

Karbonát és szilikát fázisok átalakulása a kerámia kiégetés során (Esettanulmány Cultrone et al. 2001 alapján)

Kő-, kerámia- és fémek archeometriája

Kürthy Dóra

2014. 12. 12.

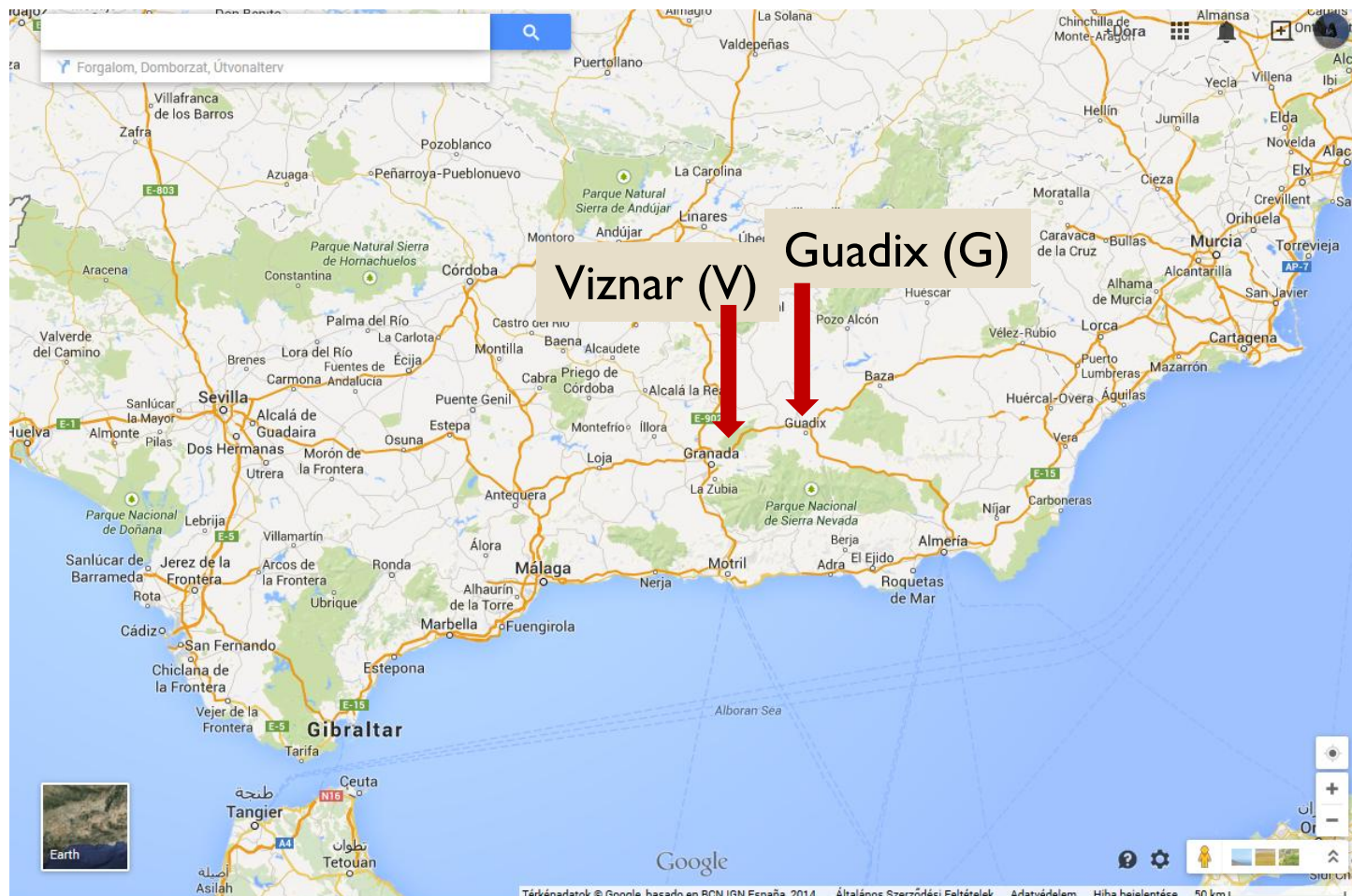
Miért fontos?

- ősi kerámiák készítési technológiái
 - nyersanyagok megismerése
 - modern kerámiák készítéséhez információ
 - építészeti örökségek konzerválása, restaurálása
- ásványtani, kémiai, szöveti vizsgálatok, mind a megmaradt, mind pedig az újonnan képződött fázisokon a karbonátos és a karbonát mentes agyagokban

Földrajzi elhelyezkedés

V: karbonát tartalmú agyag

G: karbonát mentes agyag



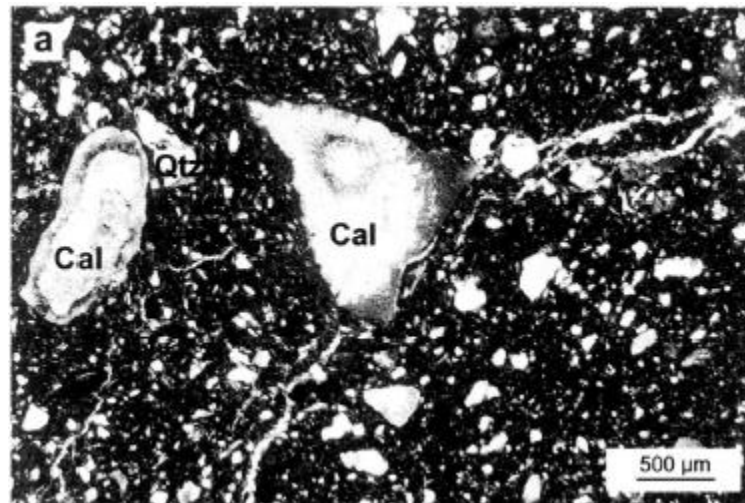
Vizsgálati módszerek

- Pliocén üledékek
- őrlés, szitálás (<1,5 mm)
- téglatestek készítése
- légkeveréses elektromos kemence (700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C)

- XRD – ásványos összetétel (nyersanyag, kerámia)
- OM, SEM-EDX (SE, BSE) – szövet, mikrostruktúra, átalakulások
- EMPA – kis léptékű kémiai összetétel változás muszkovitokon és karbonátokon
- XRF – teljes kémiai elemzés (nyersanyag, kerámia)

Megfigyelések – optikai mikroszkóp

- 800°C – karbonát körül repedések, mátrix sötétedik, muszkovit kezd átalakulni (mullit) + buborékok



- 1000°C – muszkovit → mullit, de alak megmarad
- 1000-1100°C – mátrix teljesen üvegesedik, filloszilikátok eltűnnek, csak kevés pseudomorfóza
- T növekedése ~ pórusok mennyisége nő + egyre kerekesebbek

Megfigyelések – XRD

Kiinduló nyersanyagok:

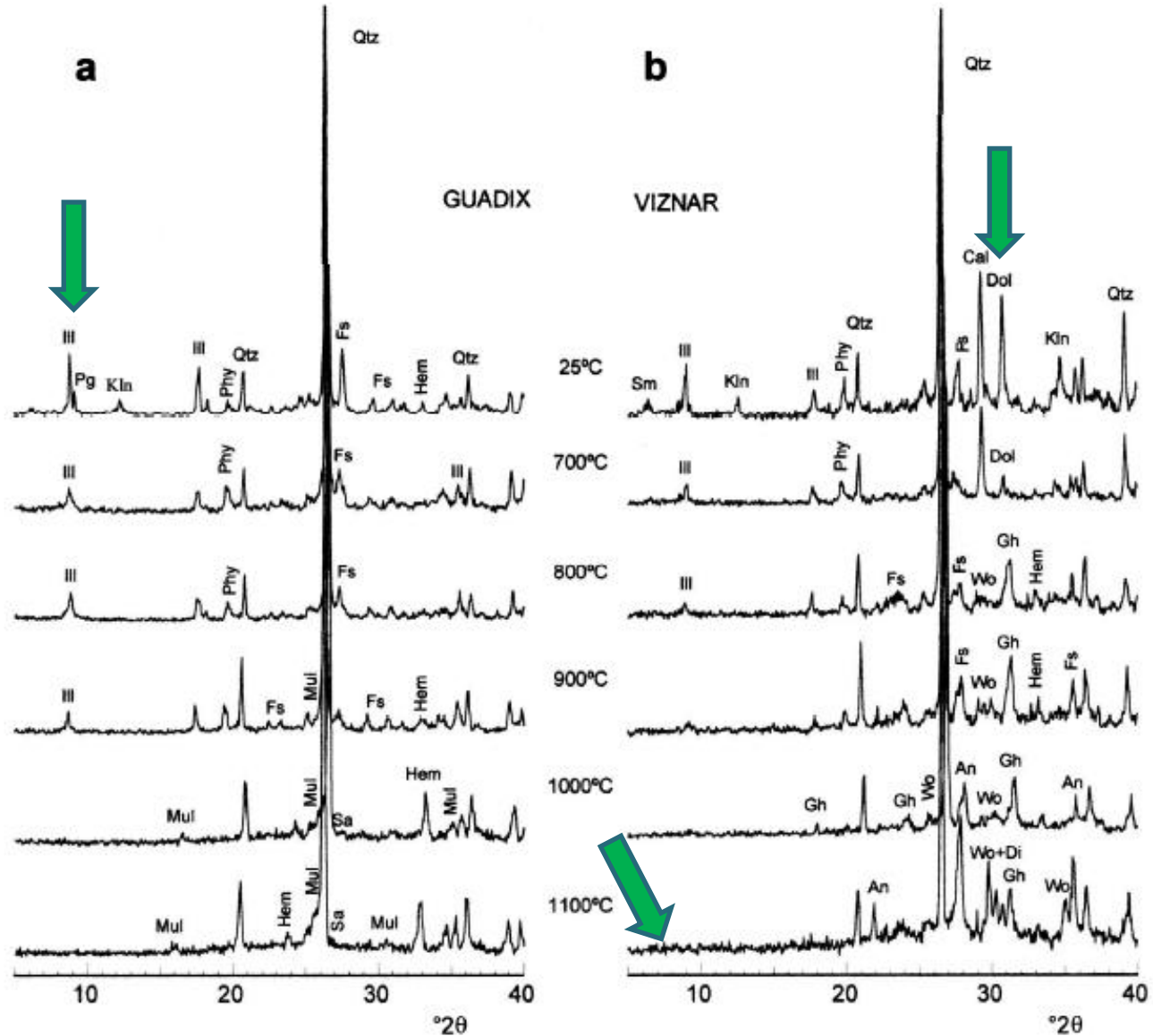
Whole sample	Qtz	Phy	Fs	Cal	Dol
GUADIX	****	***	*	-	-
VIZNAR	***	***	*	**	**
< 2 μm	Sm	Ill		Kln	Pg
GUADIX	***	***		**	*
VIZNAR	***	***		**	**

****= very abundant; ***=abundant; **=scarce; *=trace; - = not detected.

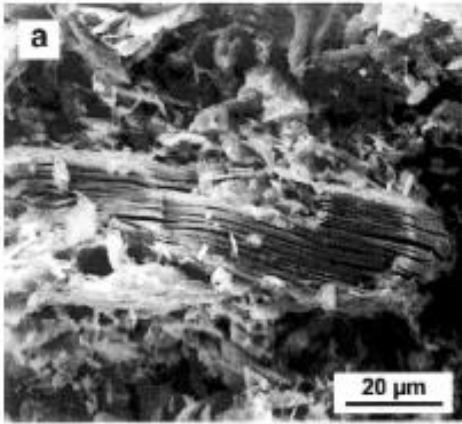
- a két nyersanyag közötti különbséget a $>2\mu\text{m}$ fölötti frakció adja

Megfigyelések – XRD

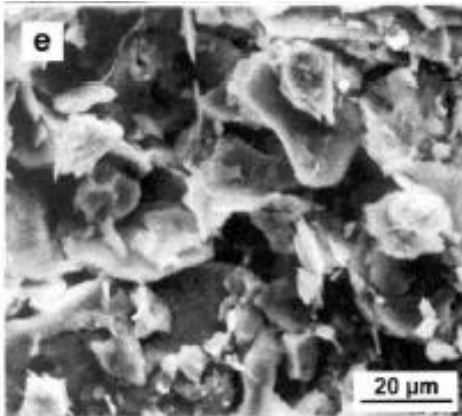
Égetés során végbemenő változások



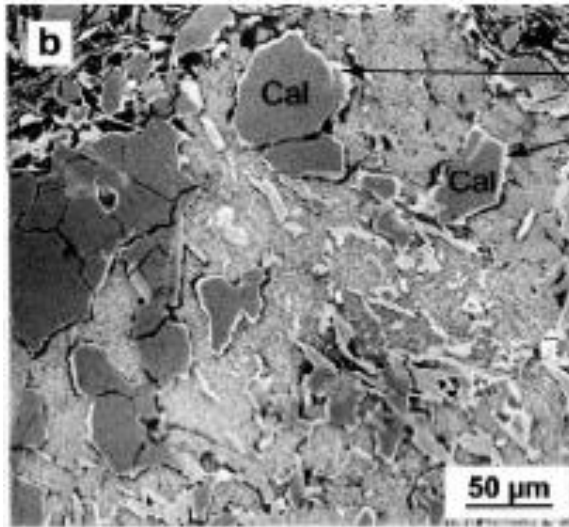
Megfigyelések – SEM-SE



- szöveti változás: pórusok mennyisége, alakja
- muszkovit: alapsík mentén elválás
- >900°C: vitrifikáció (filloszilikátok átalakulása)



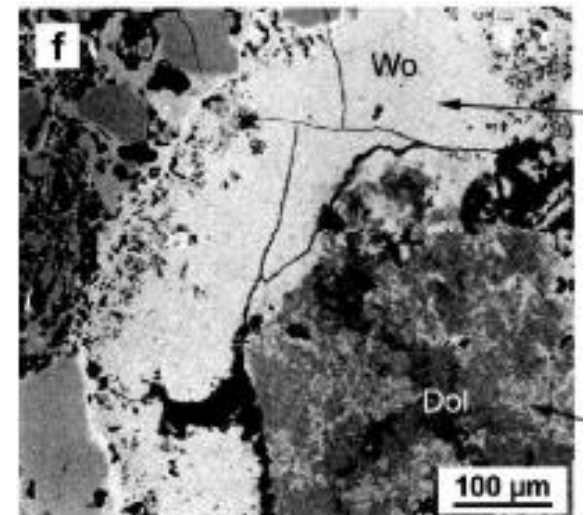
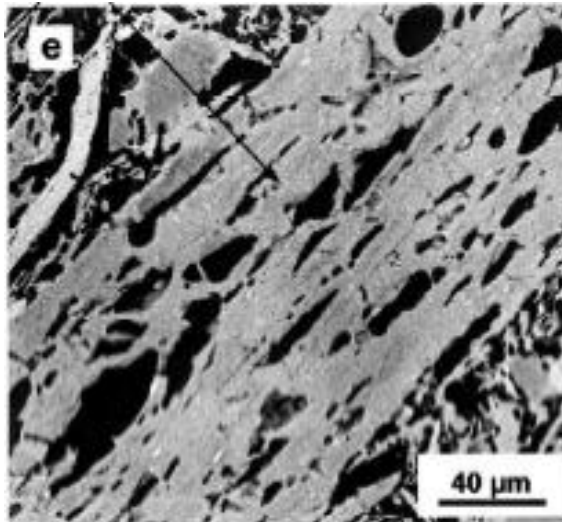
Megfigyelések – SEM-BSE



- 800°C – reakció szegély a kalcit és a kvarc/filloszilikát határán = wollastonit

- 1100°C – muszkovit rétegei között buborékok

- 1100°C – karbonátok körül wollastonit, amiben Ca, Si, Al-gazdag részecskék (gehlenit/plagioklász) – „ujj-szerű beöblösödések”



Megfigyelések – EMPA

- csak a karbonát tartalmú kerámiák vizsgálata (filloszilikátok, karbonát szemcsék)

Analysis	700 °C				800 °C						1100 °C			
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14
SiO ₂	47.18	47.59	50.99	49.46	48.39	48.31	49.76	46.55	49.55	48.03	56.56	57.11	51.03	50.49
TiO ₂	0.33	0.37	0.25	0.33	0.39	0.36	0.24	0.43	0.39	0.24	1.77	0.55	0.36	0.34
Al ₂ O ₃	34.78	34.46	28.38	31.82	28.01	28.44	28.38	28.67	33.68	37.23	31.25	32.46	33.71	32.85
Cr ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.06	0.02	0.03	0.03	0.01	0.00	0.00
FeO	1.55	1.64	2.18	1.56	3.99	4.14	3.74	3.43	2.17	1.52	1.14	1.21	3.10	2.96
MnO	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.18	0.02	0.00	0.05	0.03
MgO	1.01	1.21	3.02	2.30	2.55	2.59	3.02	1.89	1.69	0.69	0.79	0.68	2.12	2.08
CaO	0.03	0.02	0.00	0.00	0.03	0.11	0.03	0.05	0.02	0.16	0.31	0.29	1.69	1.56
Na ₂ O	1.04	1.20	0.41	0.86	1.13	0.81	0.80	0.61	1.25	2.74	0.97	1.01	1.29	1.35
K ₂ O	9.29	8.97	9.23	8.77	9.67	9.84	10.36	9.90	9.40	7.78	6.54	6.71	7.54	8.43
NiO	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03
F	0.05	0.13	0.19	0.14	0.07	0.10	0.05	0.21	0.03	0.00	0.08	0.09	0.04	0.04
Cl	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
Total	95.26	95.60	94.67	95.29	94.29	94.74	96.44	91.85	98.20	98.63	99.48	100.10	100.90	100.10

Analysis	700 °C			800 °C				1100 °C					
	C3	C4	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C17	C18	C20	C22	C25
SiO ₂	0.00	0.00	0.01	6.42	18.97	0.04	0.07	8.86	19.24	32.84	24.89	0.36	0.03
TiO ₂	0.00	0.02	0.00	0.06	0.25	0.00	0.00	0.03	0.22	0.21	0.08	0.04	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	3.38	7.28	0.01	0.05	0.19	4.02	18.99	12.92	0.34	0.11
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.05	0.02	0.00	0.02	0.00
FeO	0.00	0.01	0.03	0.76	3.59	0.01	0.00	0.49	2.39	4.73	1.64	0.85	0.15
MnO	0.00	0.02	0.00	0.34	0.31	0.00	0.00	0.01	0.03	0.04	0.05	0.05	0.00
MgO	0.38	1.04	0.00	0.81	2.29	0.00	30.28	52.48	5.30	1.77	0.07	78.96	68.97
CaO	54.12	53.23	36.37	52.04	44.12	35.95	39.02	26.85	38.76	18.75	56.99	4.25	22.58
Na ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.06	0.16	0.02	0.01	0.02	0.01	0.41	0.02	0.00	0.01
K ₂ O	0.01	0.00	0.00	0.04	0.11	0.01	0.00	0.01	0.02	0.30	0.00	0.00	0.00
NiO	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.04	0.01	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.27	0.09	0.00	0.55	1.04	1.39	0.03	0.37	0.00	9.57
Cl	0.01	0.01	0.04	0.04	0.08	0.03	0.04	0.07	0.08	0.04	0.83	0.04	0.04
Total	54.54	54.34	36.47	64.25	77.26	36.07	70.03	90.08	71.51	78.16	97.90	84.92	101.46

C3,C4: kalcit
 C10: gehlenit
 C14: mész+periklász
 C17: wollastonit

Megfigyelések – XRF

- G: kvarc-földpát homok
 - V: alacsony Si, magas Ca tartalmú
- kiégetés nincs hatással a főelemekre, de LOI (H₂O, CO₂)!

sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
G (raw)	61.95	19.76	7.37	0.10	0.77	0.57	0.90	2.85	1.05	0.17	5.15
G7 (700 °C)	65.20	20.25	7.63	0.09	0.79	0.57	0.82	2.95	1.07	0.16	1.24
G8 (800 °C)	64.97	20.83	7.68	0.10	0.70	0.47	0.91	3.00	1.07	0.19	0.81
G9 (900 °C)	65.80	20.27	7.61	0.09	0.82	0.74	0.92	2.95	1.10	0.16	0.33
G10 (1000 °C)	65.36	19.87	7.65	0.10	0.85	0.73	1.57	2.97	1.07	0.17	0.42
G11 (1100 °C)	66.14	20.13	7.51	0.10	0.81	0.69	0.85	2.95	1.07	0.16	0.23
V (raw)	48.73	14.90	5.64	0.08	3.30	9.92	0.74	2.63	0.79	0.14	12.95
V7 (700 °C)	51.70	15.27	5.82	0.08	3.54	10.69	0.78	2.67	0.77	0.14	8.24
V8 (800 °C)	55.05	16.20	6.09	0.09	3.68	11.48	0.68	2.86	0.79	0.15	3.10
V9 (900 °C)	55.83	16.20	6.08	0.08	3.69	11.45	0.84	2.86	0.85	0.15	1.18
V10 (1000 °C)	56.44	16.14	6.09	0.08	3.73	11.30	0.66	2.89	0.82	0.14	1.25
V11 (1100 °C)	56.18	16.20	6.16	0.08	3.71	11.63	0.98	2.91	0.86	0.14	0.28

Következtetések – 700°C

- nincs jelentős ásványtani és szöveti változás, kivéve agyagásványok esetében (XRD, XRF) (vízvesztés → illit-szerkezet szétesik → OH felszabadul)
- dolomit átalakulása (XRD, XRF)



- karbonát szétbomlása zsugorodást okoz. Égetett mész nem stabil:



→ kristálynövekedés hatására repedések (OM)

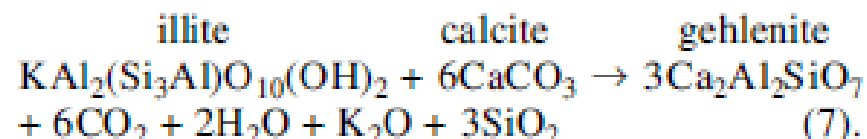
[ennek kiküszöbölésére a karbonát tartalmú mintákat vízbe merítik, hogy CaO, Ca(OH)₂ kimosódjon]

Következtetések – $\geq 800^\circ\text{C}$

- kalcit átalakulása: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- muszkovit \rightarrow mullit + K-földpát (EMPA, OM)
- a jelentős szöveti és ásványtani változások összefüggésben vannak a karbonát tartalommal: olvadás $\sim 800^\circ\text{C}$, ekkor karbonát még van, de $> 1000^\circ\text{C}$ korlátozza az üvegesedés mértékét
- karbonát + szilikát reakció = Ca-szilikát (SEM, XRD, EMPA)



- gehlenit képződése szemcsehatárokon ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$)



Következtetések – 900°C

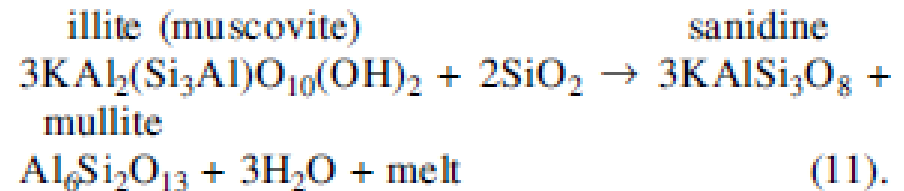
- dolomit – kvarc határfelületen:



- anortit képződés:
$$\begin{array}{c} \text{illite} \qquad \qquad \text{calcite} \\ \text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{CaCO}_3 + 4\text{SiO}_2 \rightarrow \\ \text{K-feldspar} \quad \text{anorthite} \\ 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (10). \end{array}$$

Következtetések – 1000-1100°C

- filloszilikátok teljesen eltűnnek:



DE folyamat függ a kristály méretétől:

- kis méretű reagál vízzel = olvadék
 - nagyobb méret = korlátozottan olvad meg
- K-földpát (kisT) eltűnik → nagyT földpáttá alakul (pl. sanidin), vagy reagál mésszel = anortit
[maradhat K-földpát, ez azt jelenti, hogy nem volt elég ideje átalakulni – amorf, sanidin-szerű fázis → XRD háttér]

Összefoglalás

- Két reakció típus:
 - a) szilárd fázisú átkristályosodás
 - b) reakció-diffúzió a határfelületeken
- G-agyagok (karbonát mentes): filloszilikátok eltűnése 700-900°C , ezt követően üvegesedés >1000°C és mullit képződése
- V-agyagok (karbonát tartalmú): jelentős fázisátalakulások a filloszilikátok eltűnésén kívül – pl. Ca-szilikát, Ca-Al-szilikát. Az üvegesedés alacsonyabb T-n kezdődik, de magasabb T-n is visszafogottabb, mint a mészmentes agyagoknál

Irodalom

Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O., De La Torre M.J. (2001): Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. – European Journal of Mineralogy 13 pp. 621-634.