



Röntgen-pordiffrakció (XRD)

Kőeszközök, fémek és kerámiák archeometriája

Kürthy Dóra

2017. 11. 24.

Kerámia geológus szemmel

T nő → egyensúlyi rendszer felborul
→ ásványos összetétel és szövet változik



Kis léptékű, nagy T / kis p metamorf rendszer
(pl. kontakt zóna)



Kerámia ~ metamorf kőzet

DE, az idő rövidsége miatt nem biztos, hogy eljut a rendszer egy új egyensúlyi állapotba
→ nem egyensúlyi fázisok

A röntgen-pordiffrakció (XRD)

Alapvető vizsgálati módszer (de önmagában kevés!):

- roncsolásos vizsgálat!
 - porítás mozsárban
- kristályok szerkezete vizsgálható
 - meglévő adatbázis használata → fázis azonosítás

Kapott adatok felhasználása:

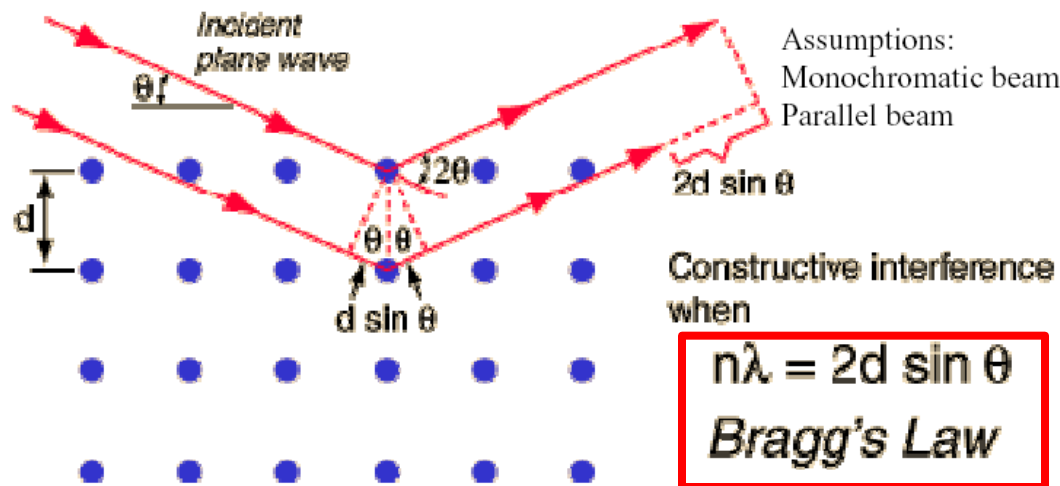
- plasztikus agyag és átalakulási termékei → **kiégetési T**
- másodlagos elegyrészek → **utóhatások** (használat, betemetődés)

Alap: Hőmérséklet hatására történő fázisátalakulások

A röntgen-pordiffrakció (XRD)

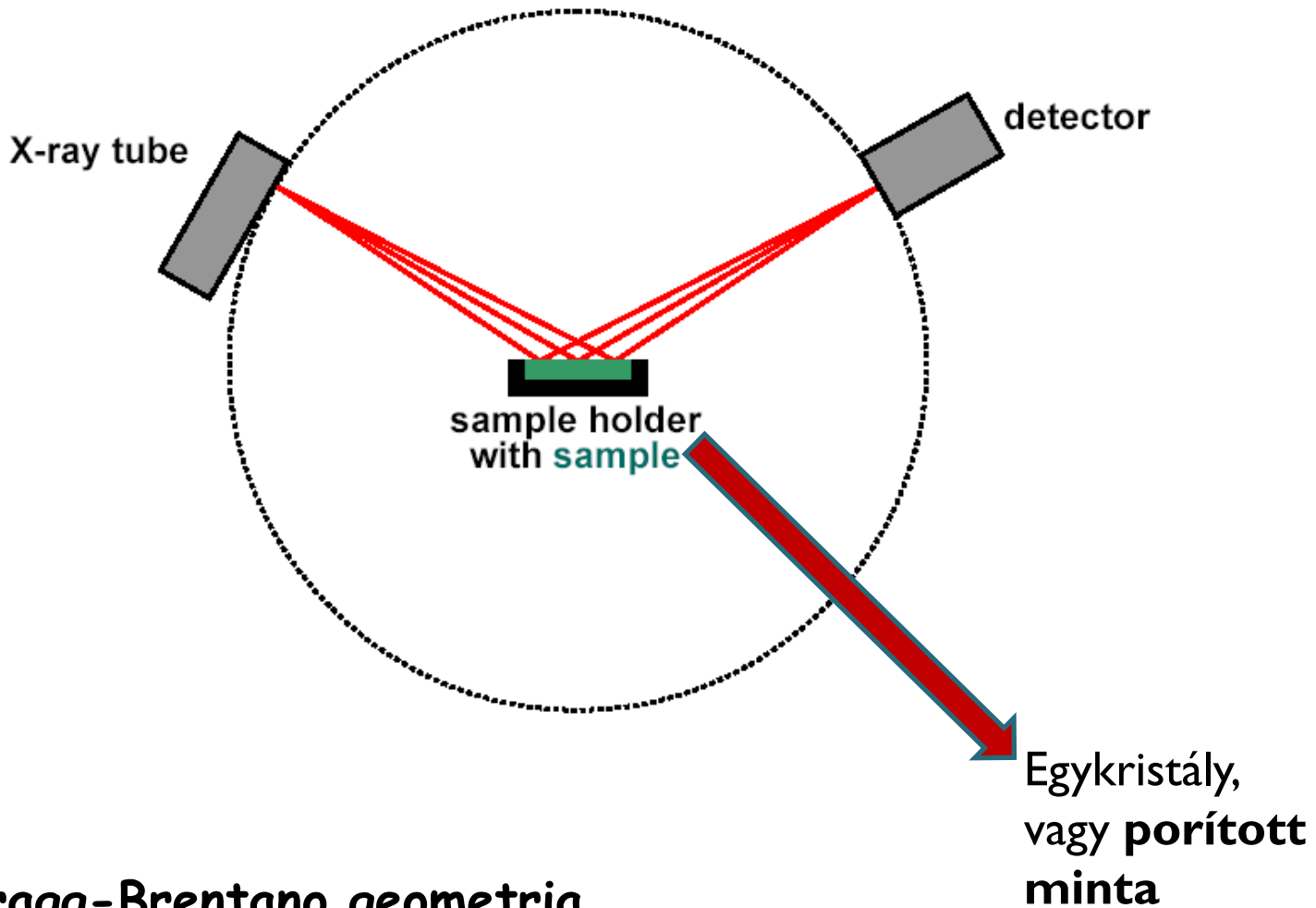
Működési elv I.

1. Rtg-sugár kristályokon áthaladva diffrakciót szenved, mivel hullámhosszuk összemérhető a rácssíkok közti távolsággal
2. A Bragg-egyenlet fejezi ki, hogy milyen összefüggés áll fenn a **röntgensugár hullámhossza (λ)**, a **rácssíkok közötti távolság (d)** és a **diffrakciós szög (ϑ)** között:



A röntgen-pordiffrakció (XRD)

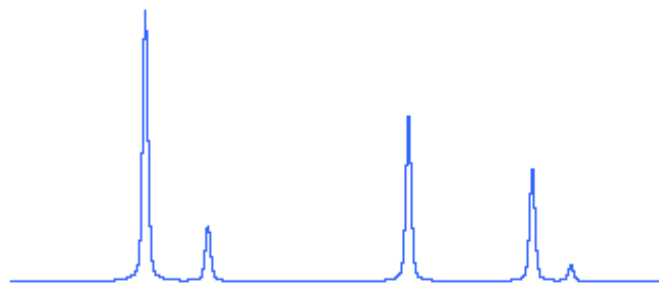
Működési elv II.



Bragg-Brentano geometria
(egyszerűsített kép)

A röntgen-pordiffrakció (XRD)

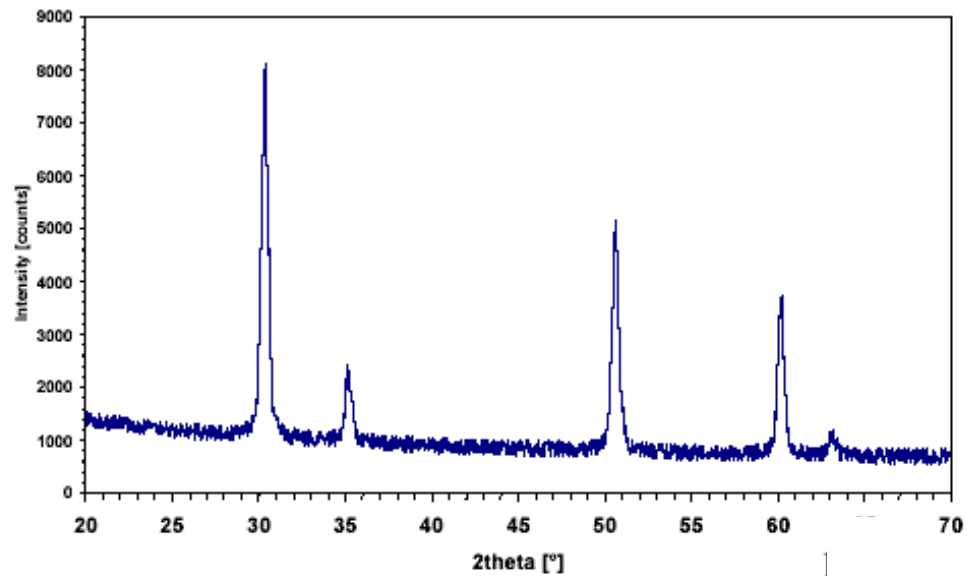
Difraktogram I.



jel

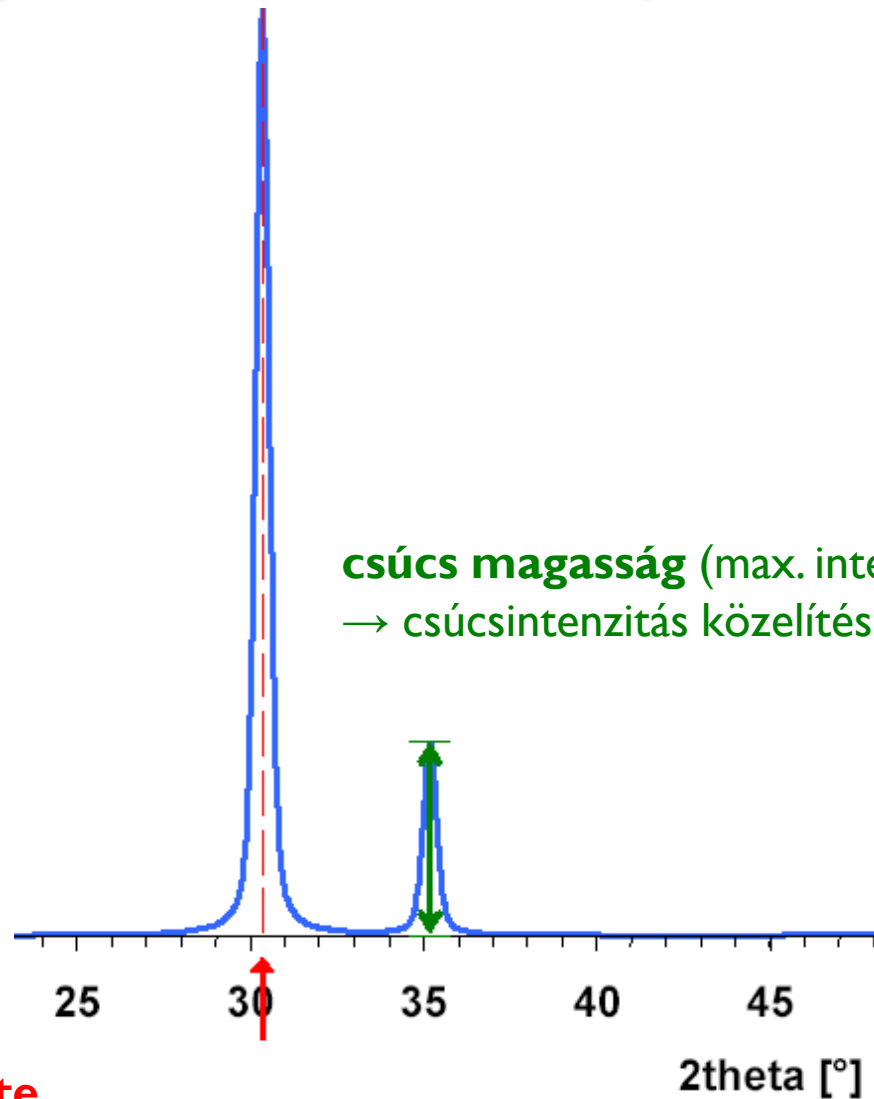
háttér

zaj



A röntgen-pordiffrakció (XRD)

Difraktogram II.



csúcs magasság (max. intensity)
→ csúcsintenzitás közelítése

csúcs helyzete

→ d eloszlása

→ rács paraméterek (elemi cella méretei)

A röntgen-pordiffrakció (XRD)

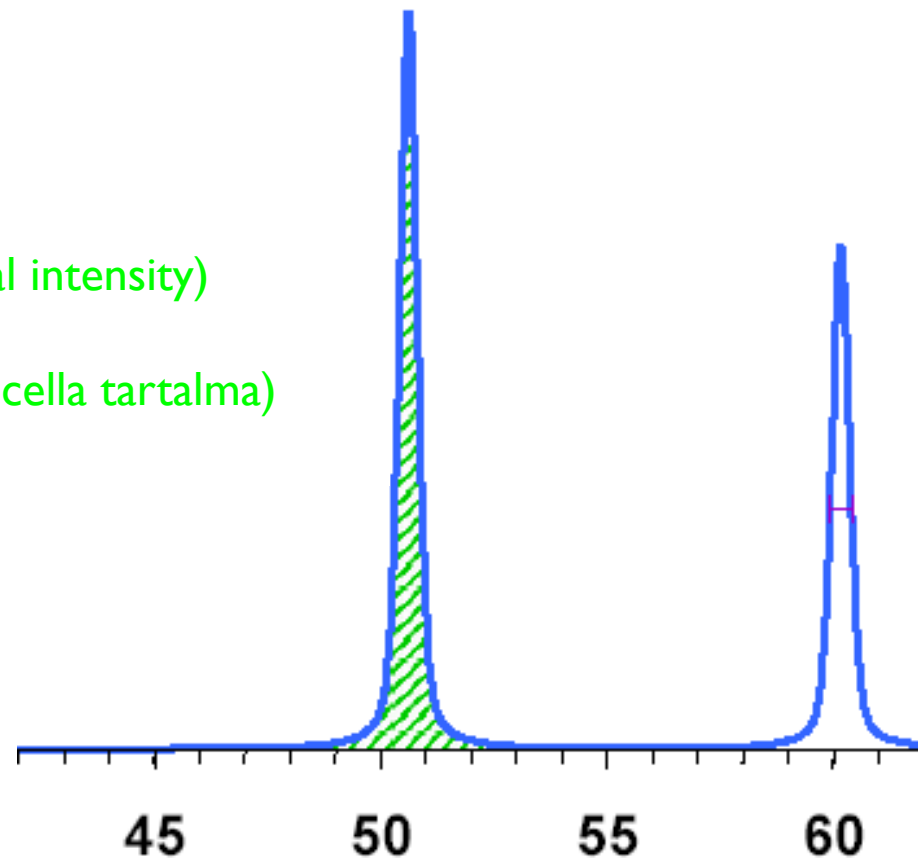
Difraktogram III.

csúcs alatti terület (integral intensity)

→ valós intenzitás érték

→ kristály szerkezet (elemi cella tartalma)

→ fázisösszeg



A röntgen-pordiffrakció (XRD)

Difraktogram IV.

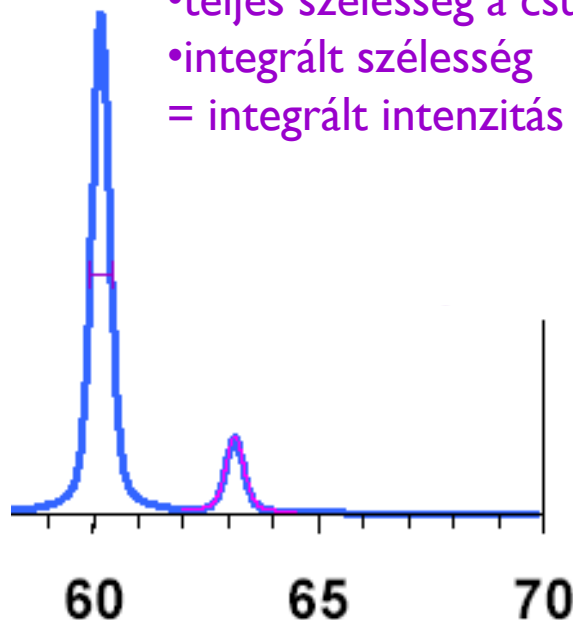
csúcs szélesség (peak width)

→ kristallit méret, hibák (deformáció, rendezetlenség)

• teljes szélesség a csúcs felénél (csúcs alakjától függ!)

• integrált szélesség

= integrált intenzitás / max. intenzitás (kevésbé függ a csúcs alakjától)

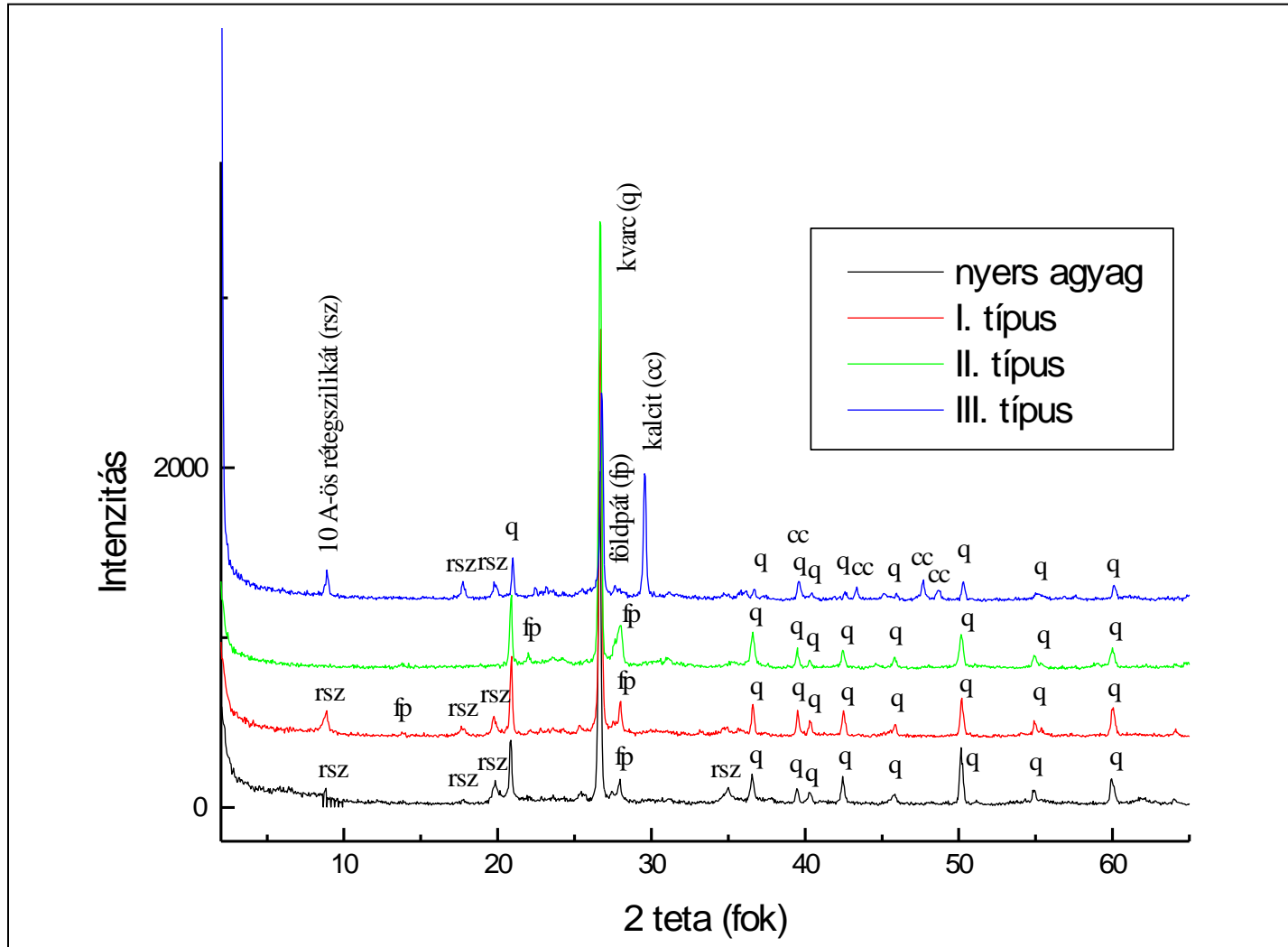


csúcs alakja (peak profile)

→ kristallit méret, hibák (deformáció, rendezetlenség)

A röntgen-pordiffrakció (XRD)

Borsod X. századi kerámiák (Szilágyi V. 2004.)

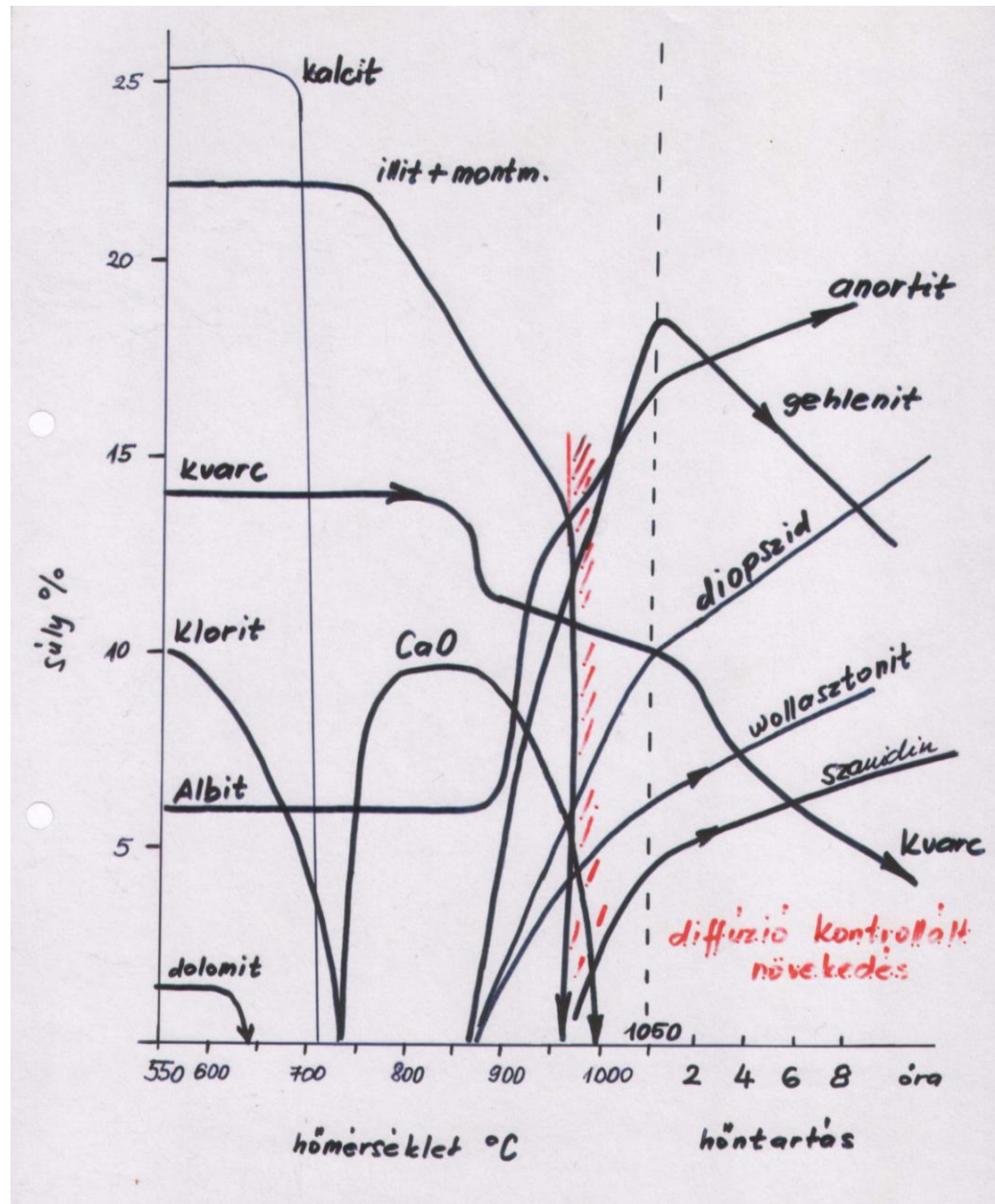



I. legváltozatosabb összetétel

II. rsz szegény

III. cc tartalom

A röntgen-pordiffrakció (XRD)





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

Miért fontos? Mi a cél?

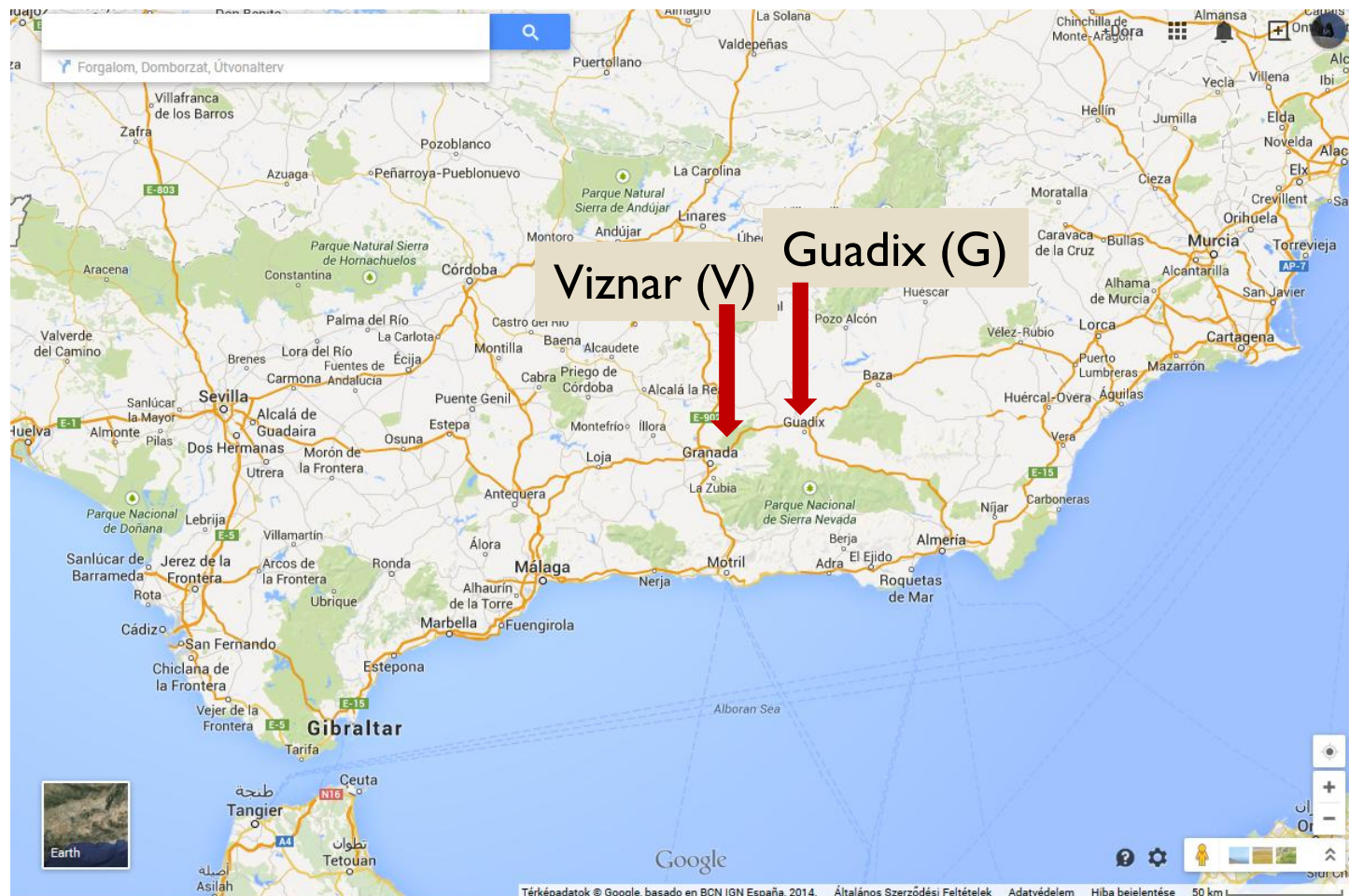
- ásványtani, kémiai, szöveti vizsgálatok, mind a megmaradt, mind pedig az újonnan képződött fázisokon karbonátos és karbonát mentes agyagokban



- szilikátok nagy T-n végbemenő átalakulásának jobb megismerése → természetes (kontakt mf.) / mesterséges rendszerek (kerámiák)
- ősi kerámiák készítés technológiái
 - modern kerámiák készítéséhez információ
 - építészeti örökségek konzerválása, restaurálása

Földrajzi elhelyezkedés

V: karbonát tartalmú agyag
G: karbonát mentes agyag



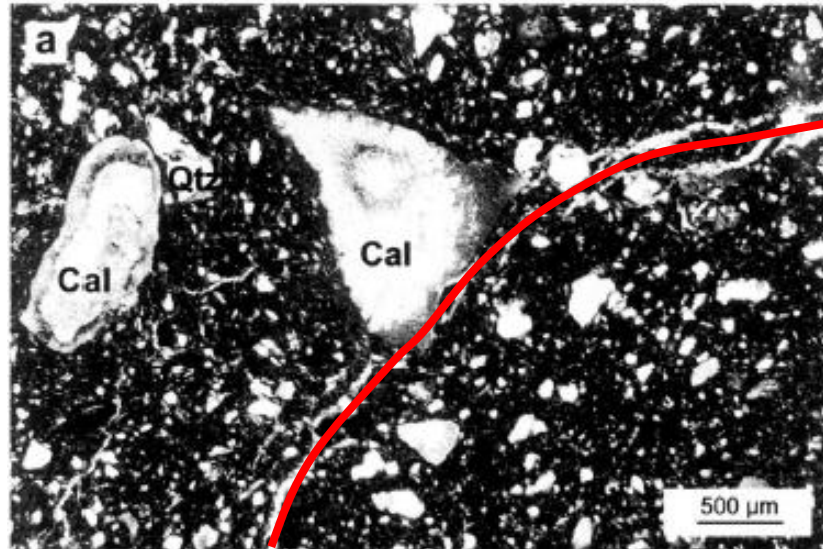
Vizsgálati módszerek

- pliocén üledékek (karbonátos, és karbonát mentes)
- őrlés, szitálás (<1,5 mm)
- mintatestek készítése
- légkeveréses elektromos kemence (700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C)

- XRD (X-ray Diffraction)
 - ásványos összetétel (nyersanyag, kerámia)
- OM (Optical Microscope), SEM-EDX (Scanning Electron Microscope)
 - szövet, mikrostruktúra, átalakulások
- EMPA (Electron Micro Probe Analyzer)
 - kis léptékű kémiai összetétel változás muszkovitokon és karbonátokon
- XRF (X-ray Fluorescence)
 - 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 (pl. cc kiégése) + egyre kerekesebbek

Megfigyelések – XRD

Kiinduló nyersanyagok:

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

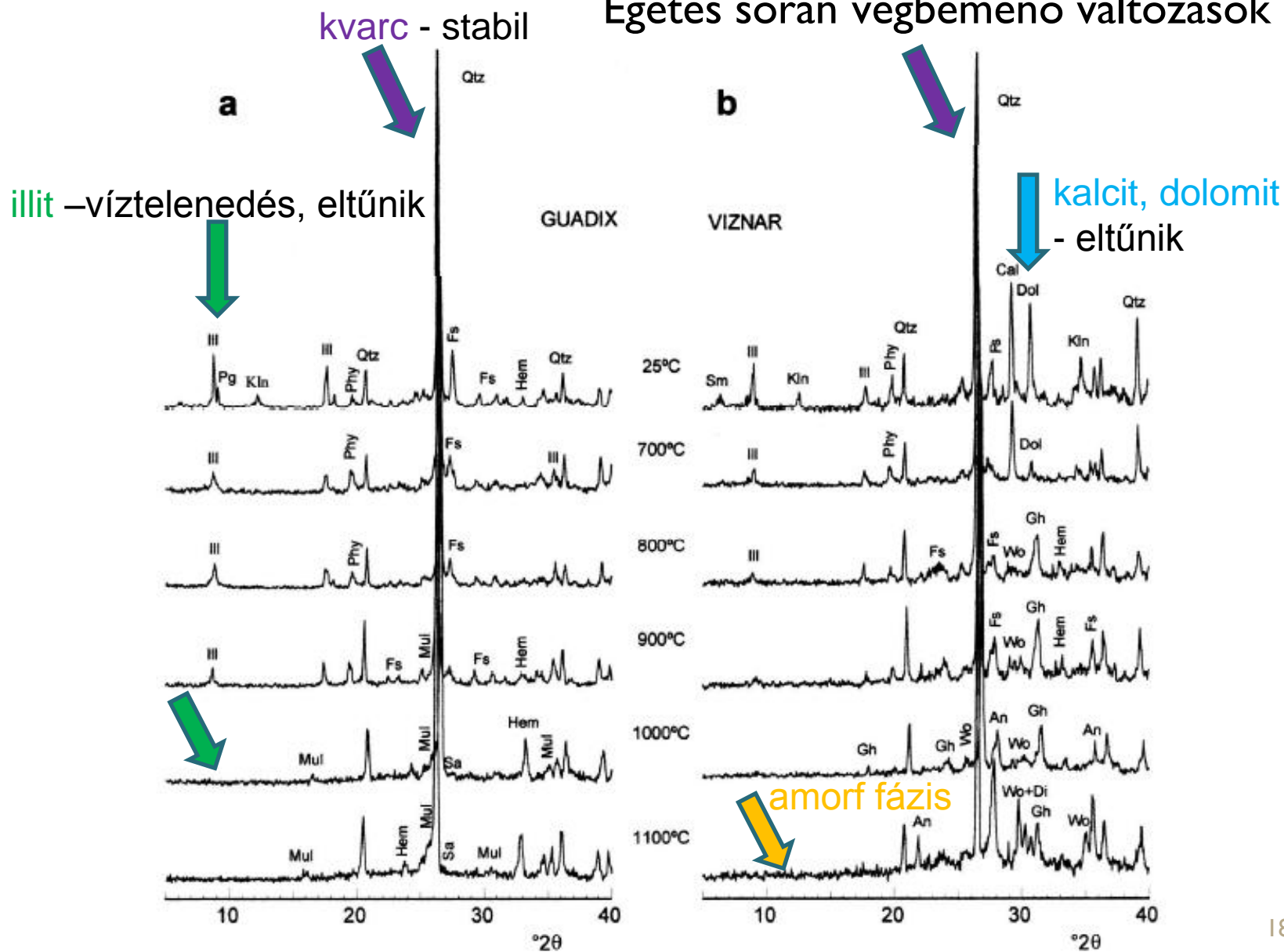
****= very abundant; ***=abundant; **=scarce; *=trace; - = not detected.

Qtz: kvarc, Phy: filloszilikát, Fs: földpát, Cal: kalcit, Dol: dolomit, Sm: szmektit, Ill: illit, Kln: kaolinit,
Pg: paragonit

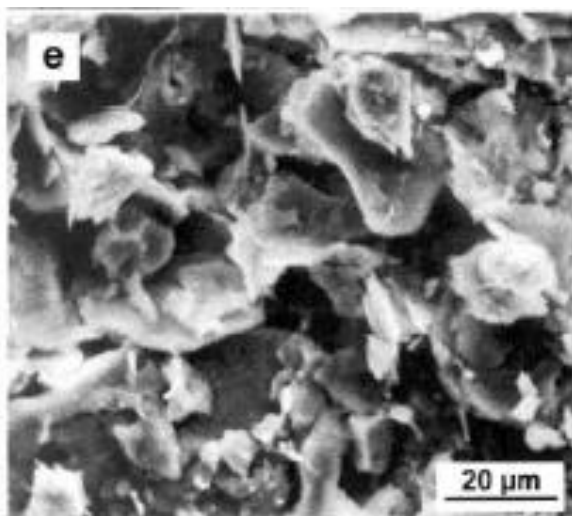
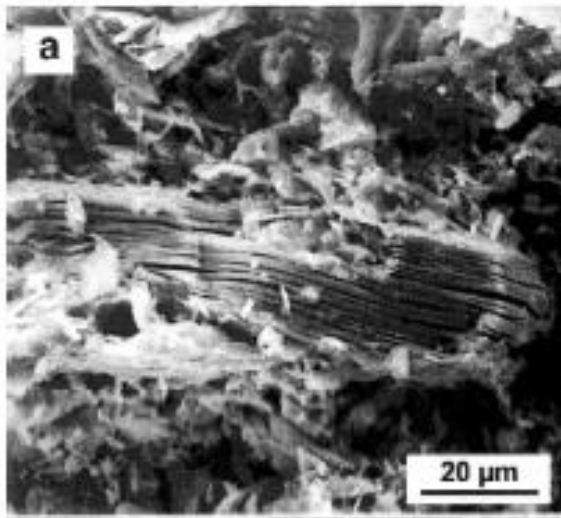
- a két nyersanyag közötti különbséget a $>2\mu\text{m}$ fölötti frakció adja!!!

Megfigyelések – XRD

Égetés során végbemenő változások

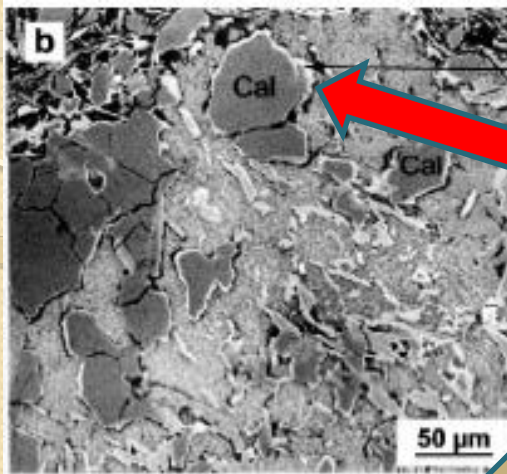


Megfigyelések – SEM-SE

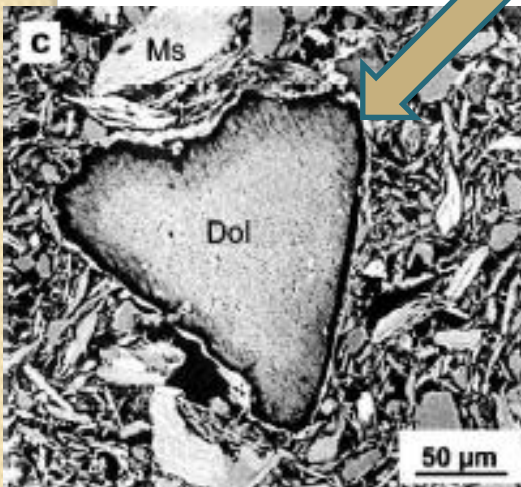


- szöveti változás: pórusok egyre kerekdedebbek, mennyiség nő
DE! $T > 1000^{\circ}\text{C}$ → csökken (üvegesedés)
- muszkovit: alapsík mentén elválás
- $>900^{\circ}\text{C}$: **vitrifikáció** (filloszilikátok átalakulása – egyenes szélek és/vagy aggregátumok)

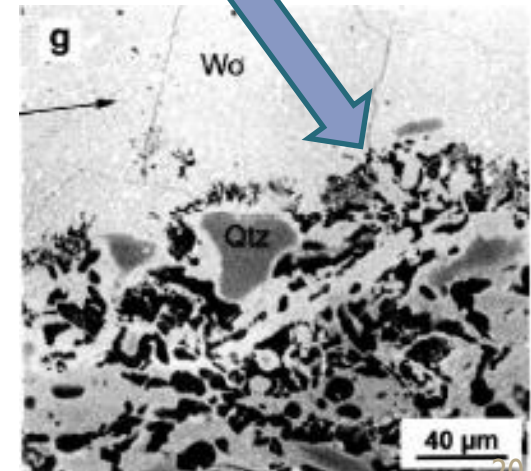
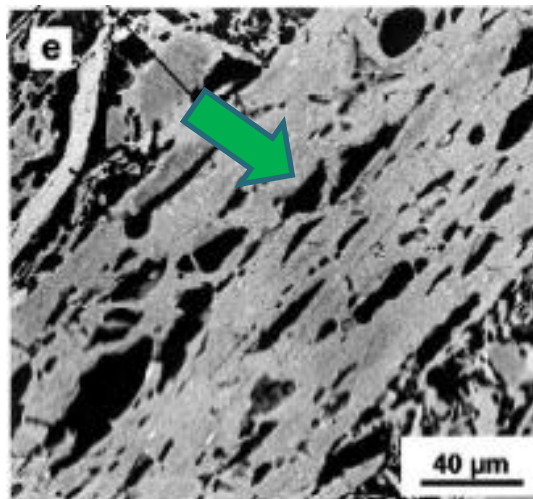
Megfigyelések – SEM-BSE



- 800°C – reakció szegély:
kalcit + kvarc/filloszilikát = wollastonit
dolomit + kvarc/filloszilikát = gehlenit



- 1100°C – muszkovit rétegei között másodlagos buborékok
- 1100°C – wollastonit, amiben Ca, Si, Al-gazdag részecskék (gehlenit/plagioklász) – „ujj-szerű beöblösödések”



Megfigyelések – EMPA

- csak a karbonát tartalmú kerámiák (V) vizsgálata - filloszilikátok

T 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

- muszkovitos összetétel

- K-tartalom csökken
- Ca, Si-tartalom nő

Megfigyelések – EMPA

- csak a karbonát tartalmú kerámiák (V) vizsgálata - karbonát szemcsék

T 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

- nincs kémiai változás = kalcit

- CaO (égetett mész)
- (C14) CaO + MgO (perikláz)
- (C10) gehlenite
(Ca₂Al[(Si,Al)₂O₇])

- (C17) CaSiO₃ (wollastonit)

Megfigyelések – XRF

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	19.78	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	12.99
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

LOI : égési veszteség

- Összetétel alapján (Fabbri&Fiori 1985.):
 - G: kvarc-földpát homok kategória
 - V: kategórián kívüli; alacsony Si, magas Ca tartalom
- kiégetés nincs hatással a főelemekre, de LOI (H₂O, CO₂)!
- G: hirtelen (H₂O)
 - V: fokozatos (H₂O,+CO₂)

Következtetések – <700°C

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

~700°C

- dolomit bomlása (XRD, XRF)



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

- kalcit szétbomlása zsugorodást okoz. Égetett mész nem stabil:



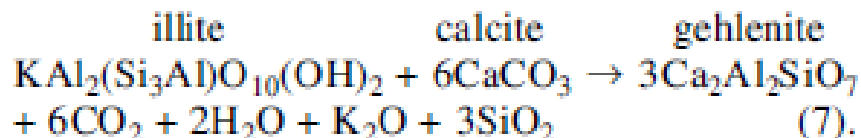
→ kristálynövekedés hatására repedések (OM)

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

- muszkovit → mullit + K-földpát (EMPA, OM)
- karbonát + kvarc reakció = wollastonit (SEM, XRD, EMPA)



- gehlenit képződése szemcsehatárokon (CaO, Al₂O₃, SiO₂)



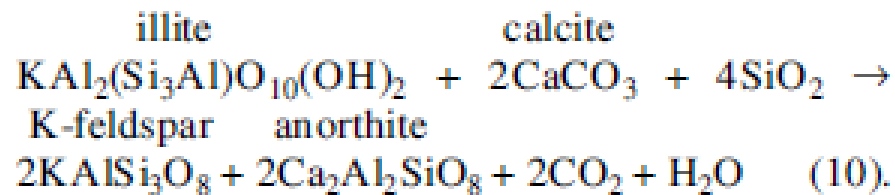
- a jelentős szöveti és ásványtani változások összefüggésben vannak a karbonát tartalommal: olvadás ~ 800°C, ekkor karbonát még van, de >1000°C korlátozza az üvegesedés mértékét

Következtetések – 900°C

- dolomit – kvarc határfelületen = diopszid

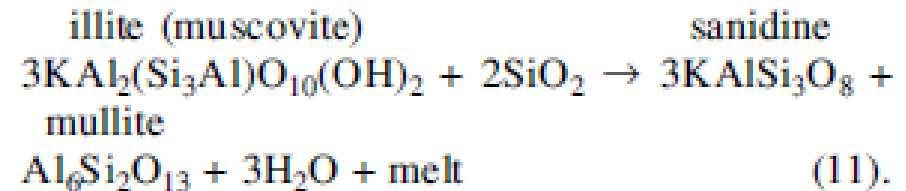


- Kalcit – illit (+kvarc) határán = anortit



Következtetések – 1000-1100°C

- filloszilikátok teljesen eltűnnek → szanidin + mullit



DE folyamat függ a kristály méretétől:

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



A karbonát jelenléte meghatározó!
Több műszer együttes használata!

Mai óra tanulsága:

- XRD hasznos, DE:
 - Önmagában nem elegendő:
 - Szöveti információ nincs
 - Pl. közettörmelék / grog tartalom nem jön ki
 - Nehézasványokról szintén nem kapunk információt

Mindenképpen csak KIEGÉSZÍTŐ VIZSGÁLAT!

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.