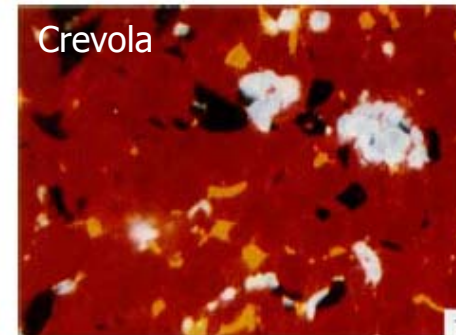
Narancs CL



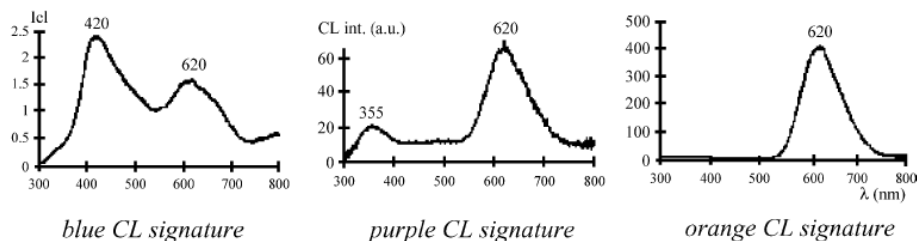
Kék CL



Vörös CL



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.]

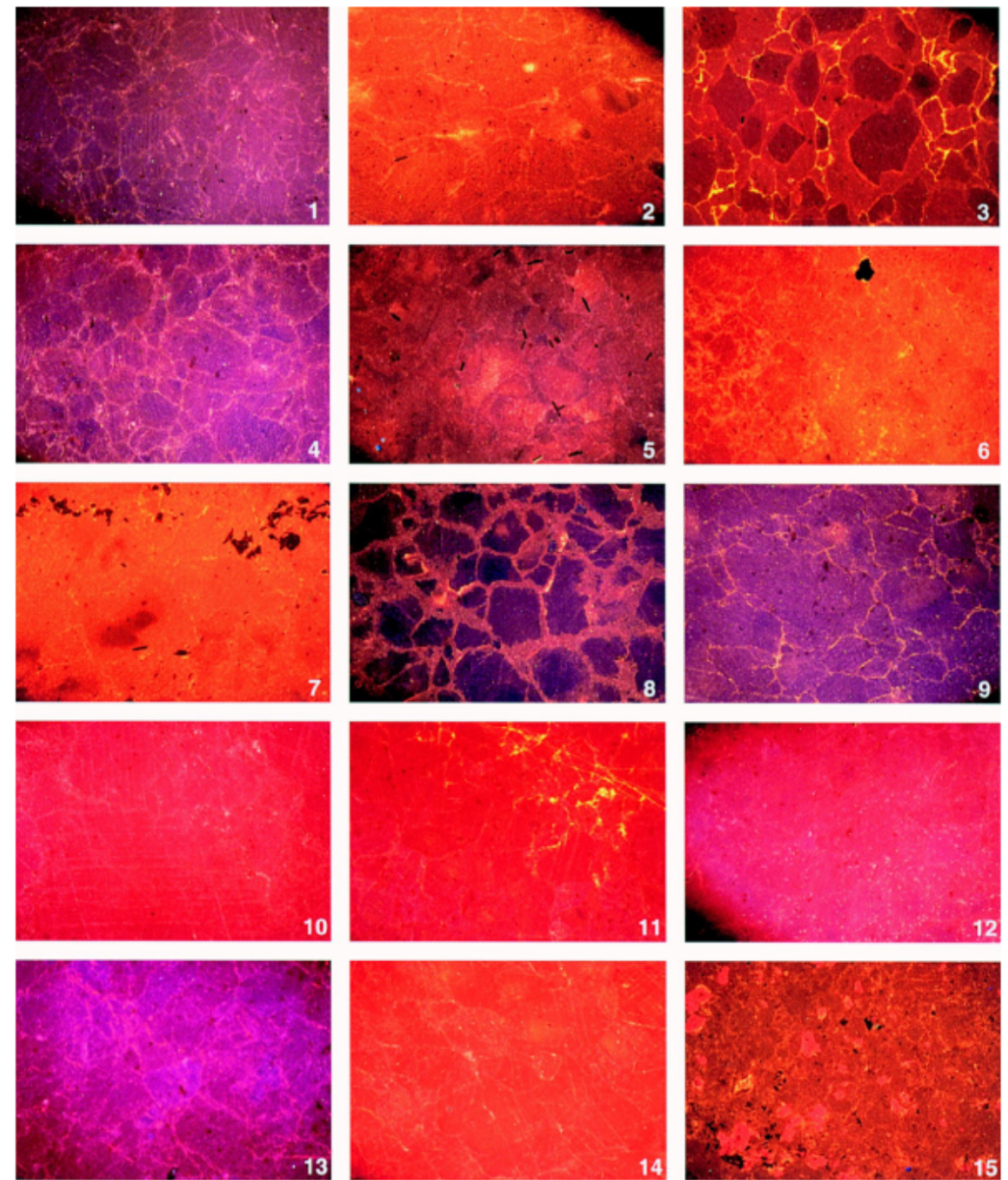
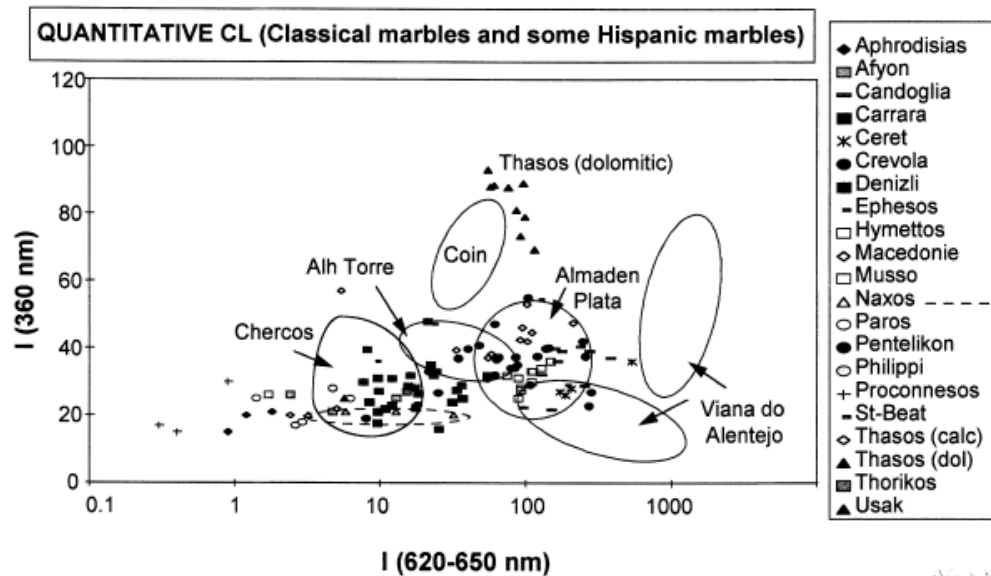
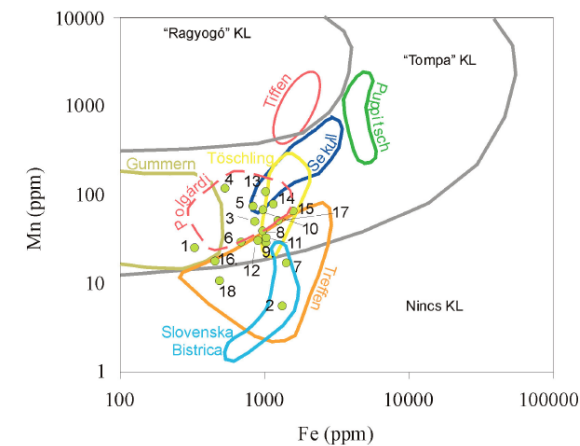
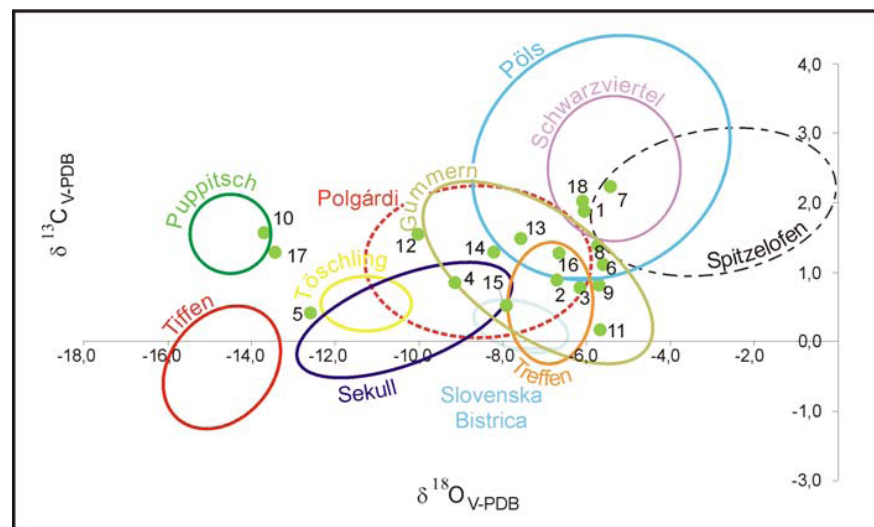
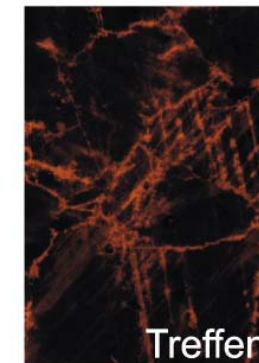
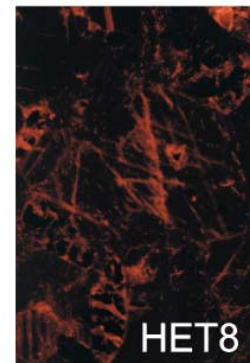
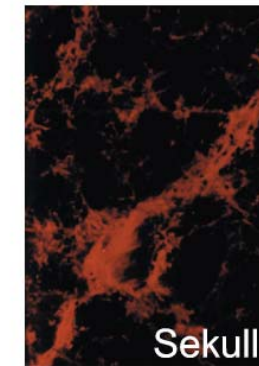
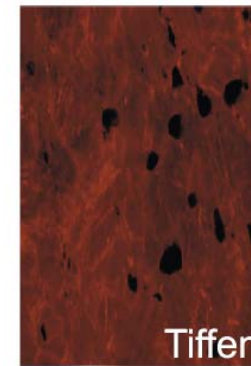
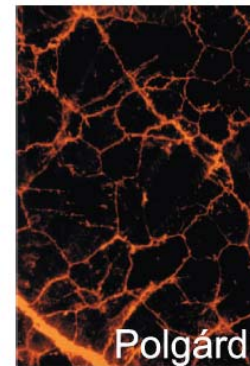


Plate 1. (1–3) Cathodomicrofacies from Macael, types (a), (b) and (c), respectively. (4,5) Cathodomicrofacies from Chercos, types (a) and (b). (6,7) CL-patterns of Lubrin marbles, types (a) and (b). (8) CL-pattern of Coblar marbles. (9) CL-pattern of Lijar marbles. (10) CL-pattern of dolomitic Mijas 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.

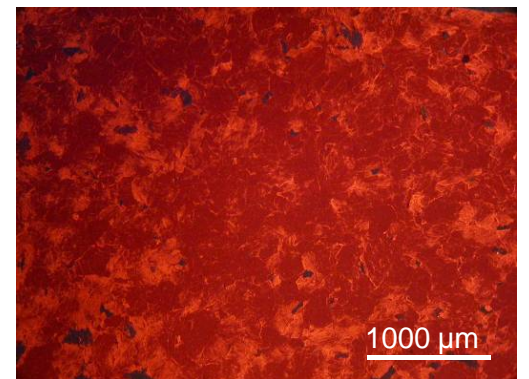
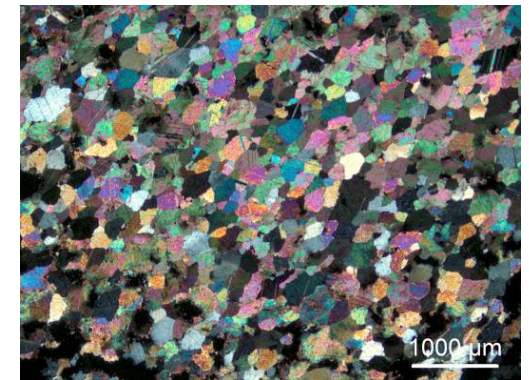
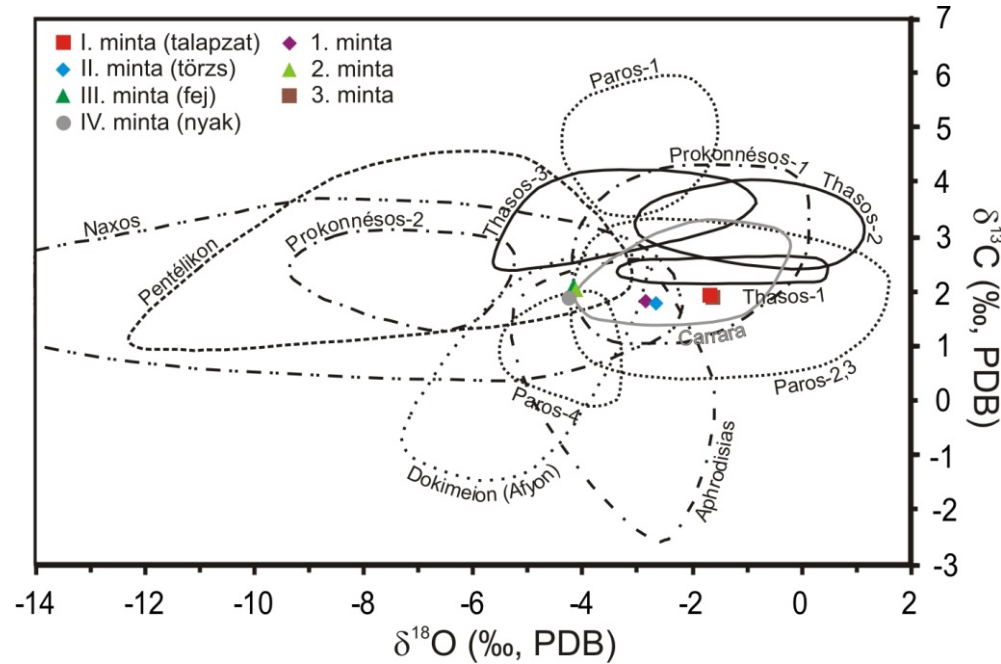
[Lapuente et al. (2000): Applied Geochemistry 15, 1469-1493.]

Római márványtöredékek (Magyar Nemzeti Múzeum)

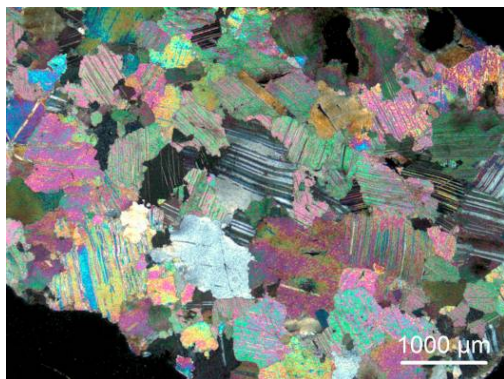


[Zöldföldi et al. (2004): Archeometriai Műhely 2004/1, 40-46.]

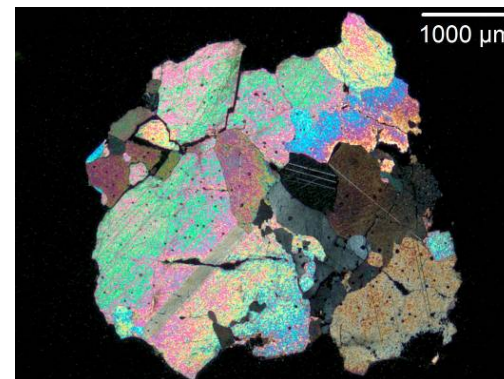
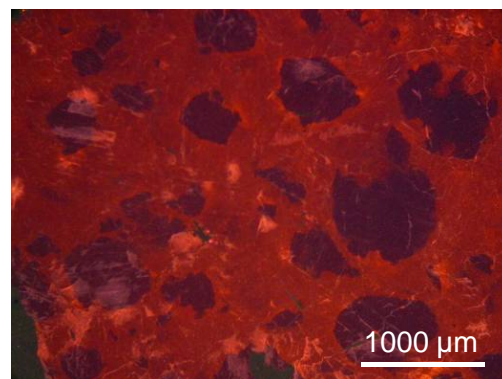
„Kisfiú astralagossal” (Szépművészeti Múzeum, Antik Gyűjtemény)



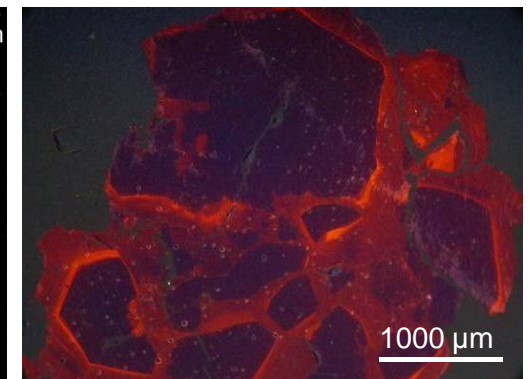
posztantik talapzat



antik test



antik fej

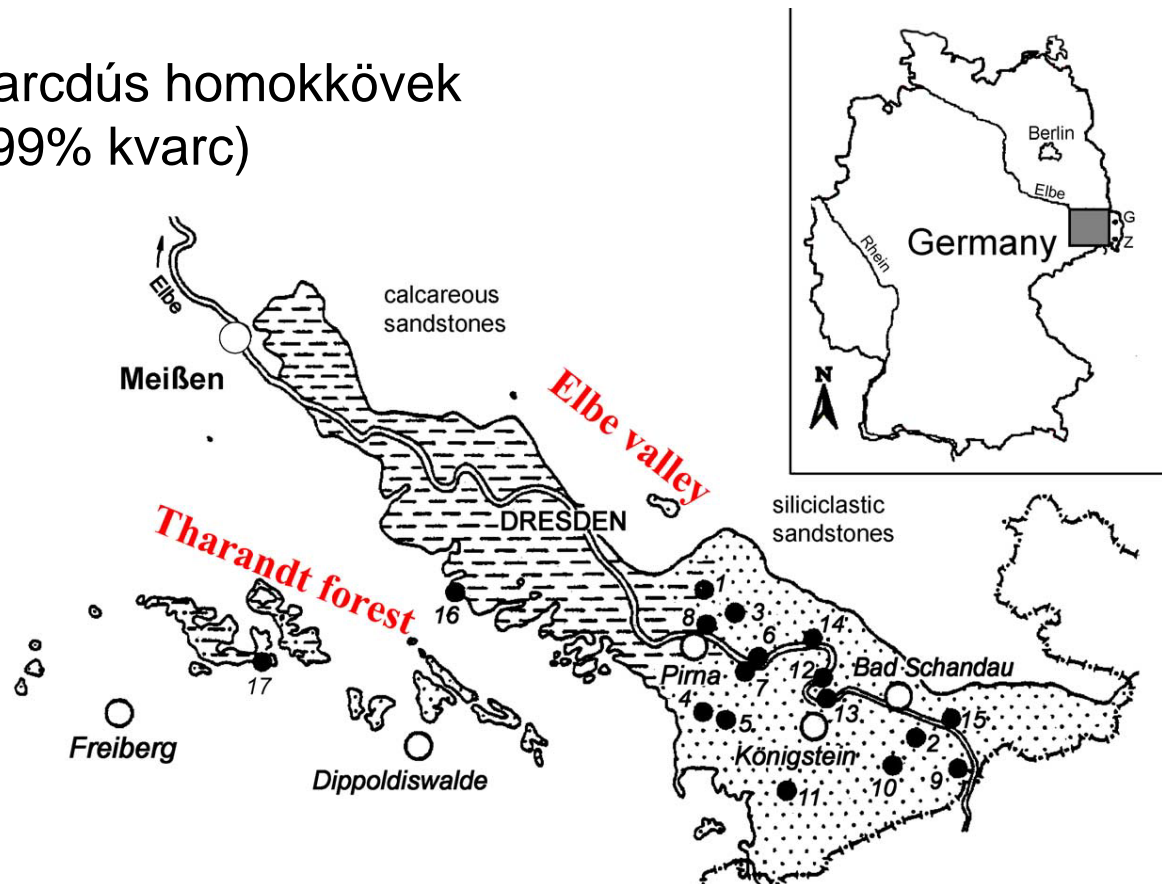


Homokkő építő- és díszítőkövek, műtárgyak

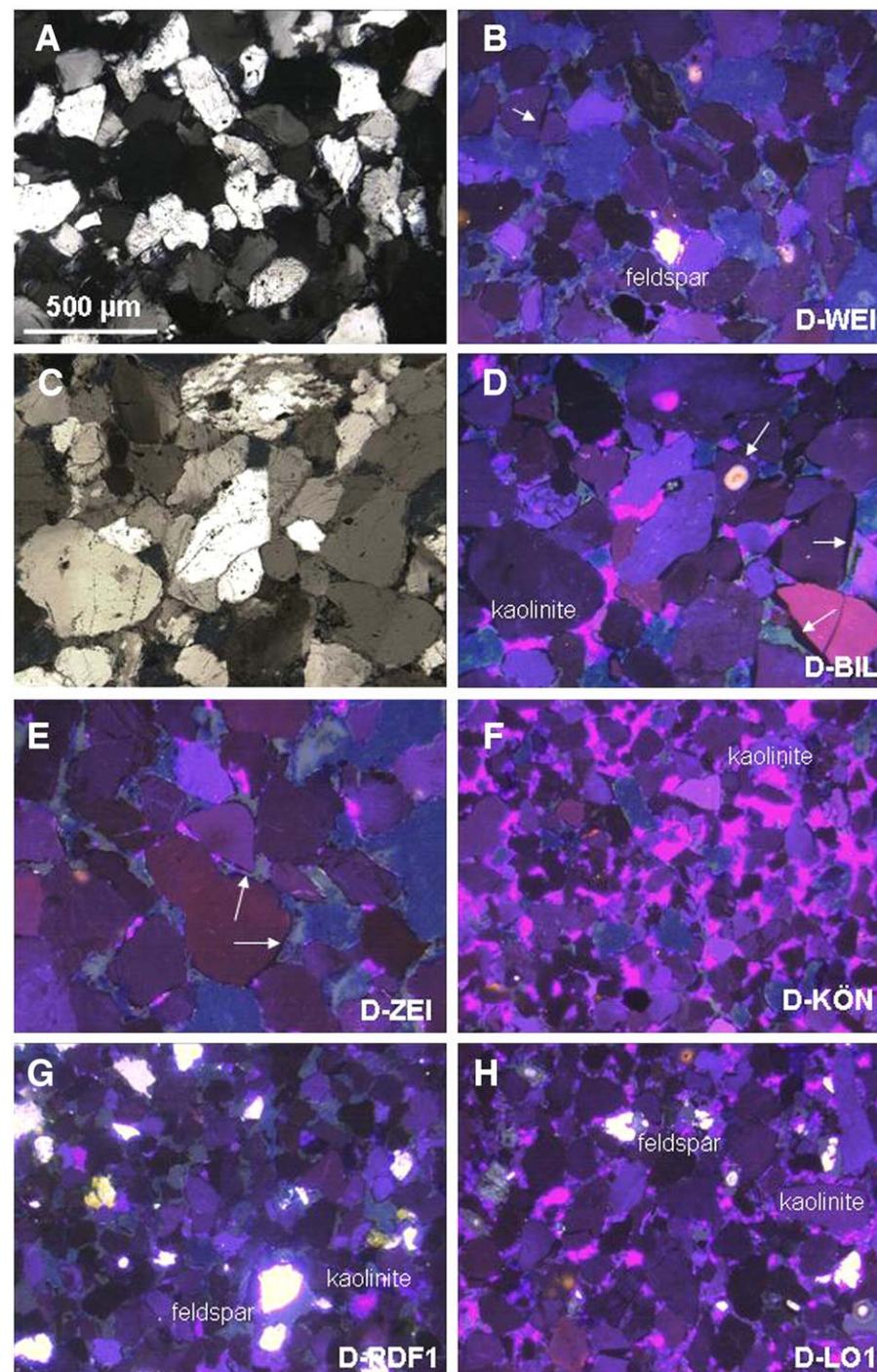
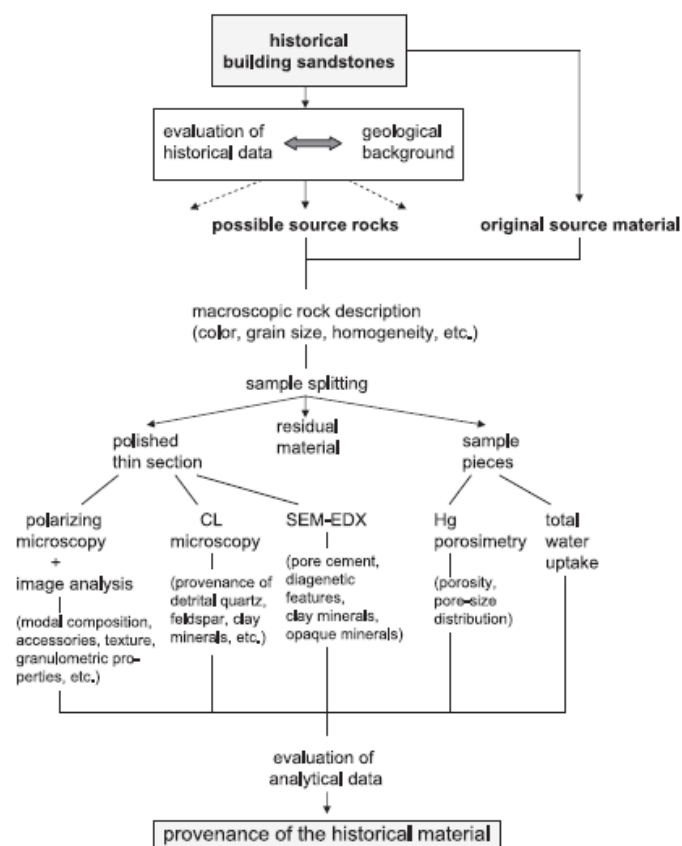
Származási helye (bányahely) meghatározása a kőzetanyag ásványos összetétele, szövete (pórusszerkezet, cementanyag, ..), színe, szemcsemérete, mállással szembeni viselkedése, stb. alapján.

Esettanulmány: szászországi kréta homokkőből készült épületek, építőanyagként már a 13. századtól használták a helyben bányászott homokköveket

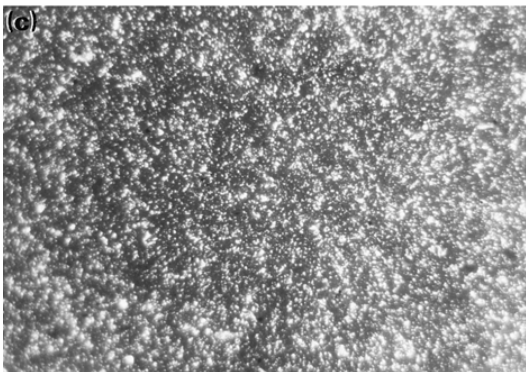
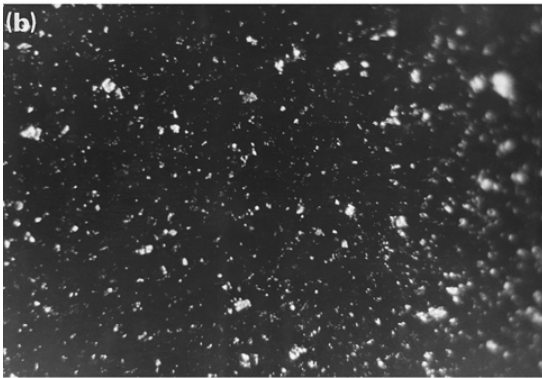
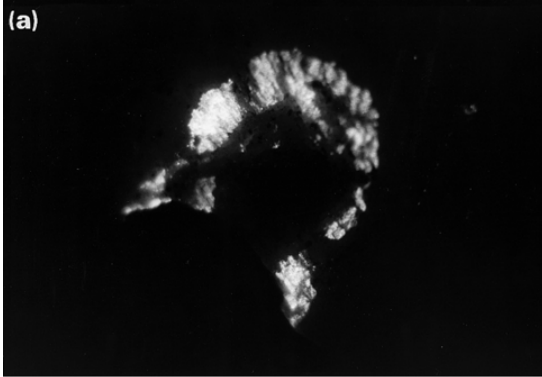
kvarcdús homokkövek
(>99% kvarc)



A CL mikroszkópia szerepe: kőzettípusok elkülönítés a detritális kvarcsemcsék CL színe és ezek aránya, egyéb ásványok és cementfázisok (földpát, kaolinit) mennyisége alapján. A geológiai lelőhelyek anyagával történő összehasonlítás révén (más vizsgálatokkal kiegészítve) meghatározható a lehetséges bányahely.



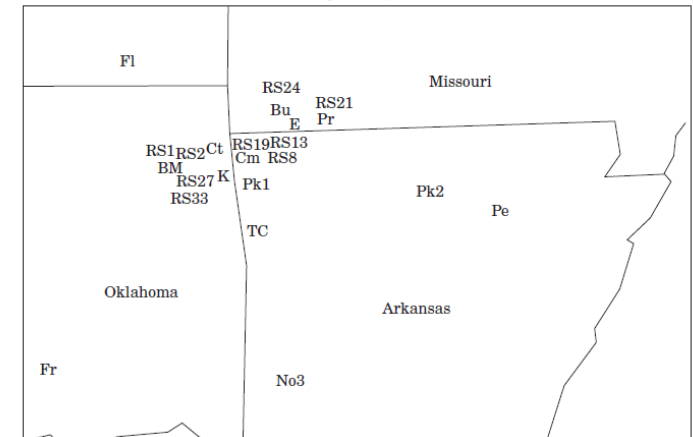
Kőeszközök



Tűzkő (Ozark Mountains, USA)
csoportosítás:

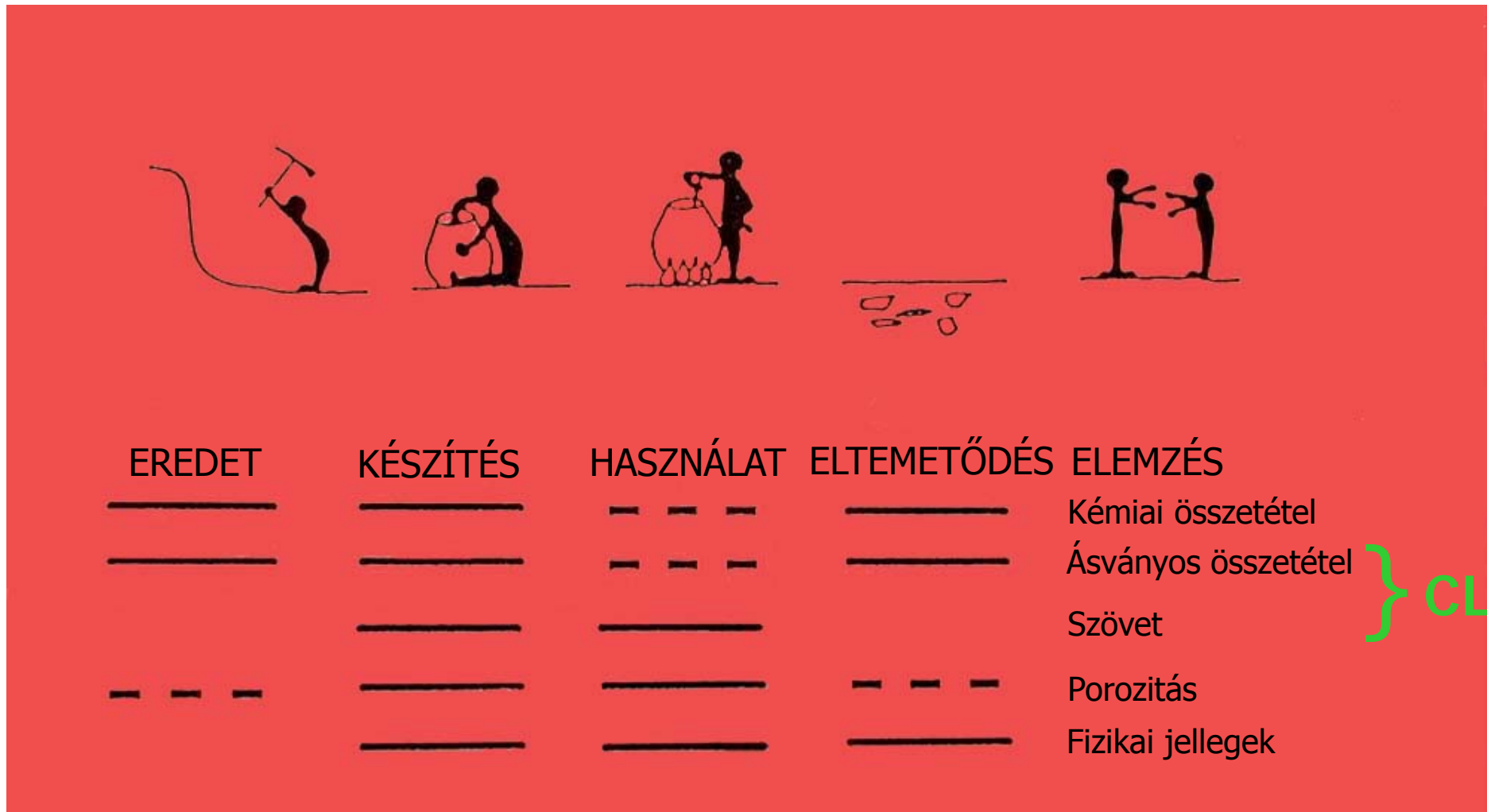
- nem lumineszkál
- kevés lumineszkáló zárvány
vagy fosszília nem lumineszkáló
mátrixban
- változó mennyiségű narancs
lumineszcenciájú szemcsék
- sok narancs lumineszcenciájú
szemcse

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



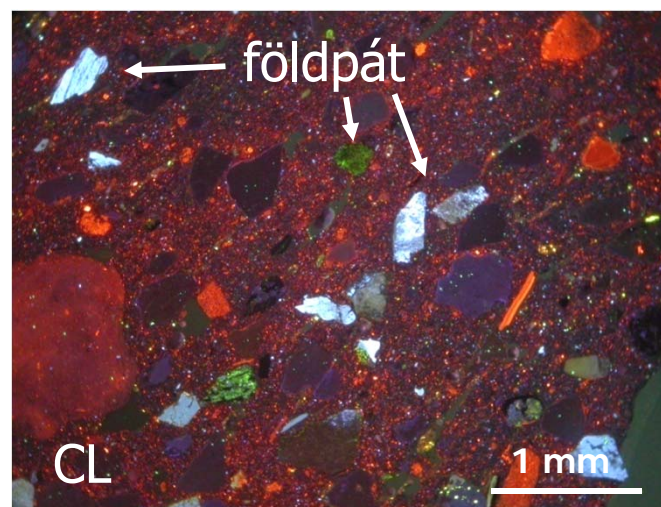
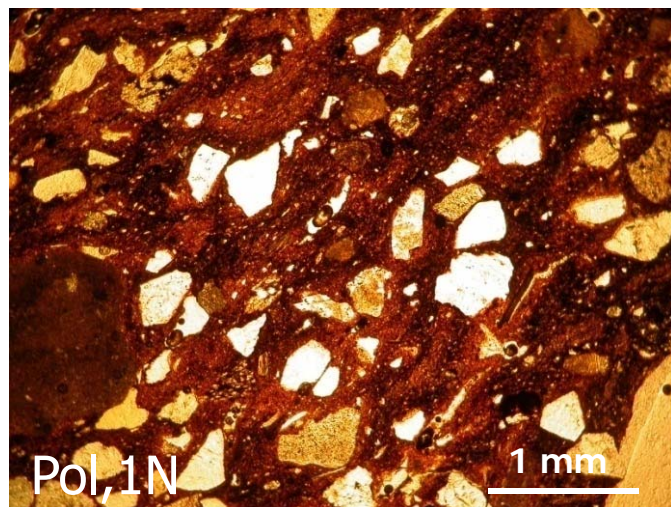
Kerámiák

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

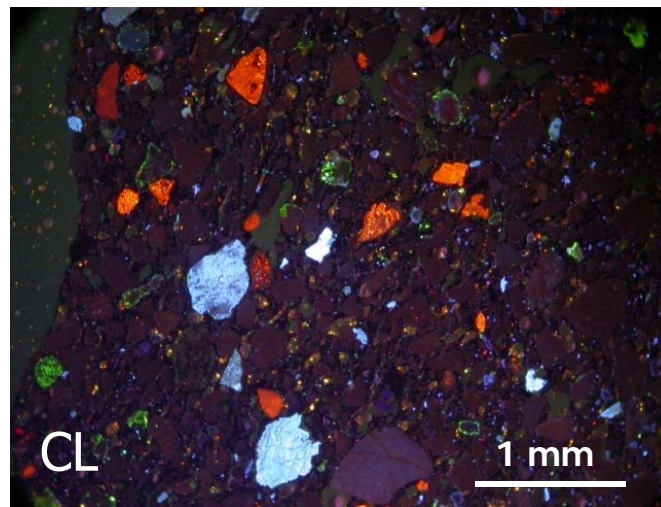
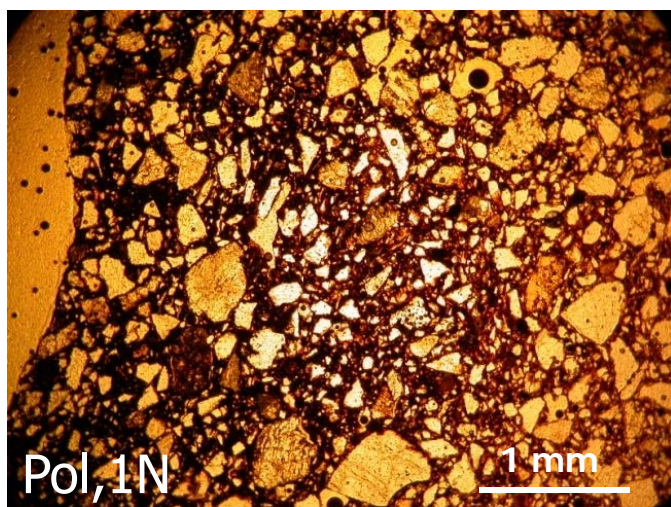


A nem plasztikus elegyrészek (soványítóanyag és az agyag eredeti alkotórészeinek) azonosítása: pl. ásvány-, közetszemcsék, kerámiatöredékek (grog), kagyló.

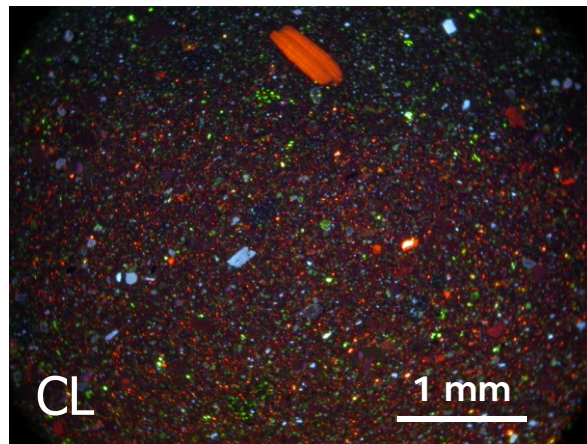
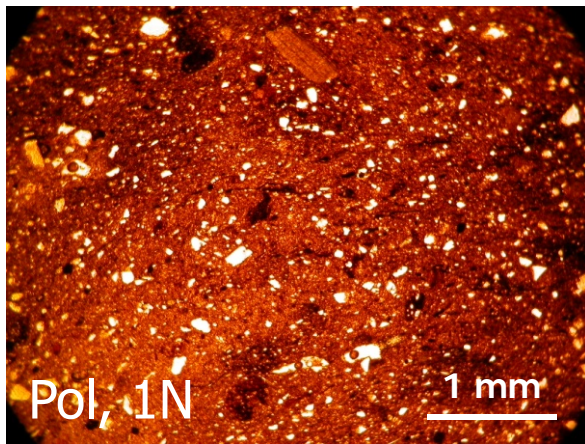
Viszonylag alacsony hőfokon (<800°C) kiégetett kerámiákban, ahol a fázisátalakulások még csak kismértékben mennek végbe, az eredeti nem plasztikus szemcsék jól megőrződnek: elsősorban karbonátok, földpátok és kvarc.



kora középkori kerámia
(Zalavár-Vársziget)

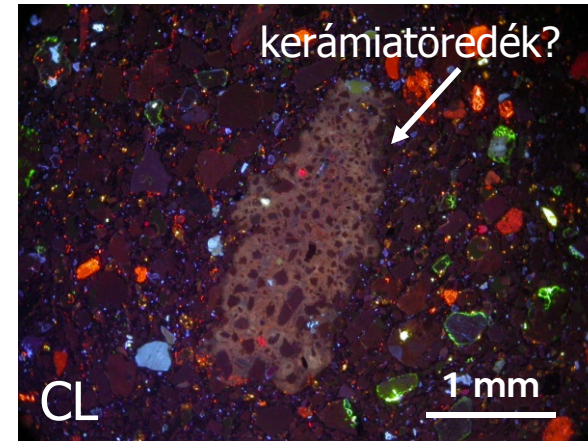
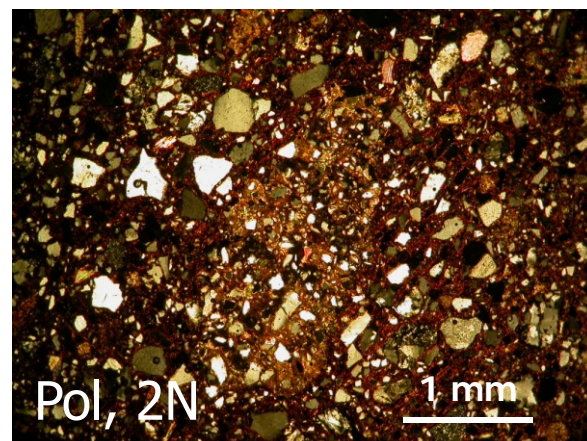
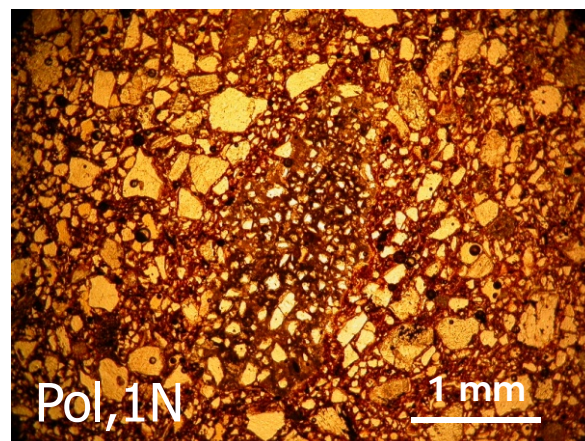
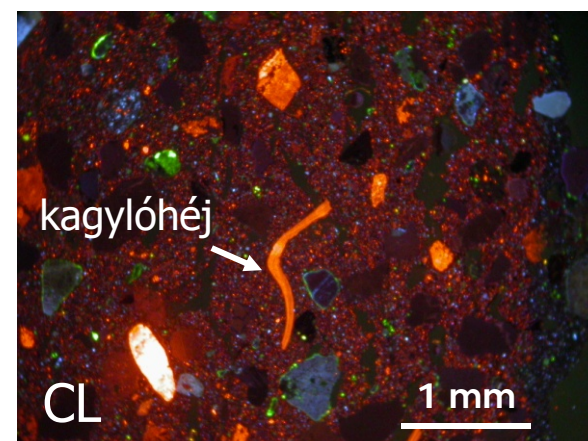
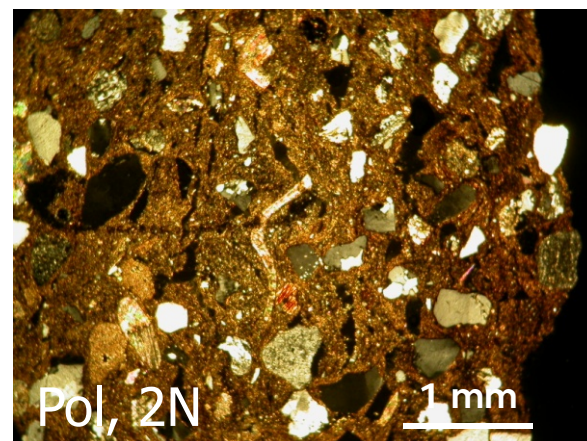
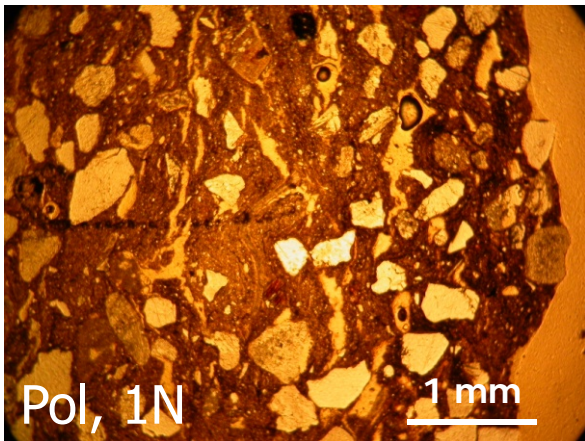


[Bajnóczi et al. (2005):
Archeometriai Műhely II/2, 31-
41.]



finomszemcsés
kerámia

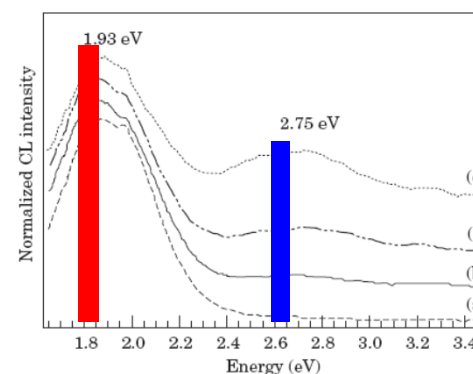
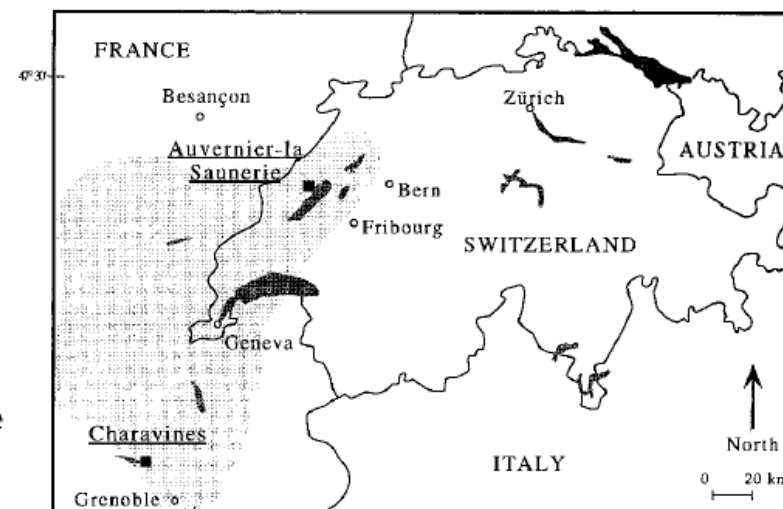
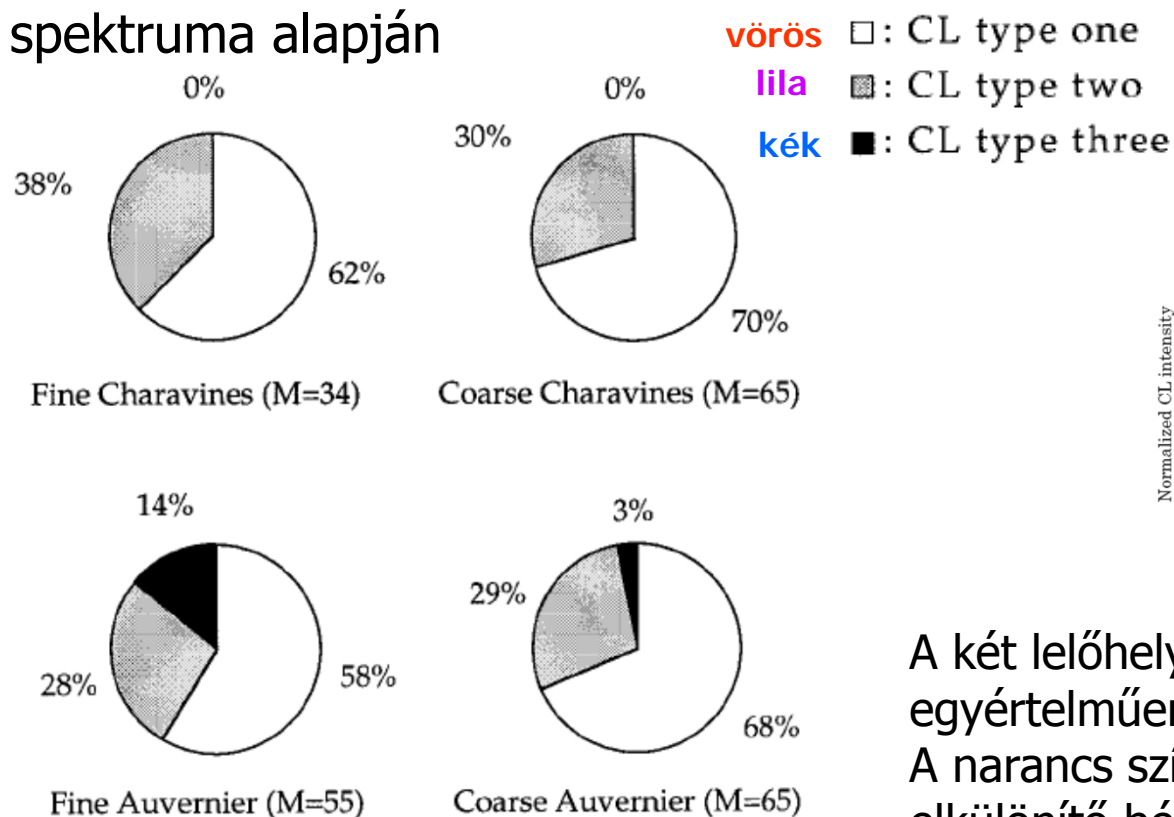
kora középkori kerámia
(Zalavár-Vársziget)



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

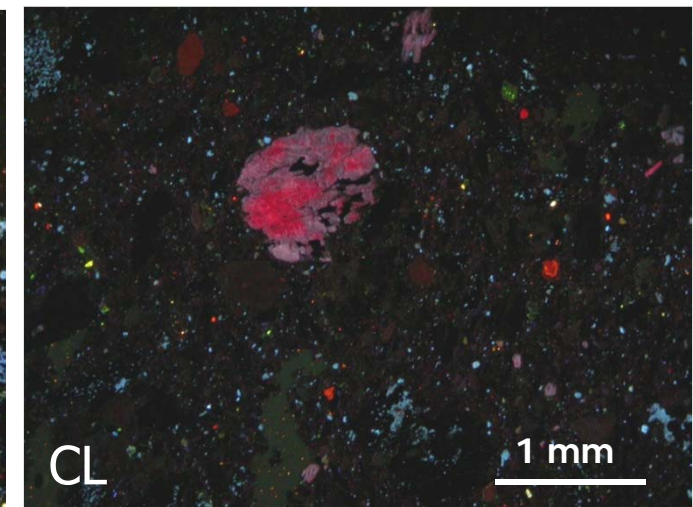
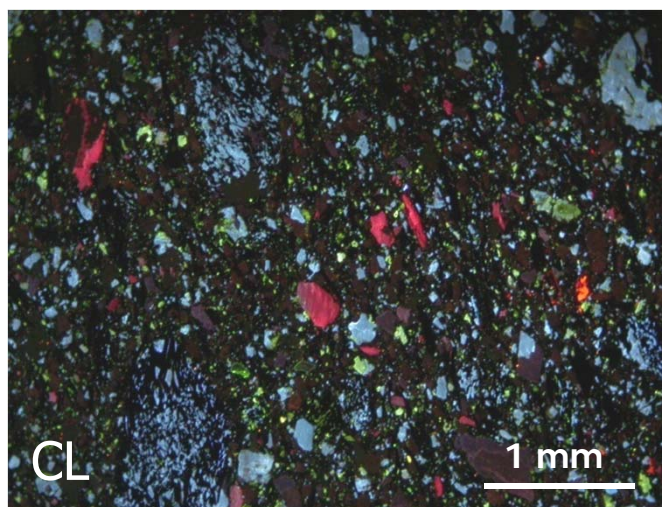
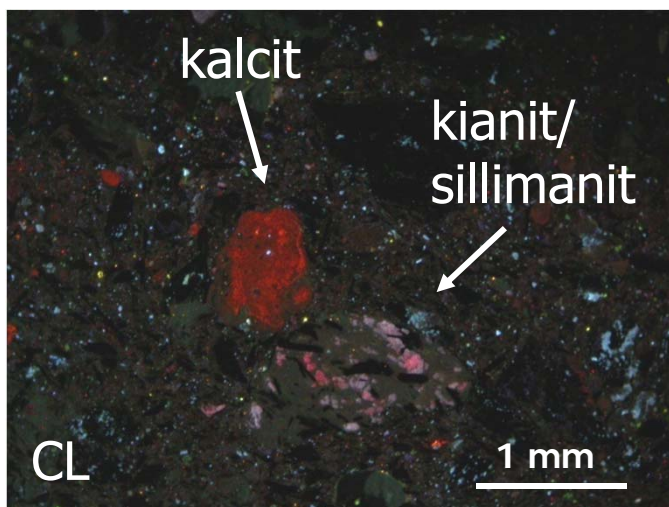
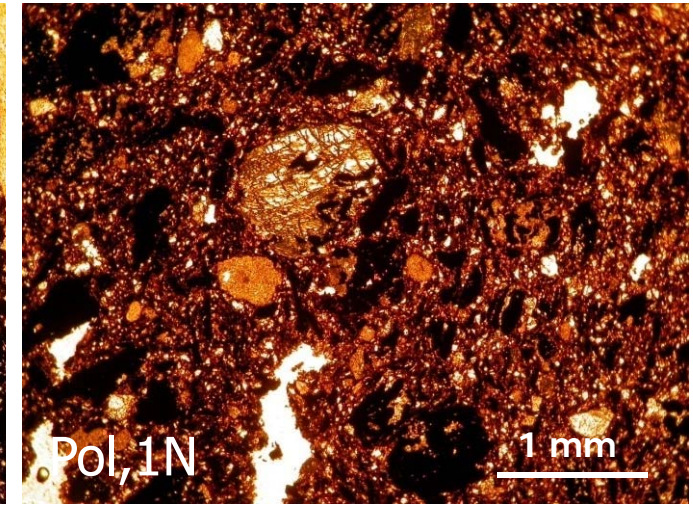
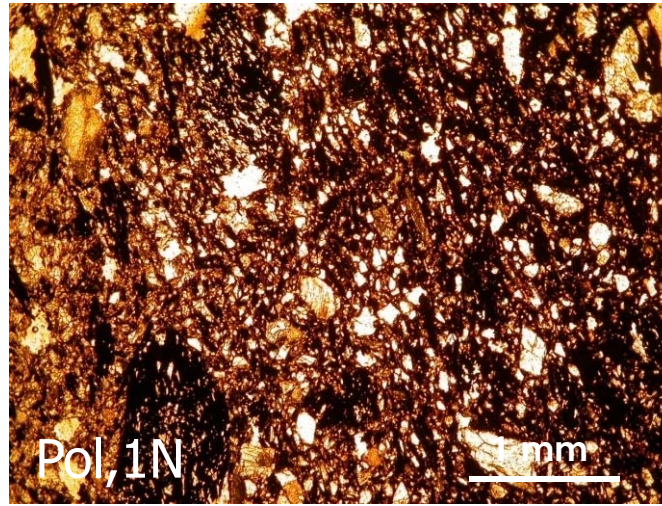
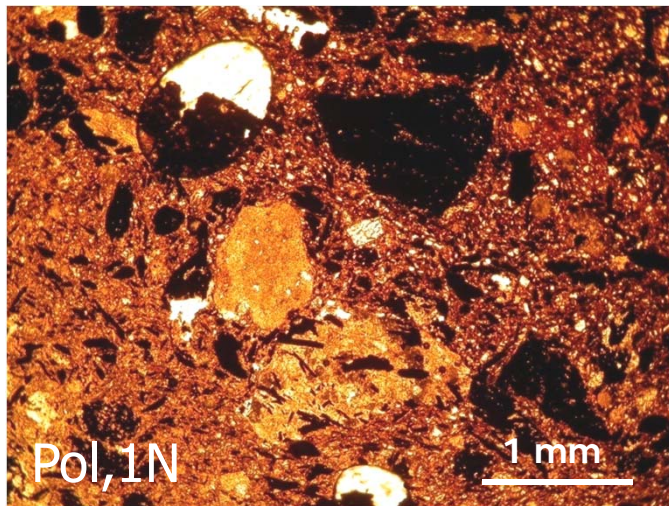
$$0.00 < R < 0.11$$

$$0.19 < R < 0.41$$

$$0.43 < R$$

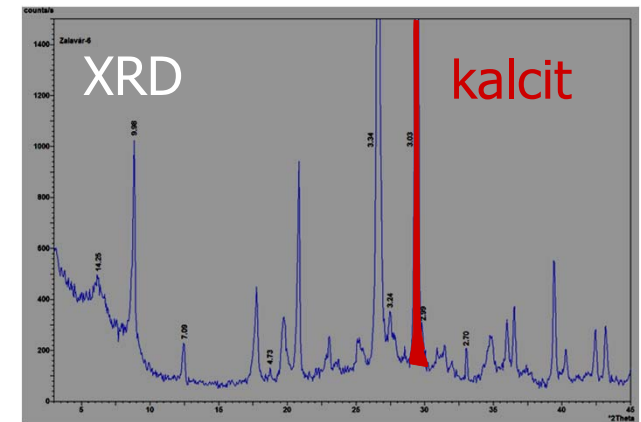
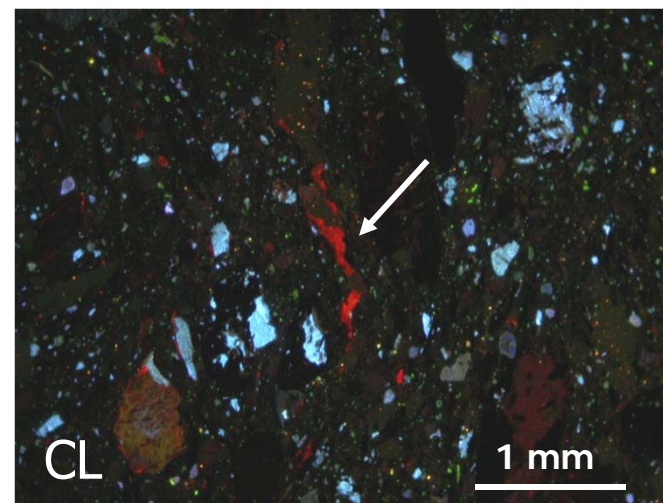
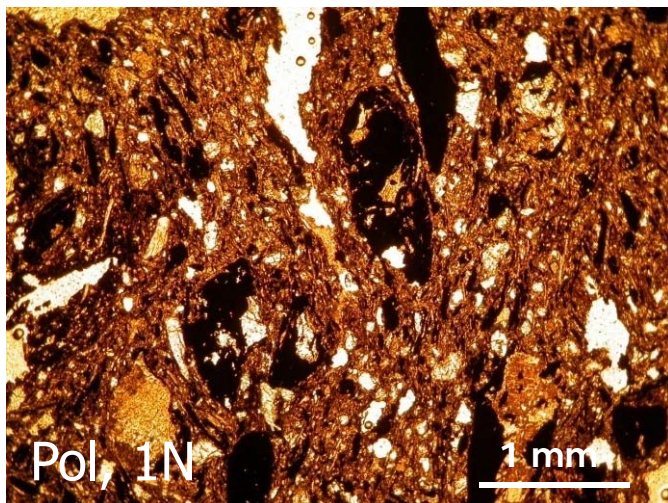
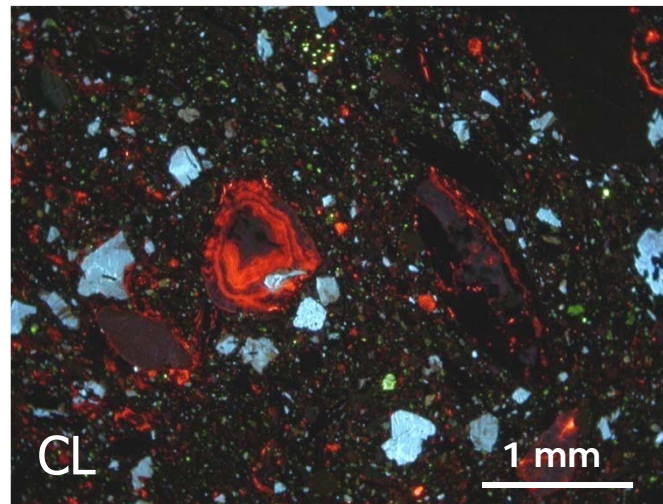
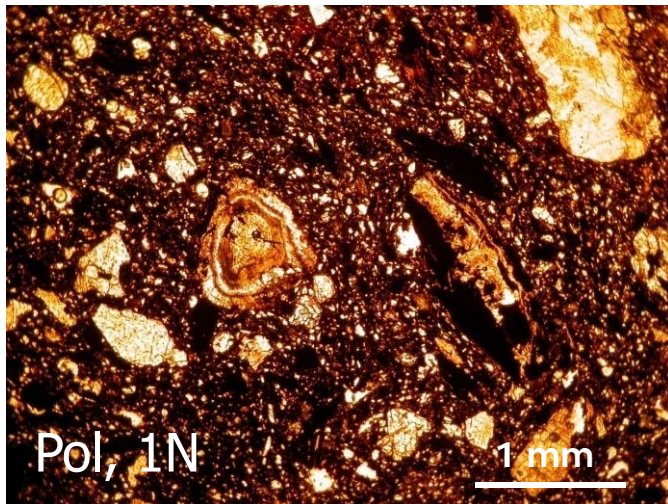
A két lelőhely kerámiái nem különíthetők el egyértelműen a kvarc lumineszcenciája alapján. A narancs színű kalcit jelenléte/hiánya viszont elkülönítő bélyeg. [Picouet et al. (1999): J. Arch. Sci. 26, 943-949.]

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



kelta grafitos kerámia (Szűr, Szajk)

- betemetődés utáni oldatvándorlás: másodlagos karbonát jelenléte

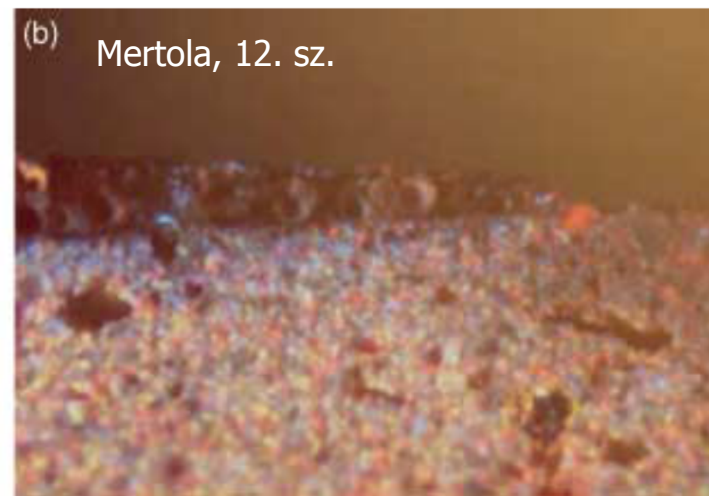


kelta grafitos kerámia
(Szúr, Szajk)

Mázak

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

- 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

