

Bevezetés az archeometriába
2013/2014 I. félév
Eötvös Loránd Tudományegyetem

A röntgen-pordiffrakció lehetőségei és korlátai a kerámia vizsgálatokban

Tóth Mária



MTA CsFK Földtani és Geokémiai Intézet
totyi@geochem.hu

**„Őrizzük tehát,
gyűjtsük össze emlékeinket,
nehogy végleg elvesszenek,
s ez által is
üresebb legyen a múlt,
szegényebb a jelen,
kétesebb a jövő!”**

(Ipolyi Arnold: A középkori emlékszerű építészet Magyarországon. BpSz, 1862. 44-45. füzet)

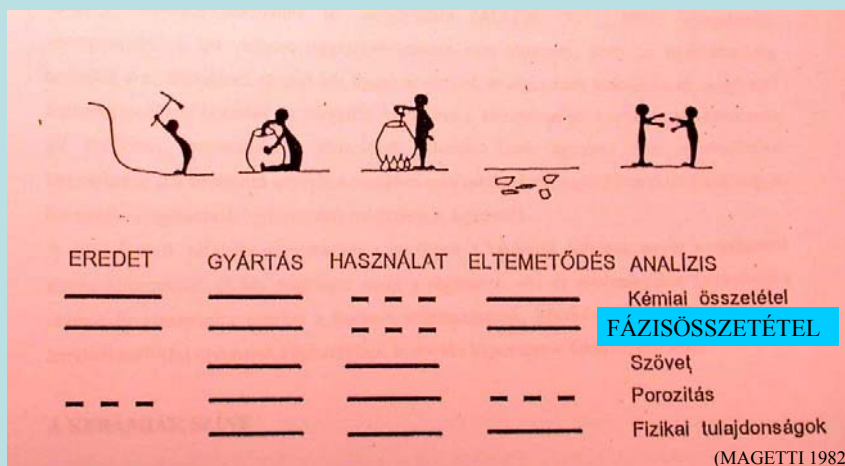


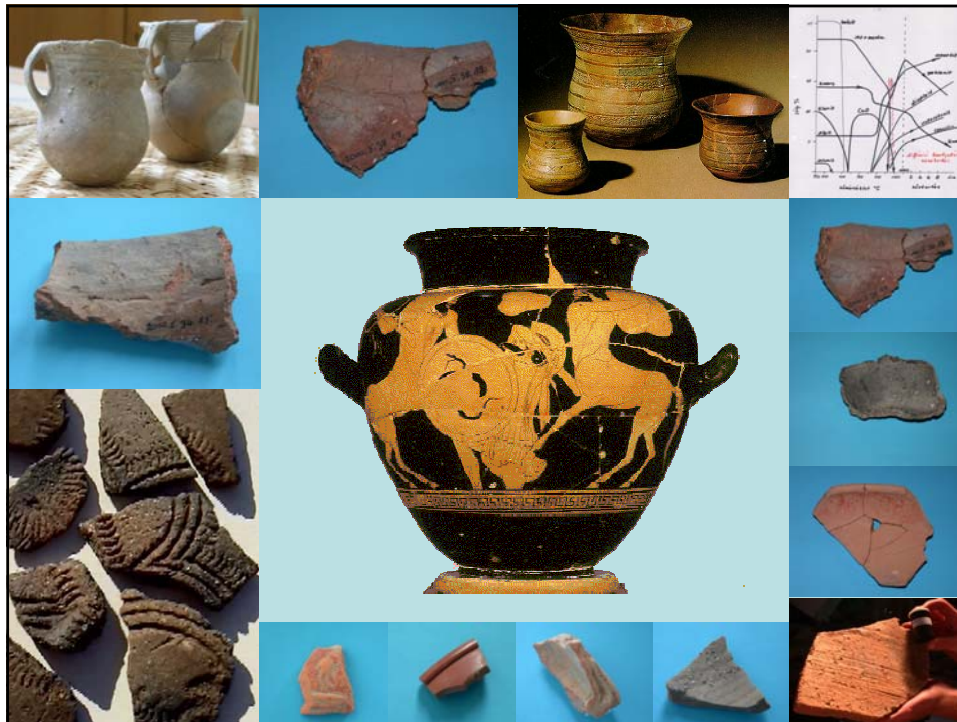
„Szeresd a magad
kis mesterségét,
amibe beletanultál,
és találd benne
kedvedet...”

Marcus Aurelius
Elmélkedések (IV.könyv)

2013-14/1
ARCHEOMETRIA

totyi@geochem.hu





Röntgen-pordiffrakció



- anyagtudomány
- geokémia
- kémia
- biológia . . .

Határterület

- anyagtudományi módszer
archeometriai alkalmazás



A röntgendiffrakciós képből meghatározható legfontosabb információk:

Fázisazonosítás

Fázisok mennyiségi viszonyai

Elemi cella paraméterei

Elemi cellában lévő atomok elrendeződése


Tércsoport meghatározás

Reális szerkezet

Krisztallitok mérete (koherensen szóró domének)

Rendezettségi paraméterek (deformáció)

A modern anyagtudomány megalapozói

 1901



Wilhelm Conrad Röntgen
1845-1920

Szűrés a röntgenvizsgálás elektronikus sugárzás.
Röntgen vizs. interferencia kísérlet egy olyan rácson, aminek periódusossága a röntgen sugárzás fértékelt hullámhosszához nagyságrendjébe (10^{-8} m) esik.



1895. November 8,



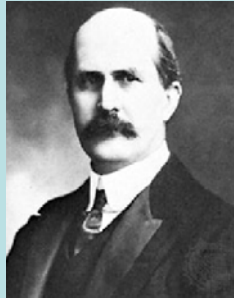
A modern anyagtudomány megalapozói

1914

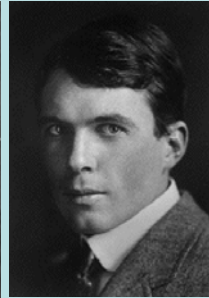
1915



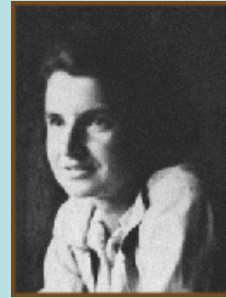
Max von Laue
(1879-1960)



William Henry Bragg
(1862-1942)



William Lawrence Bragg
(1890-1971)

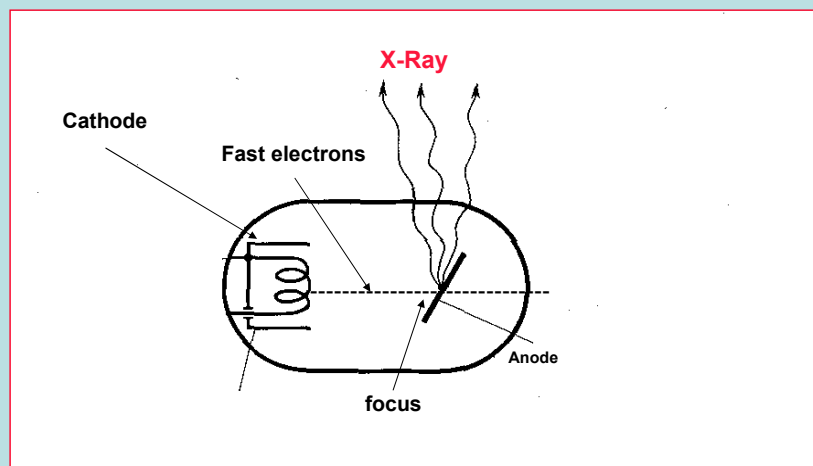


Rosalind Franklin
(1920-1959)

A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



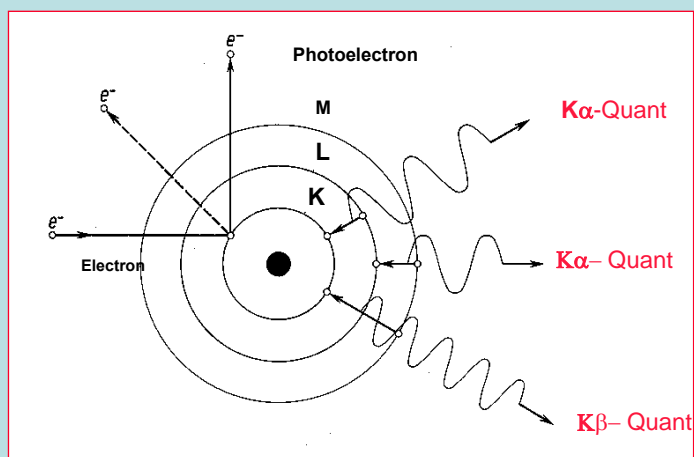
Katódsugárzás



A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



Karakterisztikus röntgensugárzás



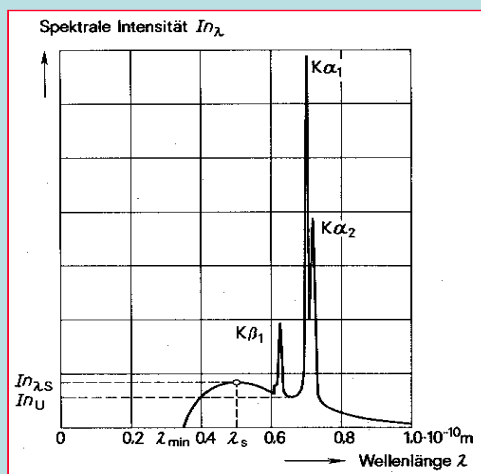
2012-13/1
ARCHEOMETRIA

totyi@geochem.hu

A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



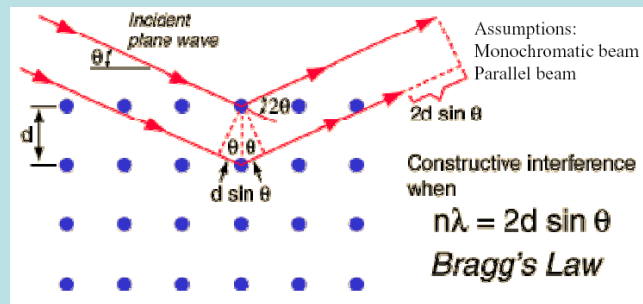
Folytonos színekép



2012-13/1
ARCHEOMETRIA

totyi@geochem.hu

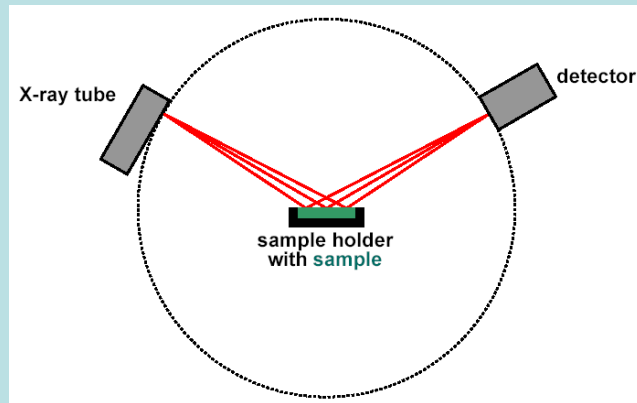
A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

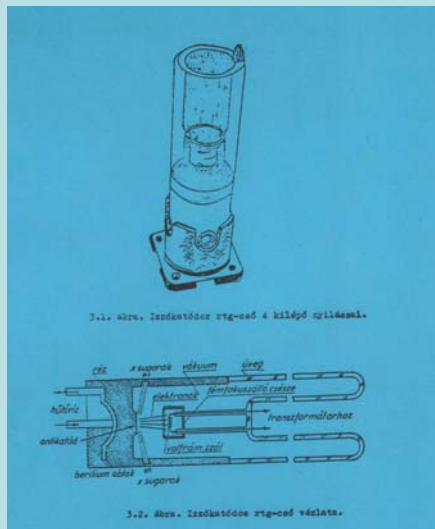


$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



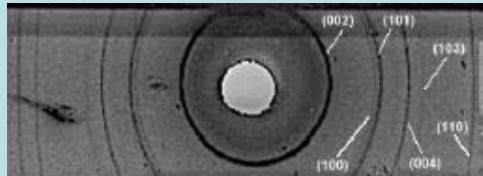
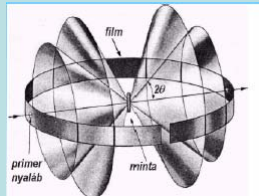
Bragg-Brentano geometria
(egyszerűsített kép)

A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI





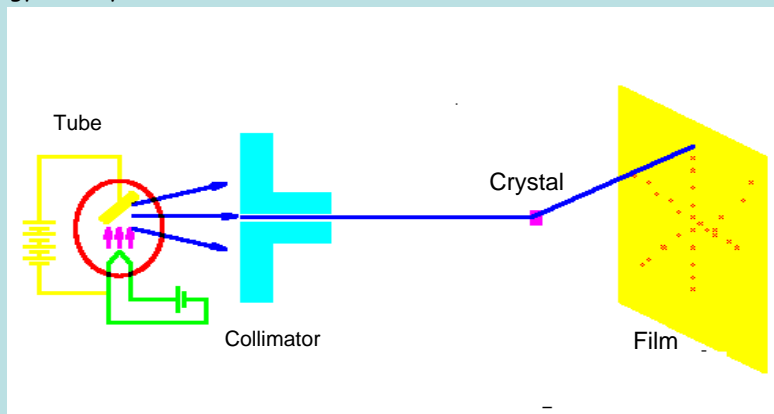
PORDIFFRAKCIÓ



A Debye–Scherrer-módszernél egy-egy adott Miller-indexű kristálysíksegről diffraktált nyaláb egy-egy 4θ nyílásszögű kúpfelületet alkot. A D–S-kamra belső, hengeres falára helyezett filmen (ez a detektor) ott jön létre feketedés, ahol a kúpfelületek metszik a hengerpalástot.

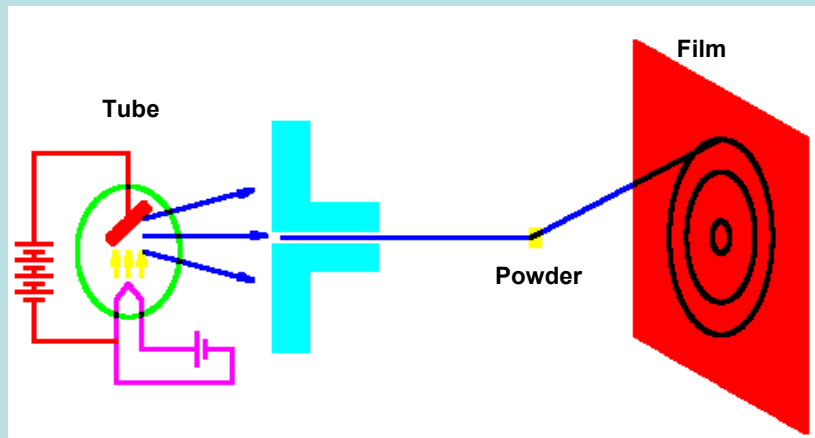


Egykristály diffrakció (Laue-kísérlet)

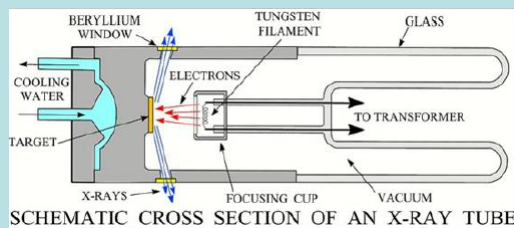




Pordiffrakció



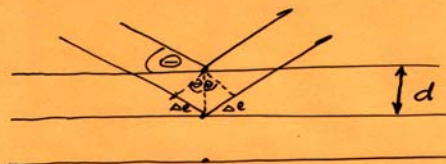
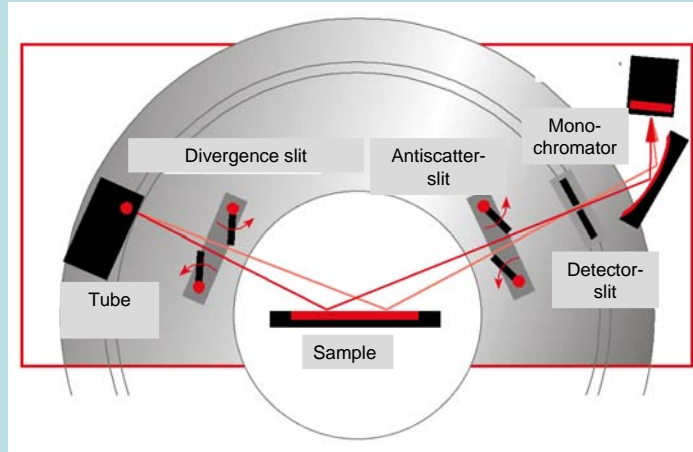
A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



Bragg-Brentano geometria



$$\Delta l = \sin \theta \cdot d$$

$$2\Delta l = 2 \sin \theta \cdot d$$

BRAGG FELTÉTEL:

$$2\Delta l = n \cdot \lambda$$

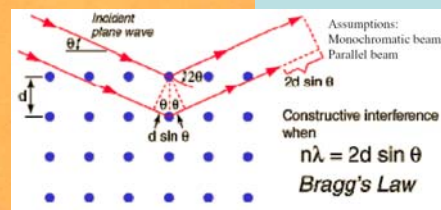
$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

BRAGG-egyenlet

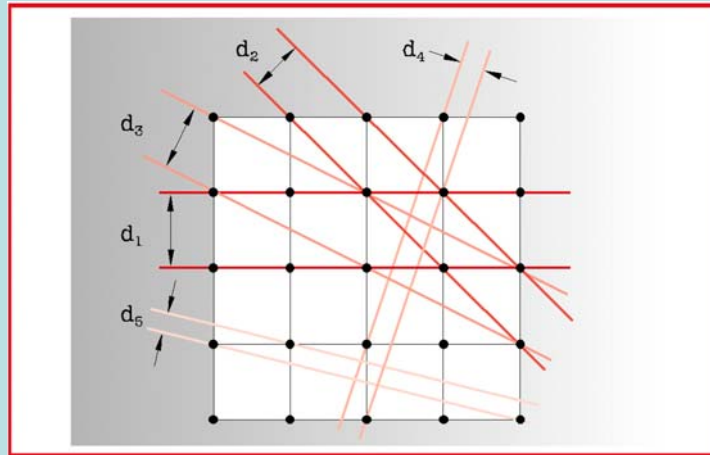
ERŐSÍTÉS: útkülönbség egész számú hullámhossz

GYENGÍTÉS: „kisebb” amplitúdójú, sugározás jön létre
 $\lambda/4$ útkülönbség kiátokelősekor

KIOLTÁS: diffraktáló sugarak fáziskülönbség
 $1/2 \lambda - n\lambda$



A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



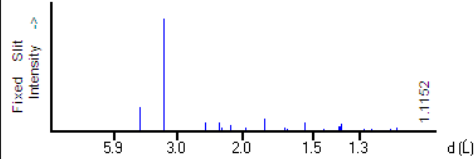
A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



KVARC

88-2487 Quality: C
 CAS Number:
 Molecular Weight: 60.08
 Volume[CD]: 113.35
 Dx: 2.641 Dm:
 Sys: Hexagonal
 Lattice: Primitive
 S.G.: P321 (154)
 Cell Parameters:
 a 4.93 b c 5.385
 α β γ
 I/cor: 3.00
 Rad: CuK α 1
 Lambda: 1.54060
 Filter:
 d-sp: calculated
 ICSD #: 041672
 Mineral Name:
 Quartz low

SiO2
 Silicon Oxide
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
 Ref: Tse, J.S., Klug, D.D., Allan, D.C., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 16392 (1995)

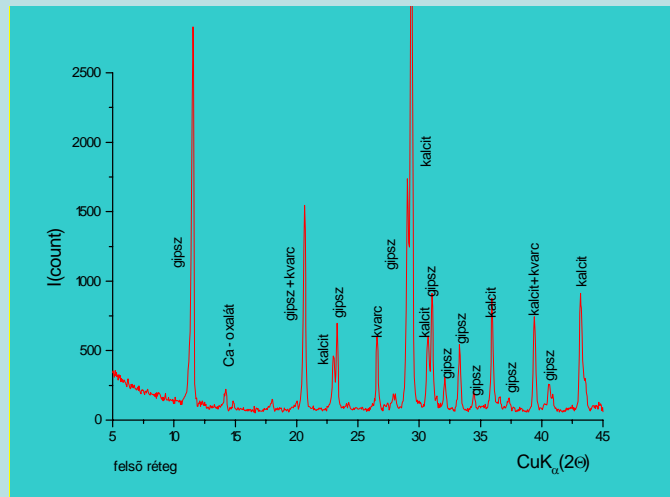


d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
4.2695	212	1	0	0	1.6547	14	0	1	3	1.2325	10	2	2	0
3.3455	999*	0	1	1	1.6137	2	1	2	0	1.2000	22	1	2	3
2.4650	74	1	1	0	1.5458	77	2	1	1	1.1841	21	1	3	0
2.2774	72	1	0	2	1.4510	14	1	1	3	1.1815	25	1	1	4
2.2413	31	1	1	1	1.4231	3	3	0	0	1.1565	11	3	1	1
2.1347	49	2	0	0	1.3841	44	1	2	2	1.1387	2	2	0	4
1.9845	27	2	0	1	1.3759	40	0	3	1	1.1206	1	2	2	2
1.8181	104	1	1	2	1.3738	57	2	0	3	1.1151	2	3	0	3
1.7950	4	0	0	3	1.2839	17	1	0	4					
1.6727	33	0	2	2	1.2582	21	3	0	2					

A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



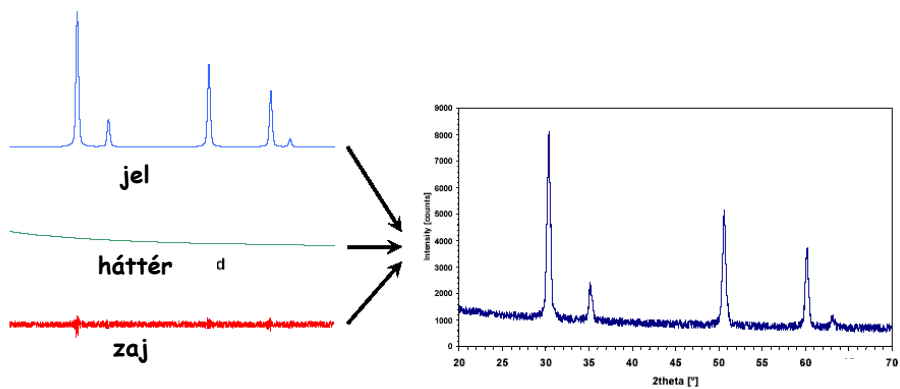
Röntgen por diffraktogram



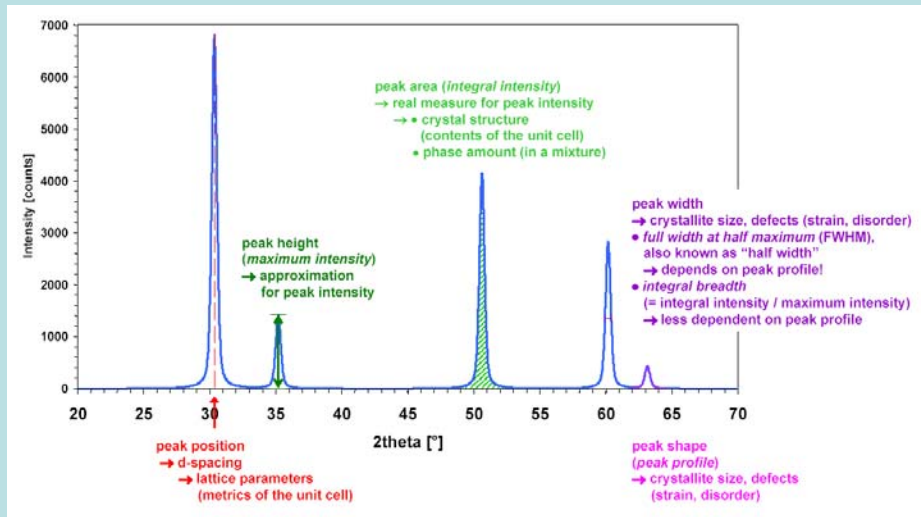
A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



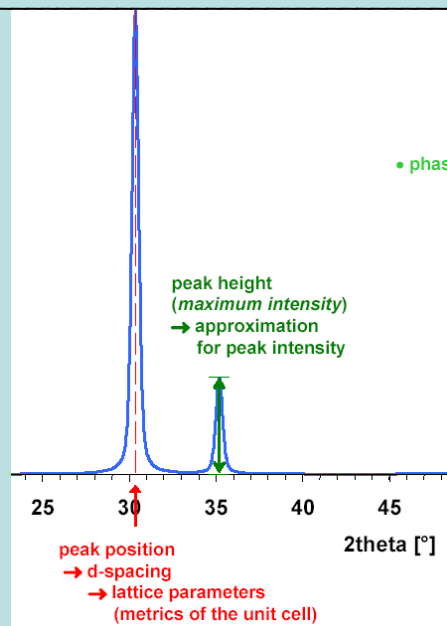
Amiből a diffraktogram épül:



A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



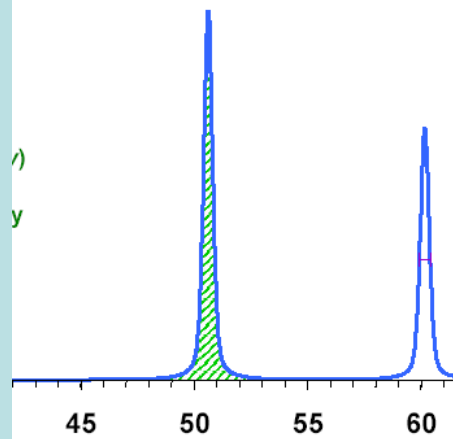
A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



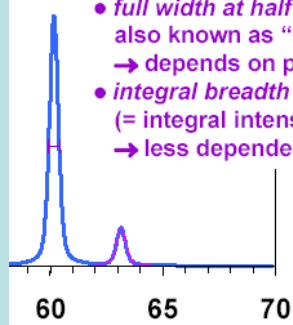
peak area (*integral intensity*)
→ real measure for peak intensity
→ • crystal structure
(contents of the unit cell)
• phase amount (in a mixture)



A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

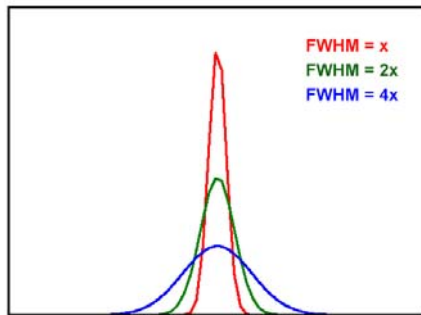


peak width
→ crystallite size, defects (strain, disorder)
• full width at half maximum (FWHM),
also known as “half width”
→ depends on peak profile!
• integral breadth
(= integral intensity / maximum intensity)
→ less dependent on peak profile

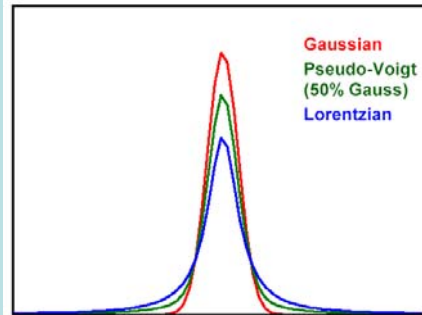


peak shape
(peak profile)
→ crystallite size, defects
(strain, disorder)

A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



Change of peak height with FWHM
(peak shape and area constant)
→ the stronger the peak broadening,
the worse the peak-height
approximation for intensity!



Change of peak height with peak shape
(FWHM and area constant)
→ Lorentzian peak profiles extend
relatively far from peak center

A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

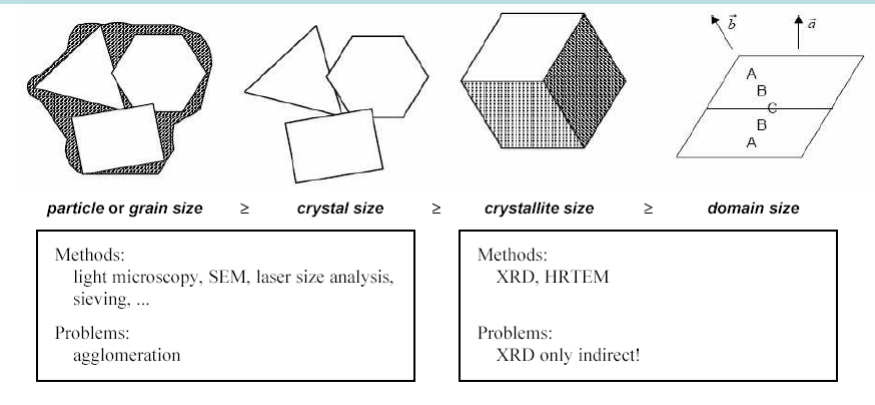


XRD analízis

- Kvalitatív analízis (kristályos fázisok azonosítása)
csúcspozíció, relatív intenzitás ("fingerprint")
PDF, JCPD database (diffraktogram file-k)
- Kvantitatív analízis (kristályos mixtura fázisainak aránya)
 - a) mért adatok viszonyítva PDF adatbázis intenzitásadataihoz, egy diffraktogramon belül
 - b) Rietveld : számított intenzitások illesztése a mért adatokhoz
közelítő kristályszerkezeti model felhasználásával az összes fázisra (crystal structure database e.g. ICSD, CRYSTMET, CSD, ...)
- kristályos / amorf arány meghatározással
 - a) Ismert kristályos belső standard (spiking method)
 - b) Külső standard (referencia minták, 100% amorf, 100% kristályos)
 - c) Standardok nélkül (elméleti és gyakorlati tapasztalatok alapján
korrekciós tényezők!)



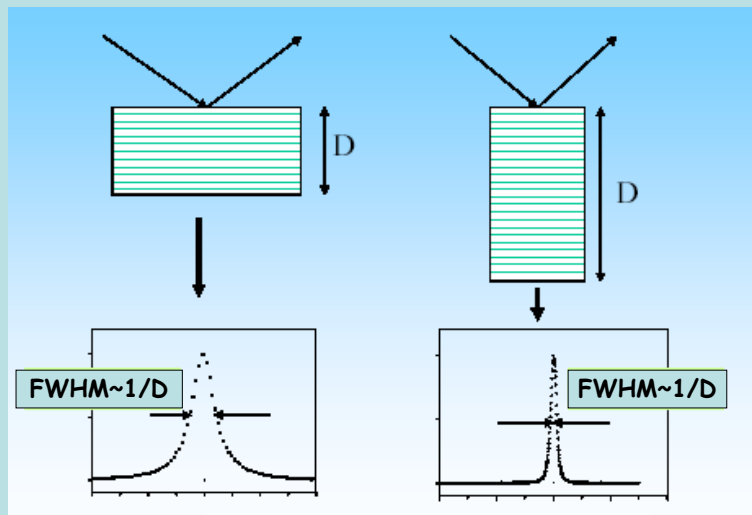
Size/strain analízis: méret effektus



A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



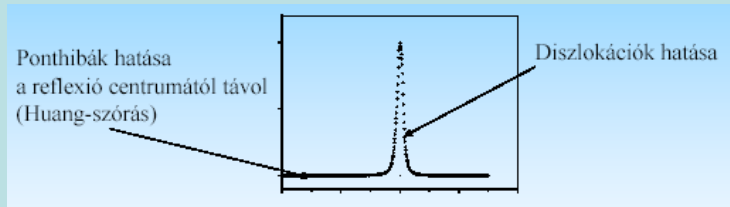
Szemcseméret okozta kiszélesedés



FWHM: Full Width at Half Maximum

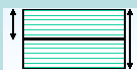


Különböző rácshibák profil alakító hatása



Ponthibák: $\epsilon \sim 1/r^3$ rövid távú deformációs tér

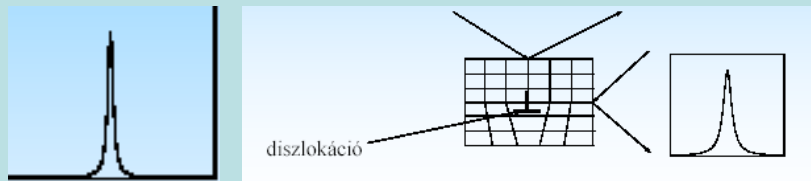
Diszlokációk: $\epsilon \sim 1/r$ hosszútávú deformációs tér



Rétegződési hibák: szemcseméret jellegű szélesedés



Diszlokációk okozta vonalszélesedés

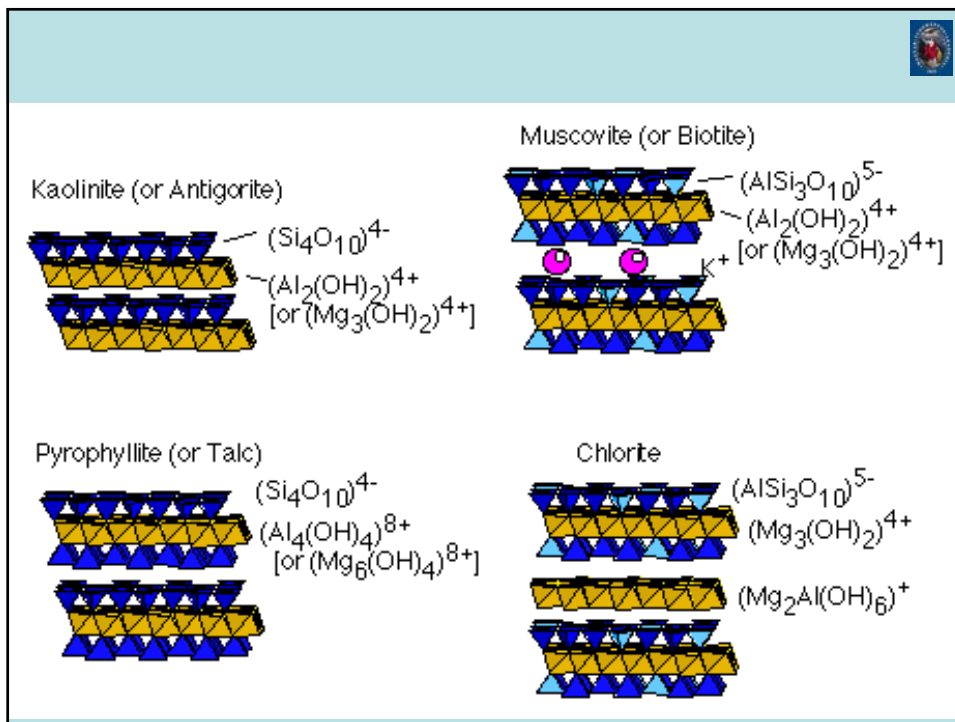


Deformációs anizotrópia: anizotróp deformációs tér



(hkl) függő anizotróp vonalszélesedés

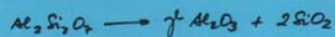
SZERZŐ	MÓDSZER	INDEX	JELENTÉSE
KAOLINIT			
MURRAY-LYONS (1956)	XRD	relatív kaolinit rendezettség	13 kaolinit mintából standard sorozat xrd vonalak felasádása alapján sorbarendezve
MURRAY-LYONS (1960)	XRD	kaolinit rendezettség	$I(110)/I(020) = >1$ jól rendezett $0.7-1$ közepesen rendezett <1 rendezetlen
BRINDLEY (1961)	XRD	kaolinit rendezettségi mutató	$I(131) > I(1\bar{3}1)$ jól rendezett $I(131) < I(1\bar{3}1)$ rendezetlen
HINCKLEY (1963)	XRD	Hinckley-index	$(I(\bar{1}\bar{1}0)+I(1\bar{1}\bar{1}))/I(110) = 1-1.2$ jól rendezett $0.8-0.9$ közepesen rendezett $0.6-0.7$ rendezetlen
ILLIT			
WEAVER (1960)	XRD	„élességi arány” (sharpness ratio)	$H(10.0\text{Å})/H(10.5\text{Å})$
KÜBLER (1967, 1968)		illit „kristályosság” (IC)=largeur de Scherrer (LS)=Kübler-index (KI)	Az illit-muskovit 10Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélesség (FWHM)
WEBER (1972)	XRD	relatív félérték-szélesség (Hbre)=Weber-index	$Hbre=Hb(001)/Hb(100)Qtz$
FLEHMIG (1973)	IR	Flehmig-index= kristályosság	EAL-O-Si/EOH
KLORIT			
ÁRKAI (1991, 2001)	XRD	Árkai index ChC(001) ChC(002)	a klorit 14-Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélessége (FWHM) a klorit 7-Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélessége (FWHM)



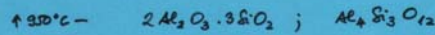
AGYARÁSVÁNYOK

- monoklin, egy triklin alomszilikátok
- átlagos kristályméret $< 2 \mu$!
- lemez, pálcák, tű alakú morfológia
- rétegekben aggregált állapotú a hővel, alig, vagy nem bírható alkotókat
- egyagszűrőporokban 10, 100 μ -os csomók is.

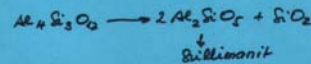
Kaolinit csoport



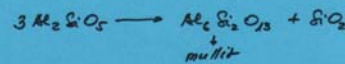
1100-1400°C
Friedling → metakaolinitből SiO_2 egy rétegre
kicdiffundál, Al, Si szivessé lép:



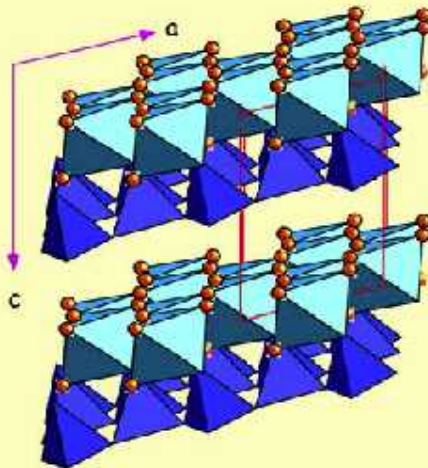
↑ 1100-1200°C



↑ 1200-1400 Juntas: SiO_2 diffúzió!



Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$



• 1:1 Phyllosilicate with layers held together by hydrogen bonds.

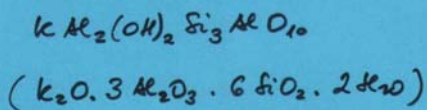
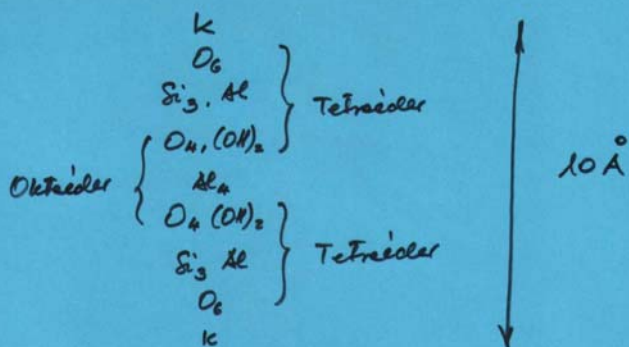
• Major alteration product of feldspars.

• Mineral of "China Clay" in Cornwall.



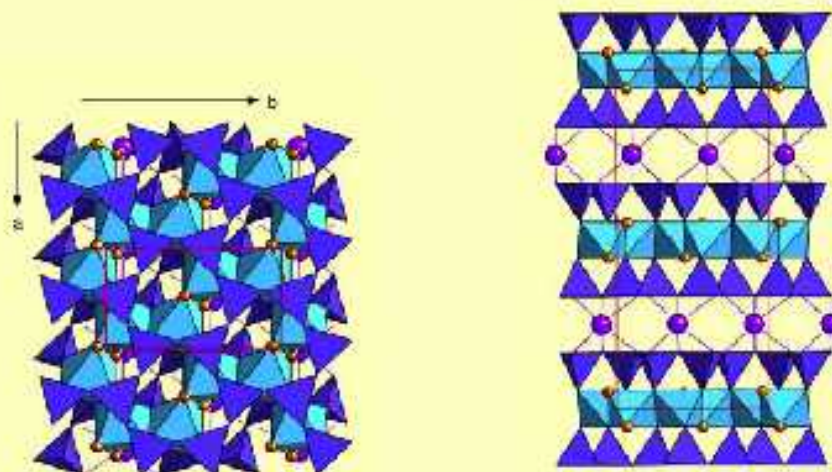
10Å FILLOSZILIKÁTOK

illit, smectit, muskovit, biotit, ... stb.

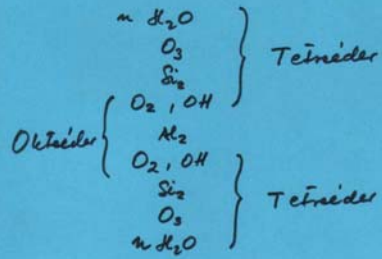


Mica Structure

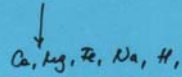
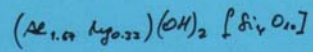
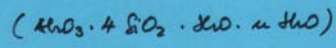
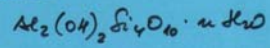
Muscovite (Monoclinic)



MONTMORILLONIT CSOPORT = SZHEKITEK

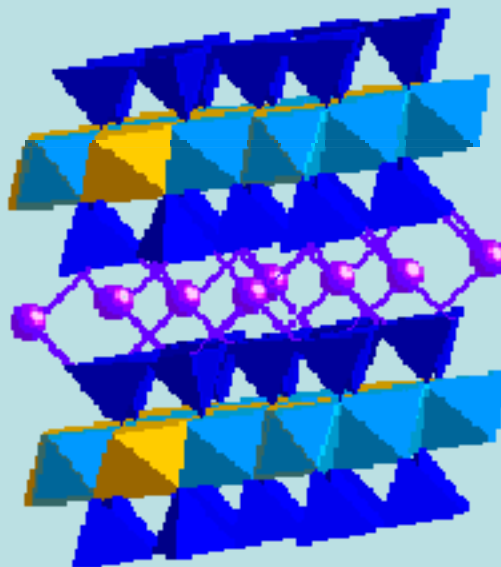


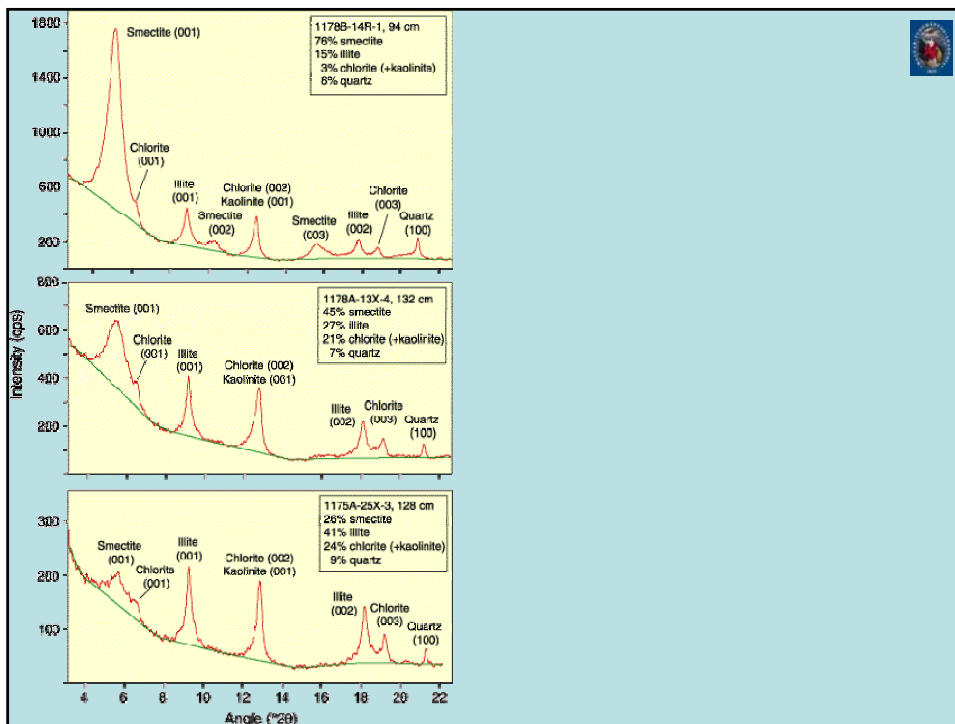
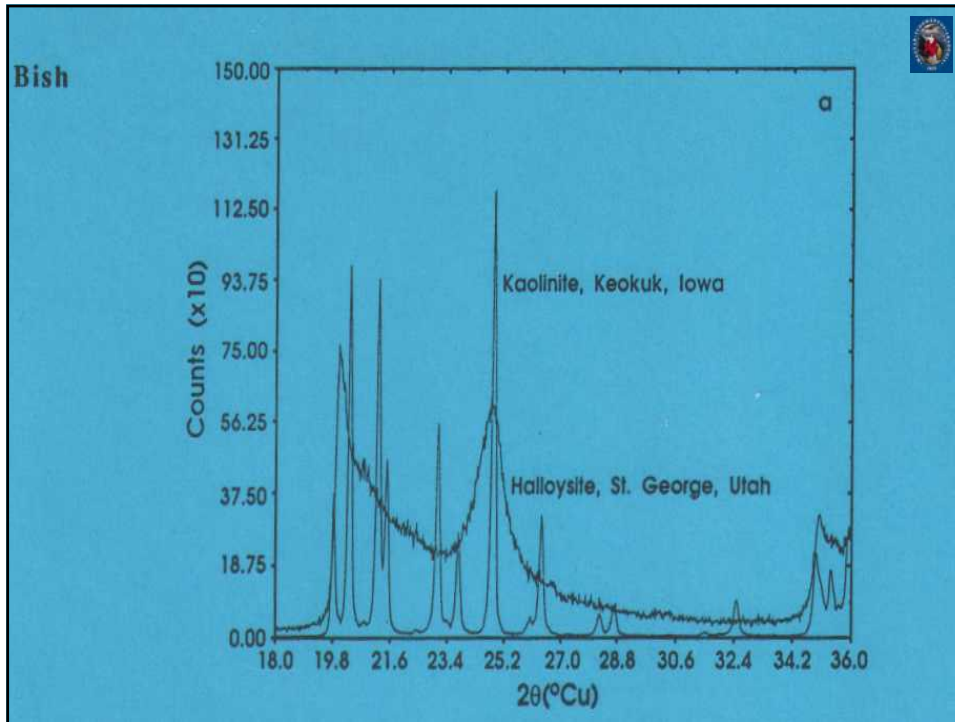
kémiái összetétel:

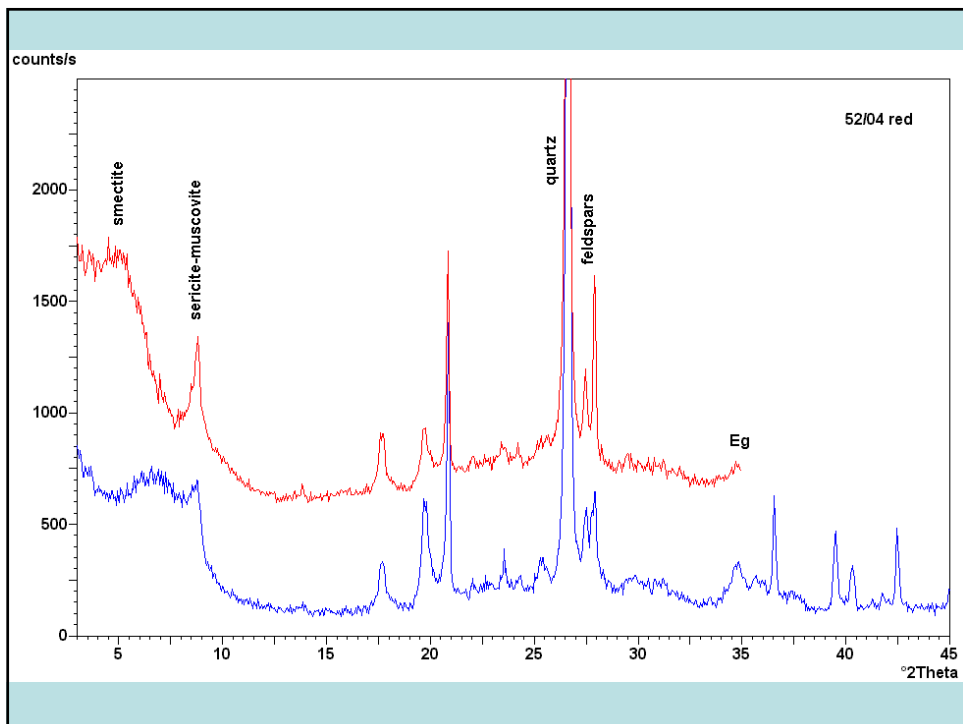
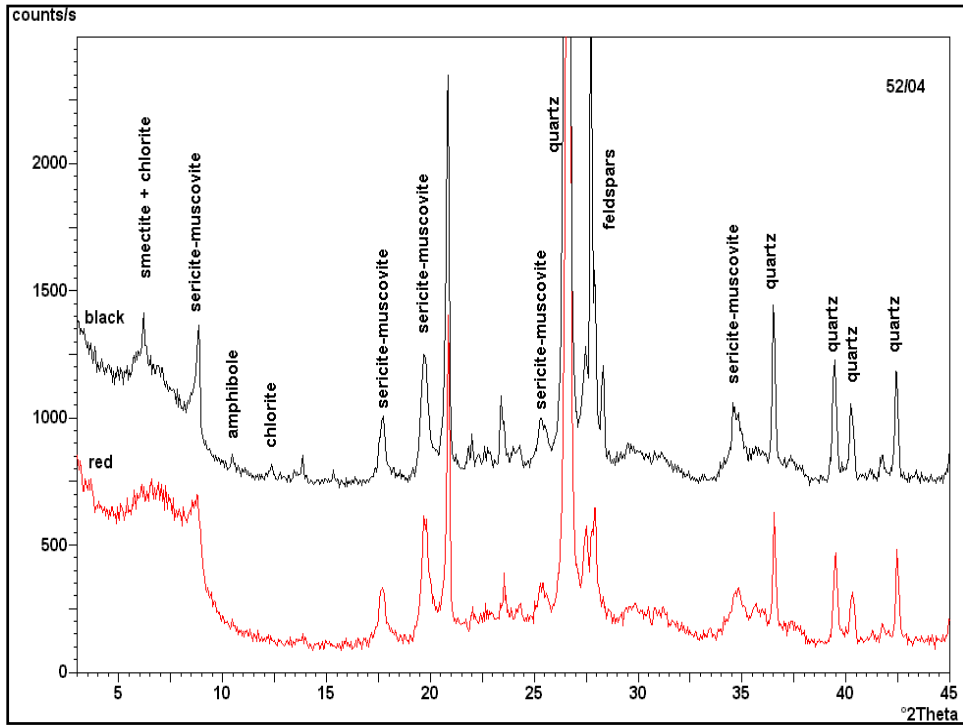


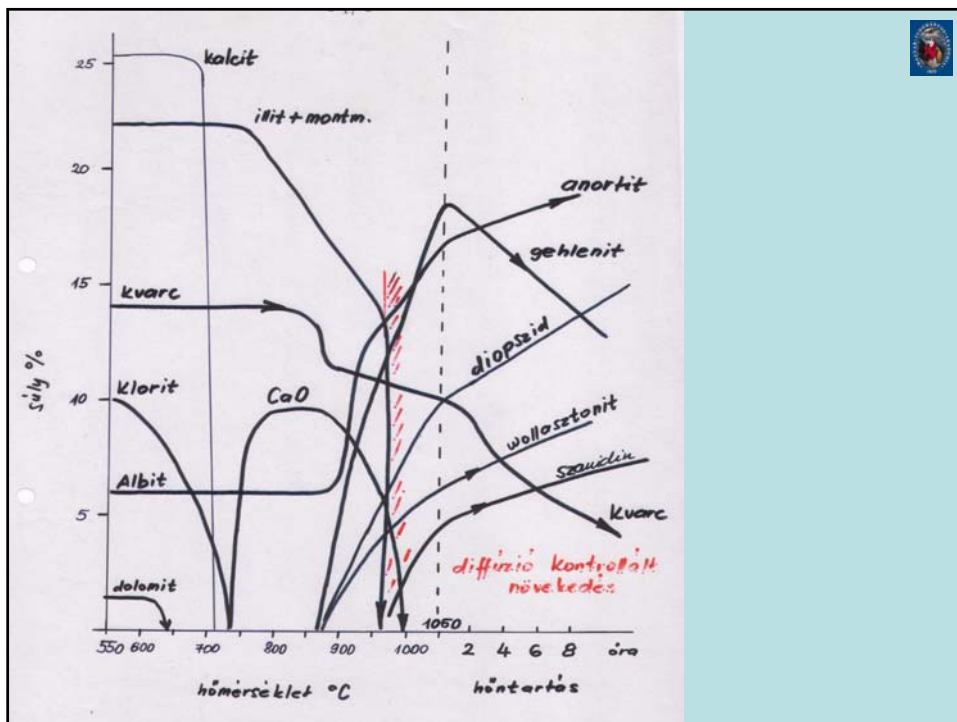
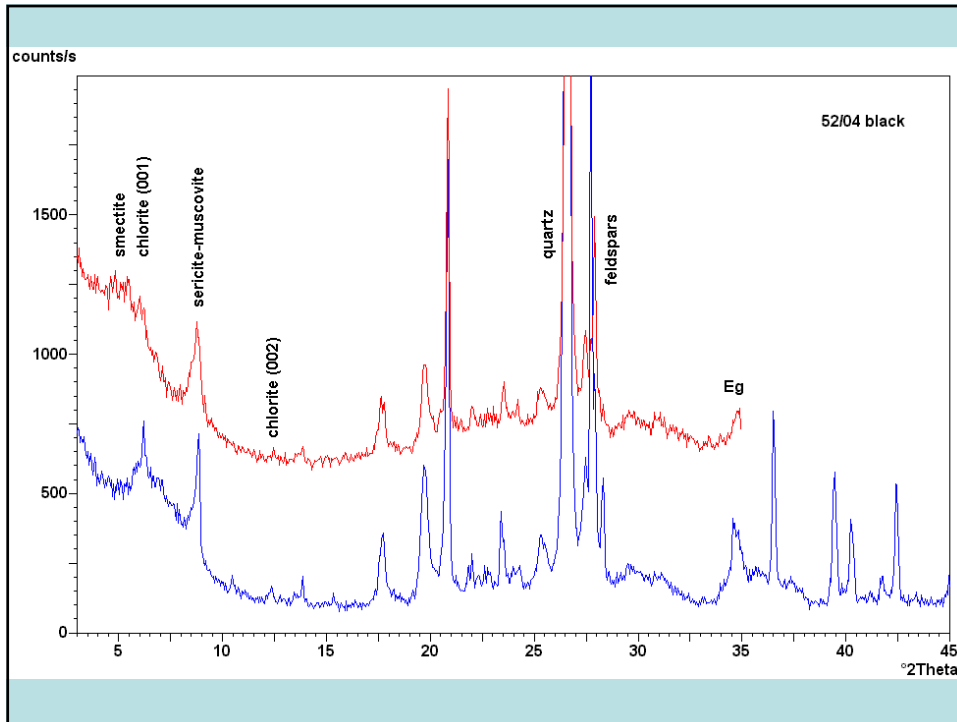
(montmorillonit, beiderrit, muskovit, sepiorit, stb.)

MONTMORILLONIT









Téglaanyagok ásványainak termikus átalakulása



Modell: ? a leátrix nem eszdellezhető a előfor-
duló komponensek kombináció lehetőségei
nagy része miatt → ezútló általában
sokos feltételnyel véleto minitopi a
szanyagotpi átalakulást is jelentenek

De: egyes komponensek égetési sajátosságai, amelyek
alagján becsülhető a folyamat része.

Háttérben maradékaásványok közül az SiO_2 ásványok
határozó jelentőségűek → égetés alatti viselkedés
→ égetési ~~sz~~ érzékenysége

SiO_2 (környezetes hőmérsékleten)

- α - kvarc hevítés → triklinikus, tridimit
- γ - tridimit

(átalakulást segítik az anyagban lévő:

Fe, Al, Ca - vegyülés)

$CaO - Al_2O_3$

1000 - 1100°C

$CaO \cdot Al_2O_3$
 $12 CaO \cdot 7 Al_2O_3$

$Al_2O_3 - Al_2O_3$

1000 - 1100°C

$Al_2O_3 \cdot Al_2O_3$

φ $CaO - Al_2O_3 - Al_2O_3$ hőmérsékletű megkülönböztetés nem lehet

$CaO - Al_2O_3 - SiO_2$

első lépésben: formula:

I. $12 CaO \cdot 7 Al_2O_3$
 $CaO \cdot Al_2O_3$
 $2 CaO \cdot SiO_2$
 $CaO \cdot SiO_2$

A Ca-aluminátok egyidejű megkezdésén a Ca-silikátsók

A II. lépésben

Ca -aluminát) SiO_2 -vel } reagálunk
 Ca -silikát) Al_2O_3 -al

eredmény → GENLENIT $2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$





$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ folyékony

III. szakasz

a géllezést a felesleges léví $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$
erősen

ANORTITTA alvonal ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

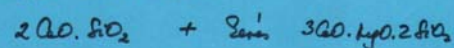


titkosítva leáramlókatörő titkosít, ill. az
elagy, kristályos.

Lejtóval:

MOORTICELLIT	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1438°C
DIOPTASID	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	1391°C
HEERWIT	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	1575°C

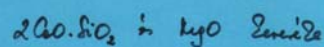
A leányi összetételű felületű primer fázisok
a leányi felületi amfotritok:



Szűrés).

Funkció: leányi és a leányi elbontás)

a leányi fázis)



ÉGETETT TERHÉLEK FÁZISÖSSZETÉTELE

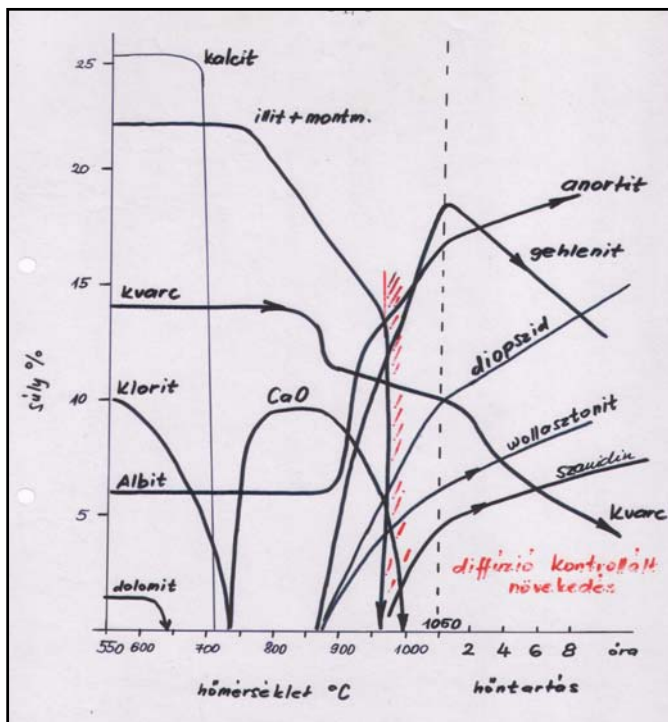
MÁRKÁS AGYAGOKBÓL:

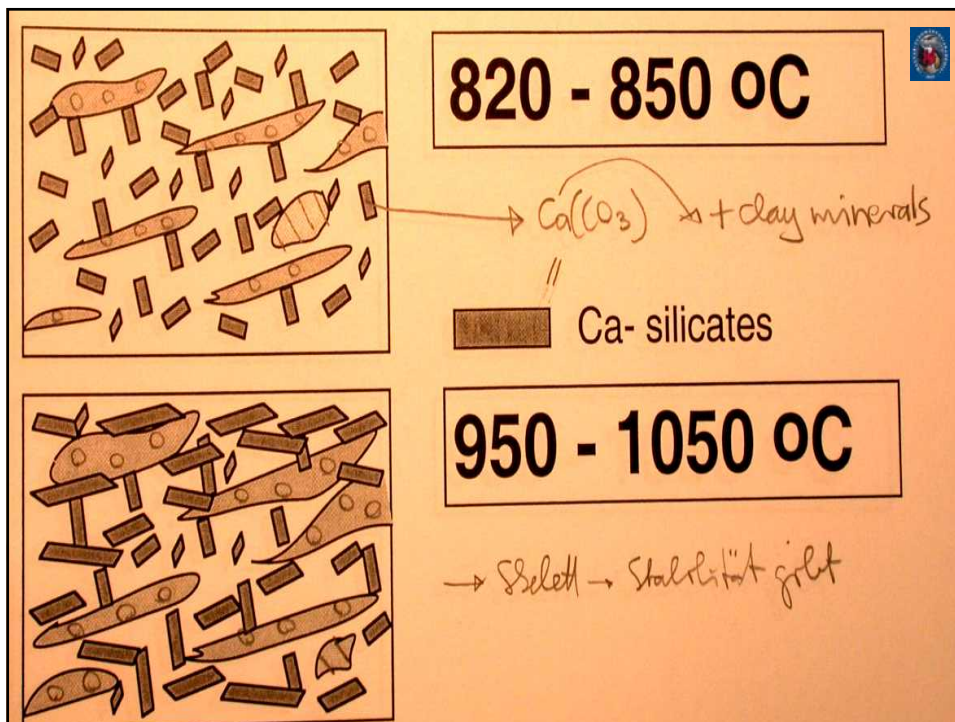
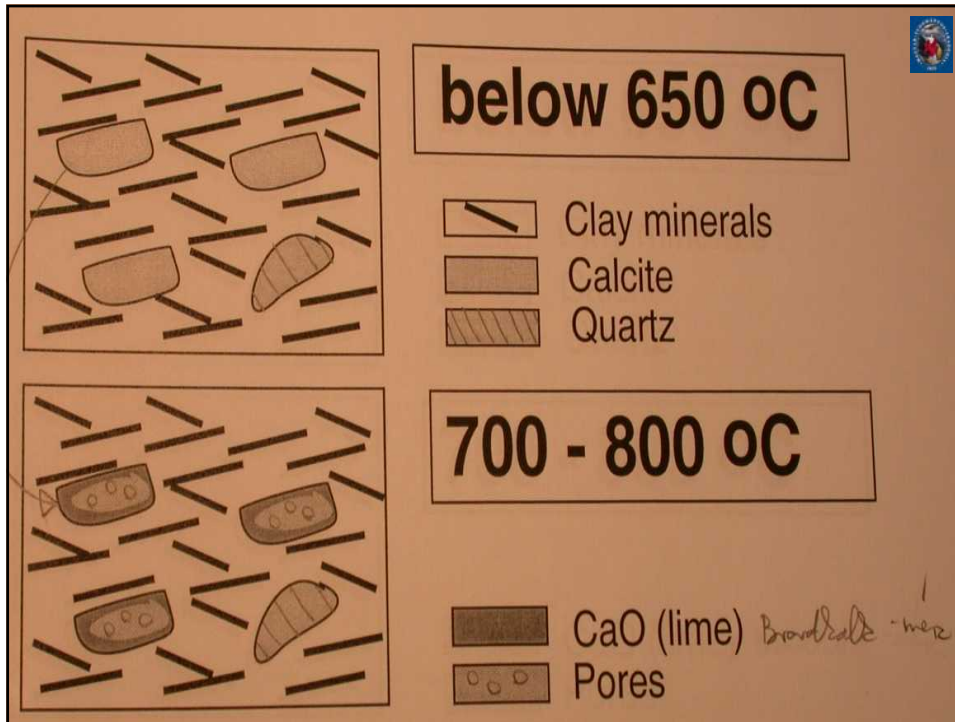
- α - kvarc
- α - leucitobalit
- Ca - oxid
- Ca - ferrit
- Ca - szulfid
- Dikalcium - szilikát
- Gehlenit
- Küitlenin
- "cseresznye"

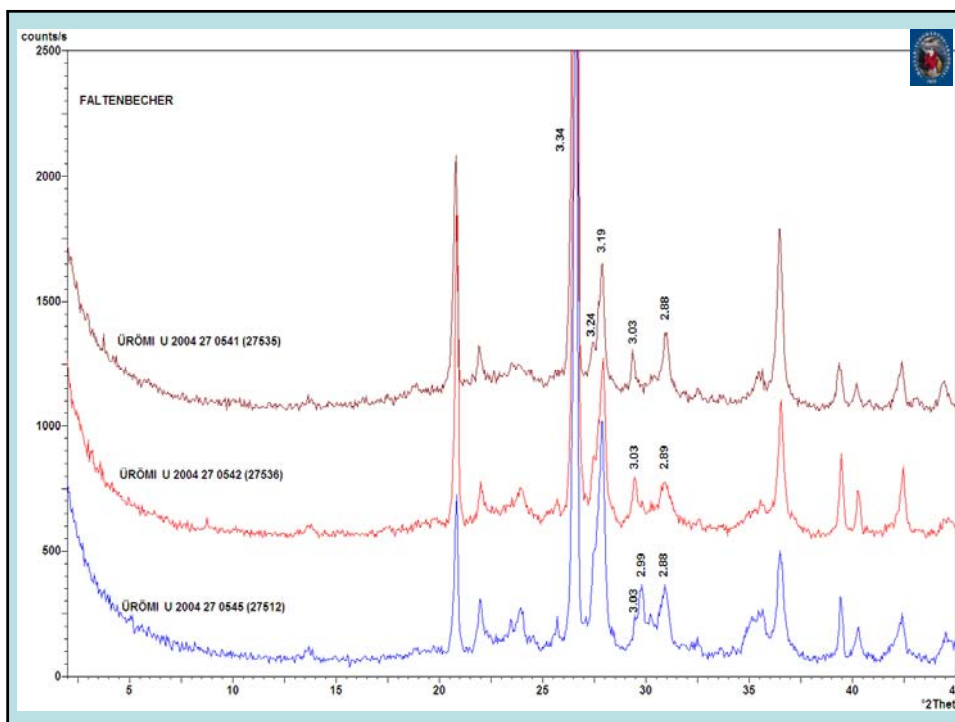
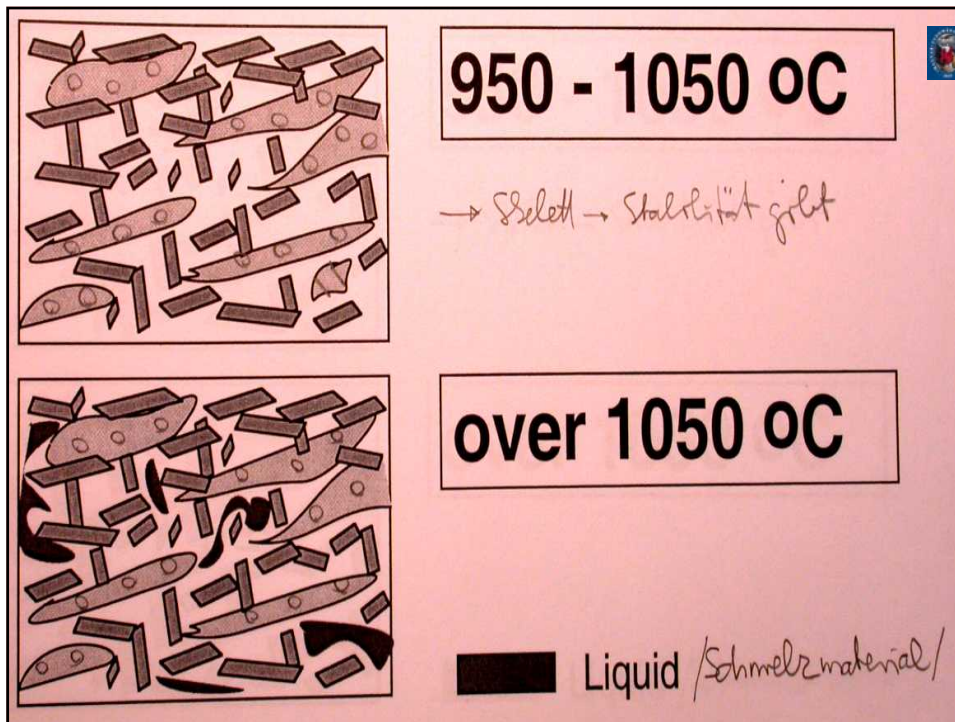
MÉRSZEGENY AGYAGOKBÓL:

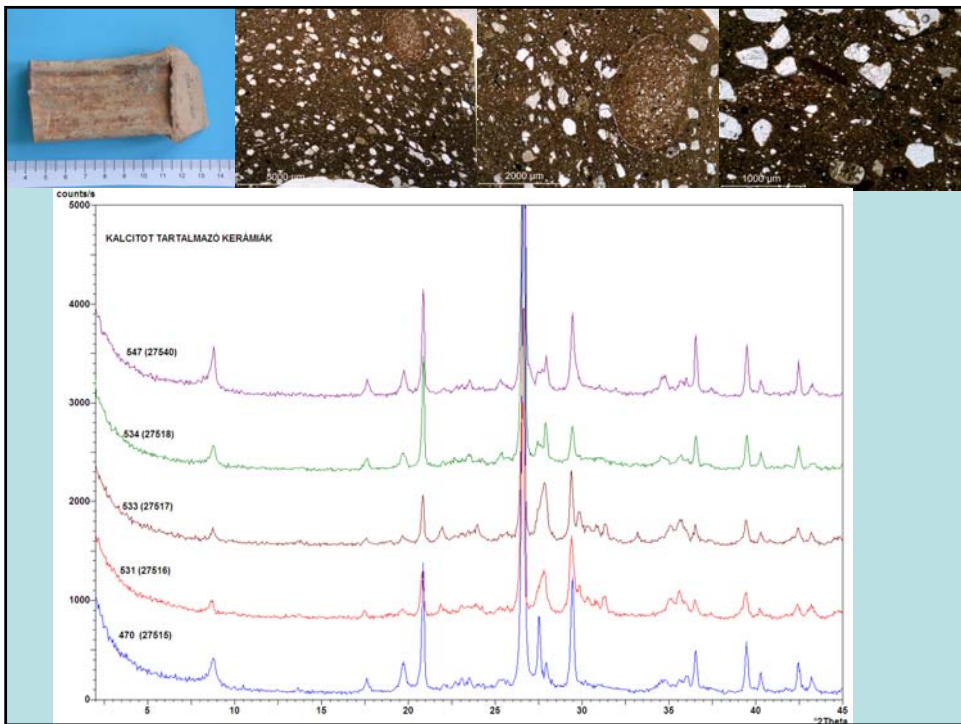
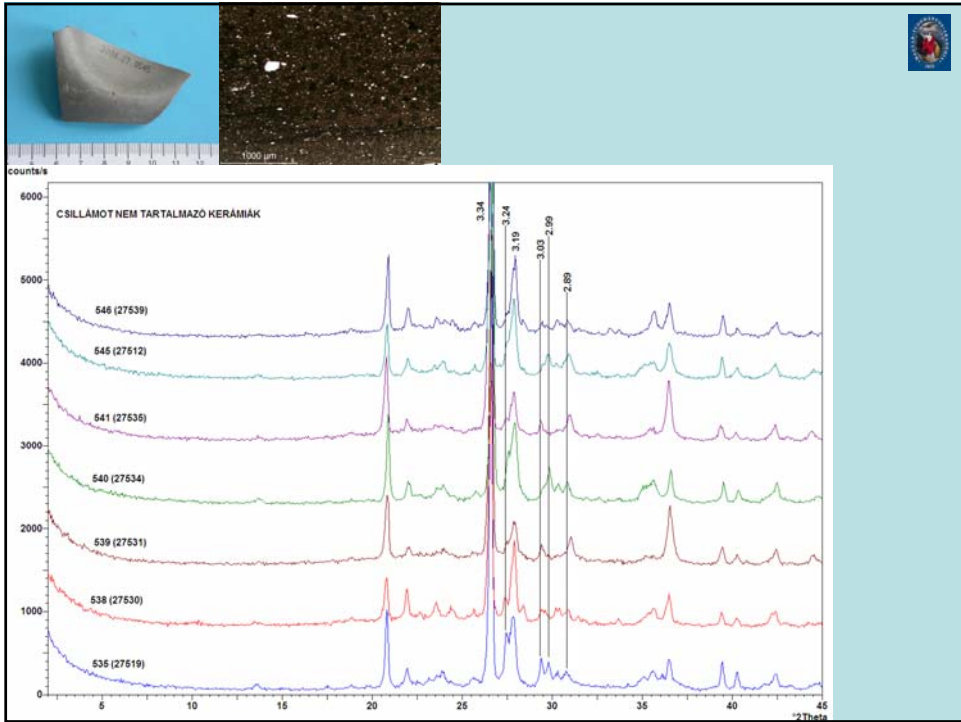
- α - kvarc
- α - leucitobalit
- keménit
- küitlenin
- "cseresznye"

- kiemelési "anyag" finomszűrés
- égési lemeztetés
- felületi réteg
- hűtési idője
- atmoszféra





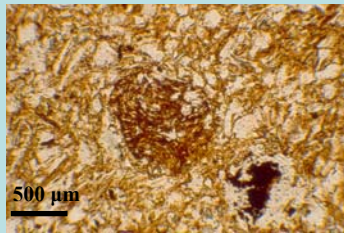




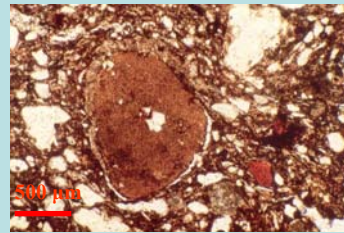


Soványítóanyag összetétele Agyagközetek, kerámia (Szakmány György)

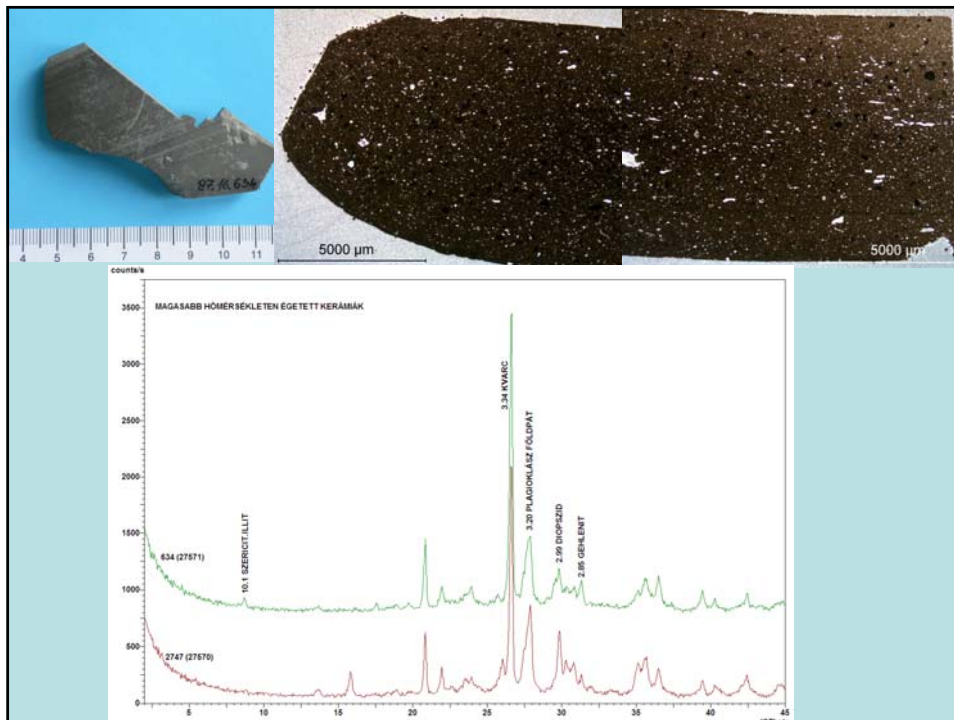
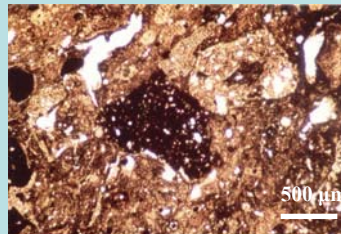
Agyagpellel



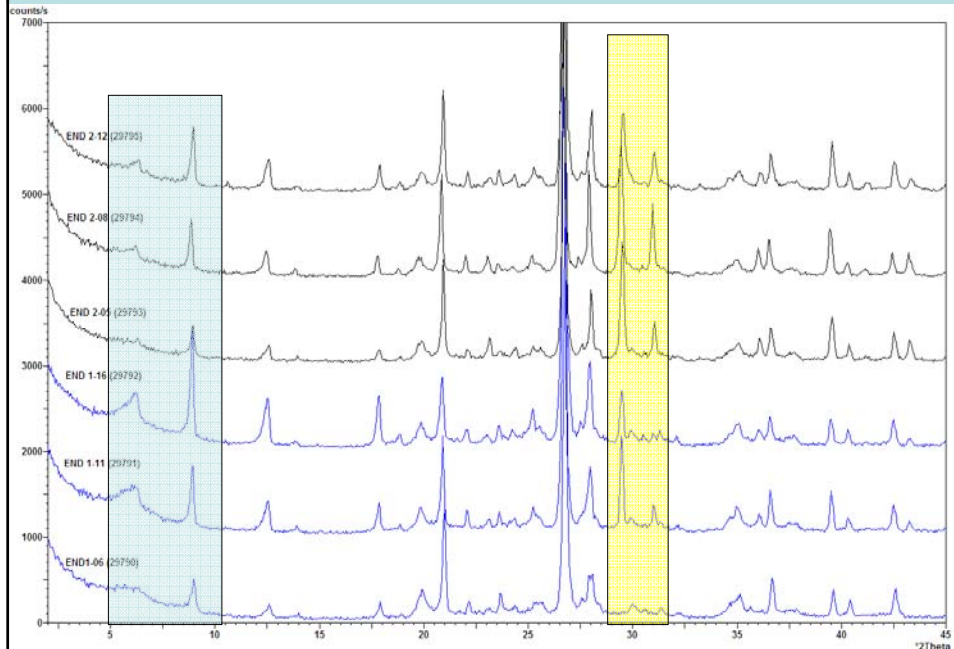
Agyagos kőzettörmelék



Kerámia töredékek



ENDRŐD 13-14. FÚRÁS



ENDRŐD 13-14. FÚRÁS ANYAGÁBÓL KISÉRLETI ÉGETETT MINTÁK

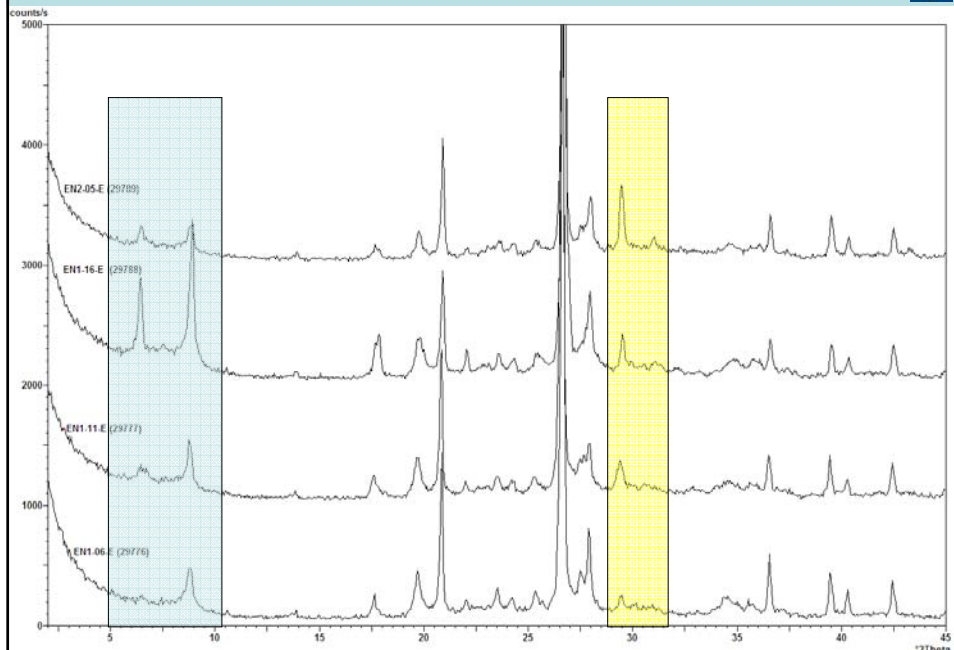




TABLE 5.8. Effect of some diagnostic treatments on spacing of first low angle reflection of clay minerals; spacings in Å are approximate

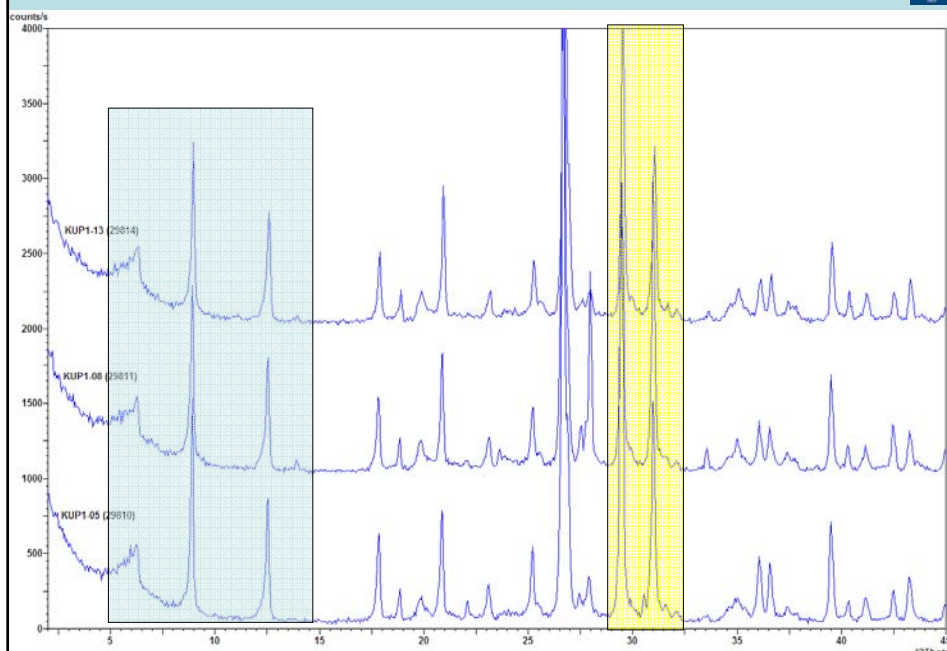
Mineral	Air-dried	Ethylene glycol	300–350°C	500–600°C	Reflection disappears at	Remarks	Reference
Imogolite	20–12 Å (B)	20–12 Å (B)	19	Disappears	300–450°C	20–12 Å band replaced by sharp intense 19 Å reflection at 100–200°C; reversible in moist air	
Kaolinite	7	7	7	Disappears	500–550°C	Occasionally weak broad band at 12–14 Å at 500–550°C	(1)
Dickite	7	7	7	Disappears	550–650°C	Usually broad reflection c. 14 Å at 550–700°C	
Nacrite	7	7	7	Disappears	550–650°C		
Kaolinite, disordered	7	7	7	Disappears	500–550°C		
Halloysite-7 Å	7	7	7	Disappears	450–520°C		
Halloysite-10 Å	11	10	7	Disappears	450–520°C	Dehydrates, usually irreversibly to 7 Å form at 50–100°C	(2, 3)
Serpentine	7	7	7	Disappears	575–700°C	Broad reflection 11–14 Å region at 550–650°C; forms olivine and enstatite at 650–700°C	(3, 4)
Nepouite	7 (B)	7 (B)	7 (B)	Disappears	550–600°C	Broad reflection 11–14 Å at 550–650°C; amorphous 550–800°C; NiO-like phase 800–1000°C	(3, 4)
Berthierine (ferrous)	7	7	7	Disappears	450–500°C	Oxidized to ferric form 350–450°C	(5)
Berthierine (ferric)	7	7	7	Disappears	450–500°C	Forms hematite + spinel 650–1000°C	(5)
Cronstedtite	7	7	7	Disappears	7	Spinel-like phase with 7 Å reflection persists to >700°C	(6)
Amesite	7	7	7	Disappears	550–600°C		(7)
Mica	10	10	10	10	800–1000°C+		
Kerolite-pimelite	10 (B)	10 (B)	10 (B)	10 (B)	700–800°C	Transformed to enstatite 700–800°C	(4)
Smectite, Mg, Ca	15	17	10	10	700–1000°C	Triocahedral varieties more stable in 700–1000°C range	
Smectite, Na	12.5	17	10	10	700–1000°C		
Vermiculite, Mg, Ca	14.5	14.5	10	10	700–1000°C		
Vermiculite, Na	12.5	14.5	10	10	700–1000°C		
Chlorite (magnesian)	14	14	14	14	800°C	14 Å intensity increased at 500–600°C; forms olivine at about 800°C	(8)
Chlorite (iron-rich)	14	14	14	14	600°C	14 Å intensity much increased 500–600°C; forms olivine at 600–700°C	
Swelling chlorite	14	16–17	14	14			
Palygorskite	10.5	10.5	10.5 + 9.2	9.2	700°C	Marked increase in 10.5 Å intensity at 150°C	(9)
Sepiolite	12.2	12.2	12.2 + 10.4	10.4	700°C		

Temperature at which thermal changes occur are affected by size of crystals and duration of heating; larger crystals require higher temperature and longer time for reaction.

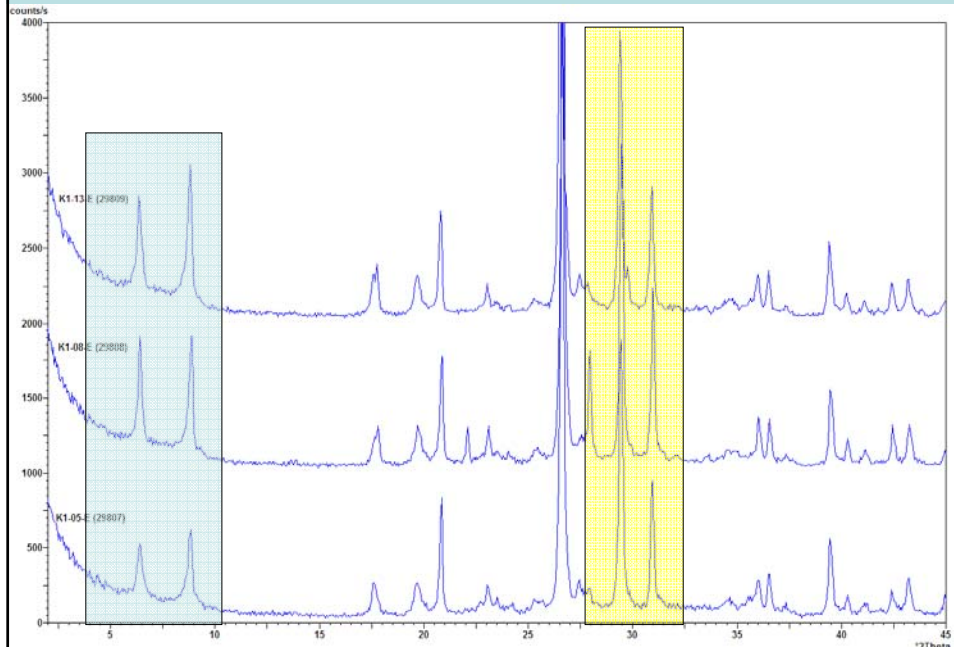
(B) = broad reflection.

References: (1) Hill (1955); (2) Brindley and Zussman (1957); (3) Brindley and Wan (1975); (4) Pham Thi Hang and Brindley (1973); (5) Brindley and Youell (1953); (6) Steadman and Youell (1957); (7) Brindley, Oughton and Youell (1951); (8) Brindley and Ali (1950); (9) Nathan (1970).

KUP-EGYES 7. FÚRÁS



KUP-EGYES 7. FÚRÁS KISÉRLETI ÉGÉTÉS



„KORLÁTOK”



roncsolásmentes ?
reprezentatív minta igénye
kimutatási érzékenység
fázisok átlapoló reflexiói
izomorf sorok kis szerkezeti
különbsége
különböző hatások azonos eredménye
másodlagos folyamatok „termékei”



Köszönöm
MÁRA a
figyelmet!