

**Archeometria** (előadás) gg1n1L03 (BSc)

**2021 tavasz**

# **A röntgen pordiffrakciós vizsgálatok szerepe a régészeti kerámiák archeometriai vizsgálatában**

Szilágyi Veronika

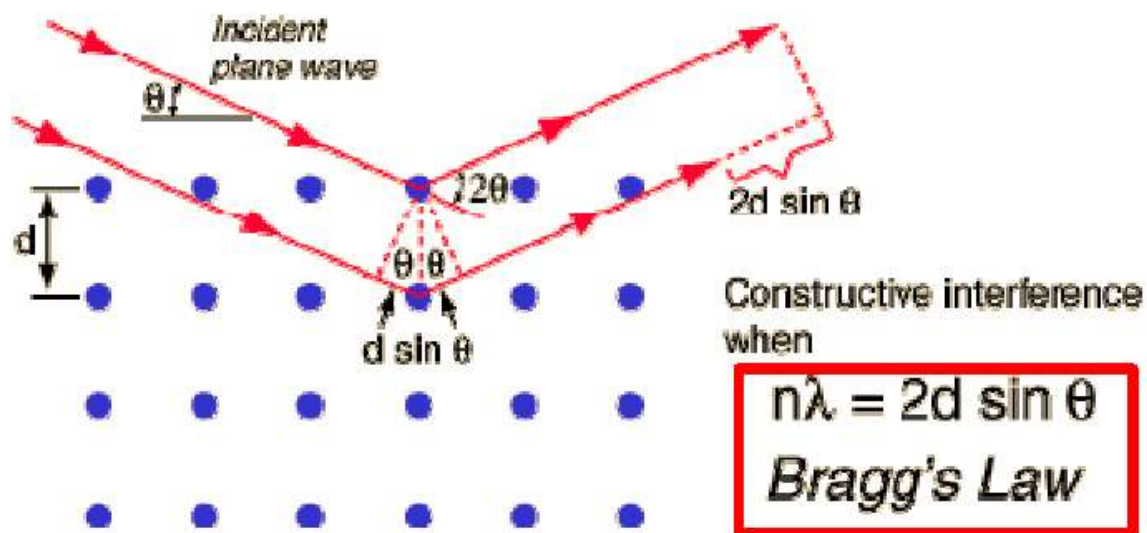
geológus

EK Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium

szilagy.veronika@ek-cer.hu

# A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer működési elve

A rtg. sugárzás kristályrácsán történő diffrakciójának (megtörésének) elvén alapul.  
Kristályos anyagok szerkezetének vizsgálatára alkalmas.

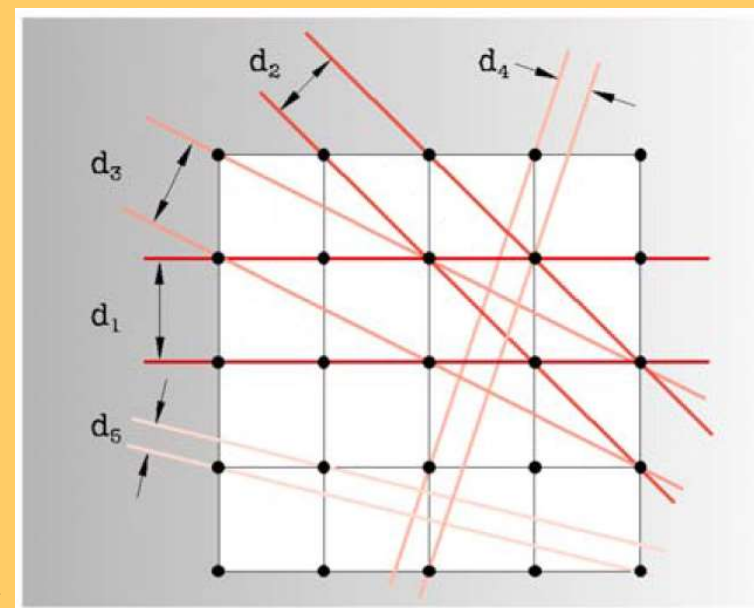


## Bragg-egyenlet

$\lambda$  = rtg.sugárzás hullámhossza

$d$  = rácssíkok közötti távolság

$\theta$  = diffrakciós szög



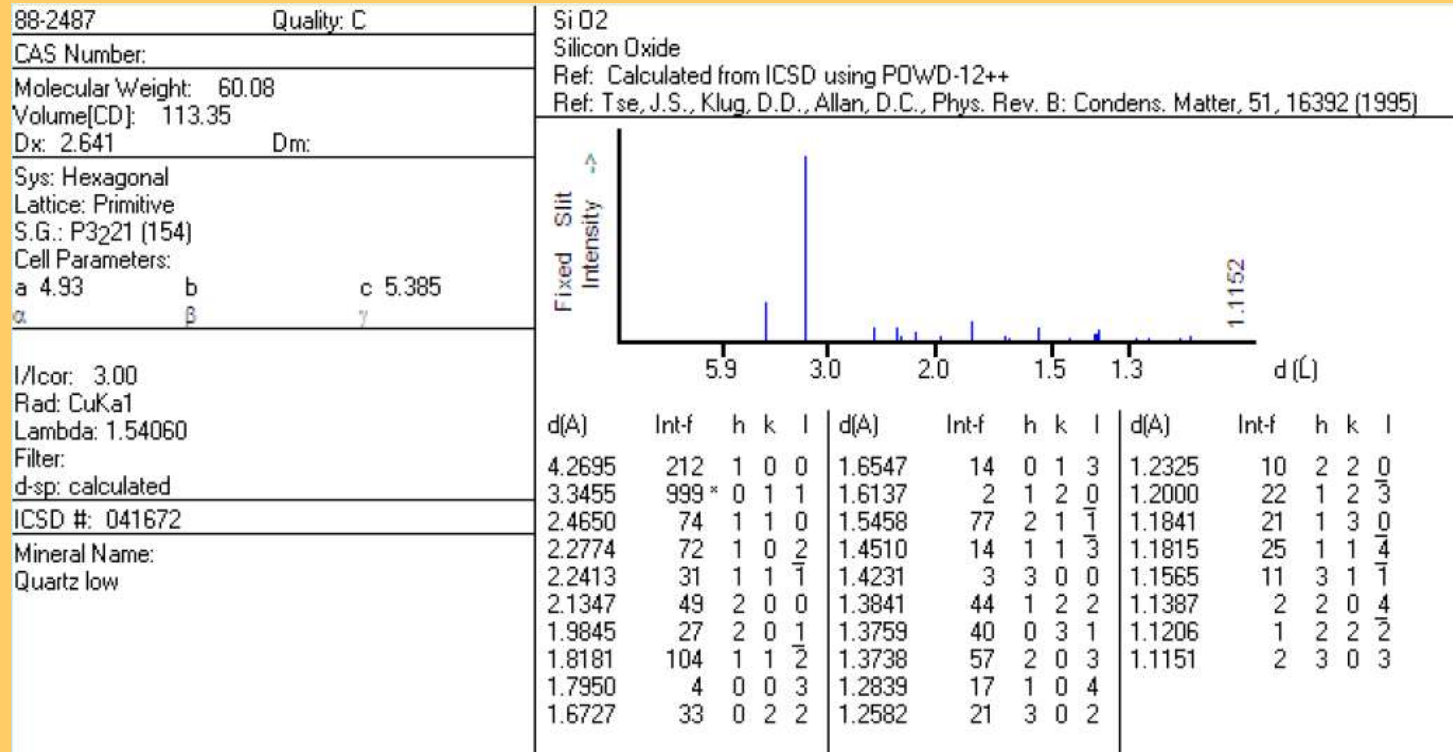
fontos a geometria

# A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer

## Minőségi (kvalitatív) analízis:

Minden kristályos anyag vizsgálható.  
Adatbázisok segítségével azonosítható.

Amorf fázis jelenléte is kimutatható.



## Korlátok:

Reprezentatív minta igénye, roncsolásos mintavétel

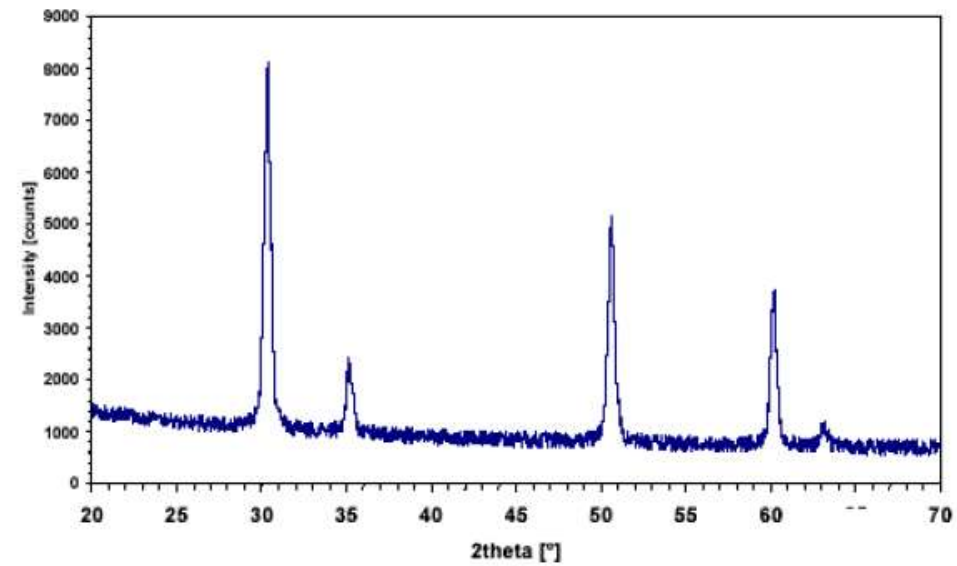
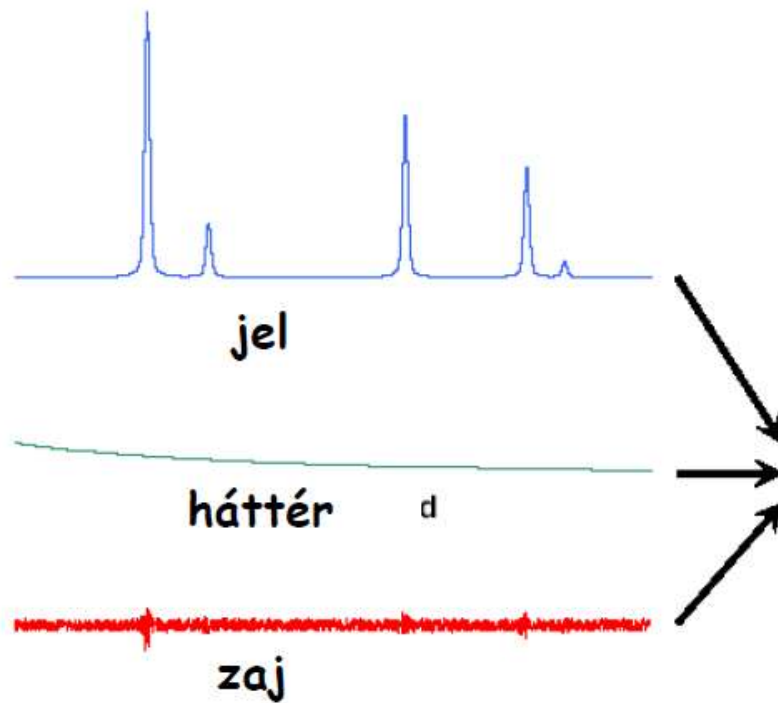
Kimutatási érzékenység (pl. izomorf sorok), átlapoló reflexiók

Nem „in situ” minták (bulk információ)

# A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer

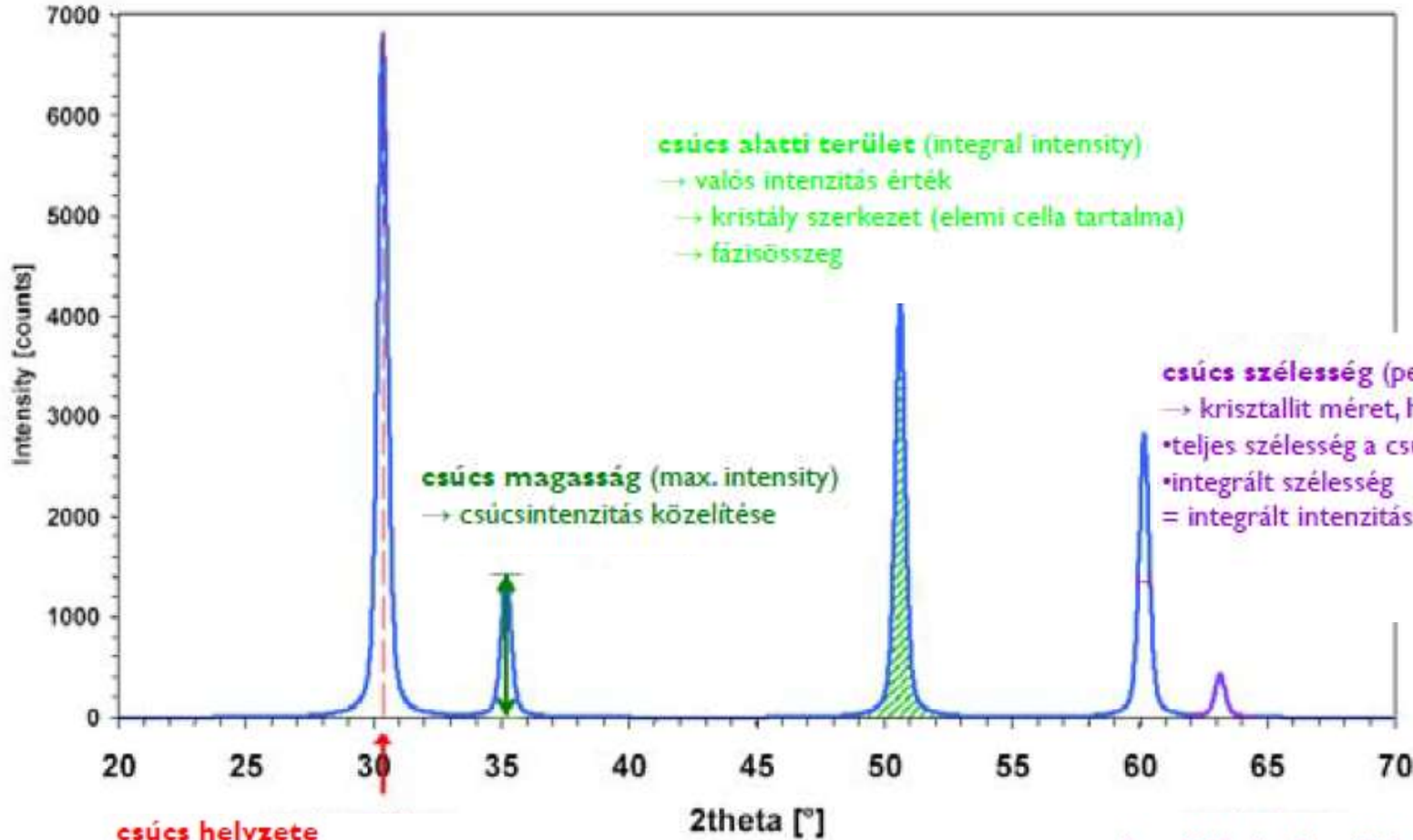
Minőségi (kvalitatív) és mennyiségi (kvantitatív) analízis

Amiből a diffraktogram épül:



# A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer

## Minőségi (kvalitatív) és mennyiségi (kvantitatív) analízis



**csúcs alatti terület (integral intensity)**  
→ valós intenzitás érték  
→ kristály szerkezet (elemi cella tartalma)  
→ fázisösszeg

**csúcs magasság (max. intensity)**  
→ csúcsintenzitás közelítése

**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 helyzete**  
→ d eloszlása  
→ rács paraméterek (elemi cella méretei)

**csúcs alakja (peak profile)**  
→ kristallit méret, hibák (deformáció, rendezetlenség)

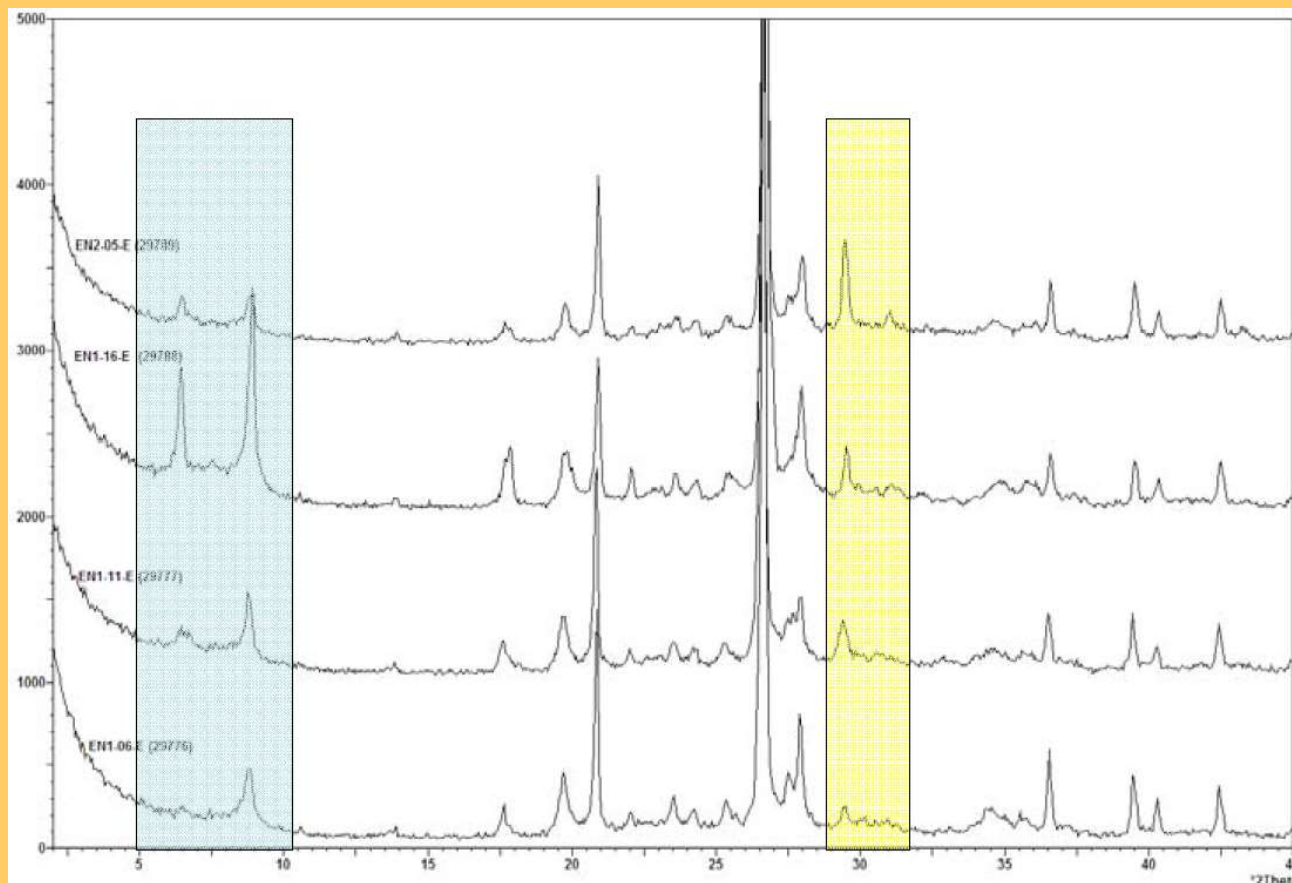
# A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer vs. kerámia

## Minőségi (kvalitatív) analízis

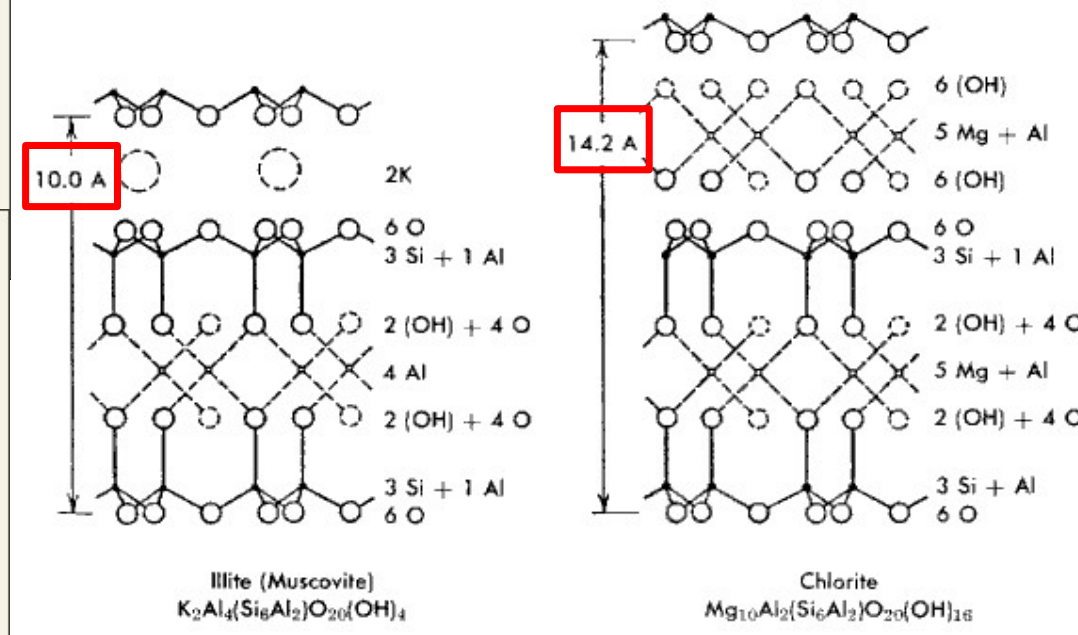
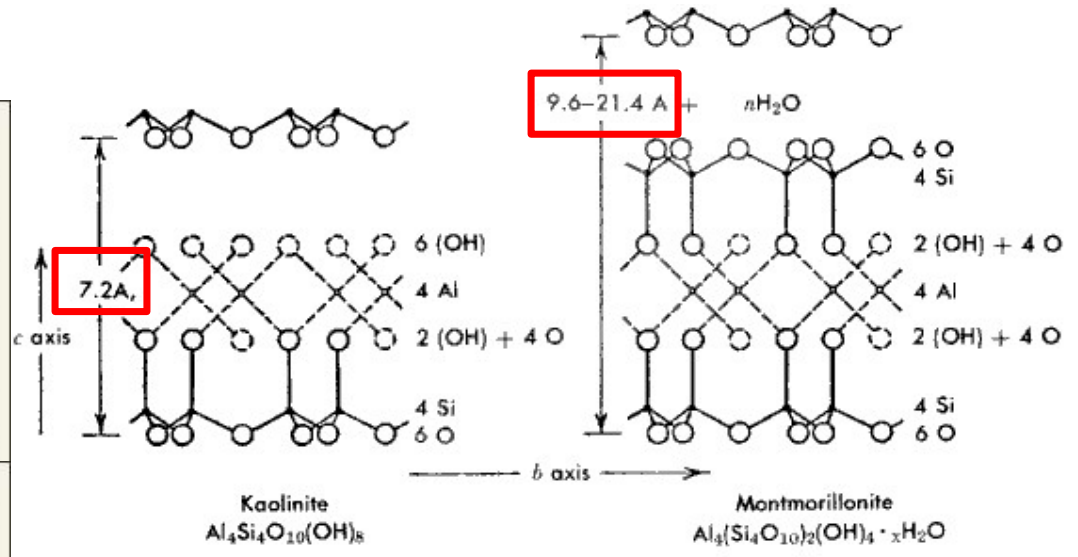
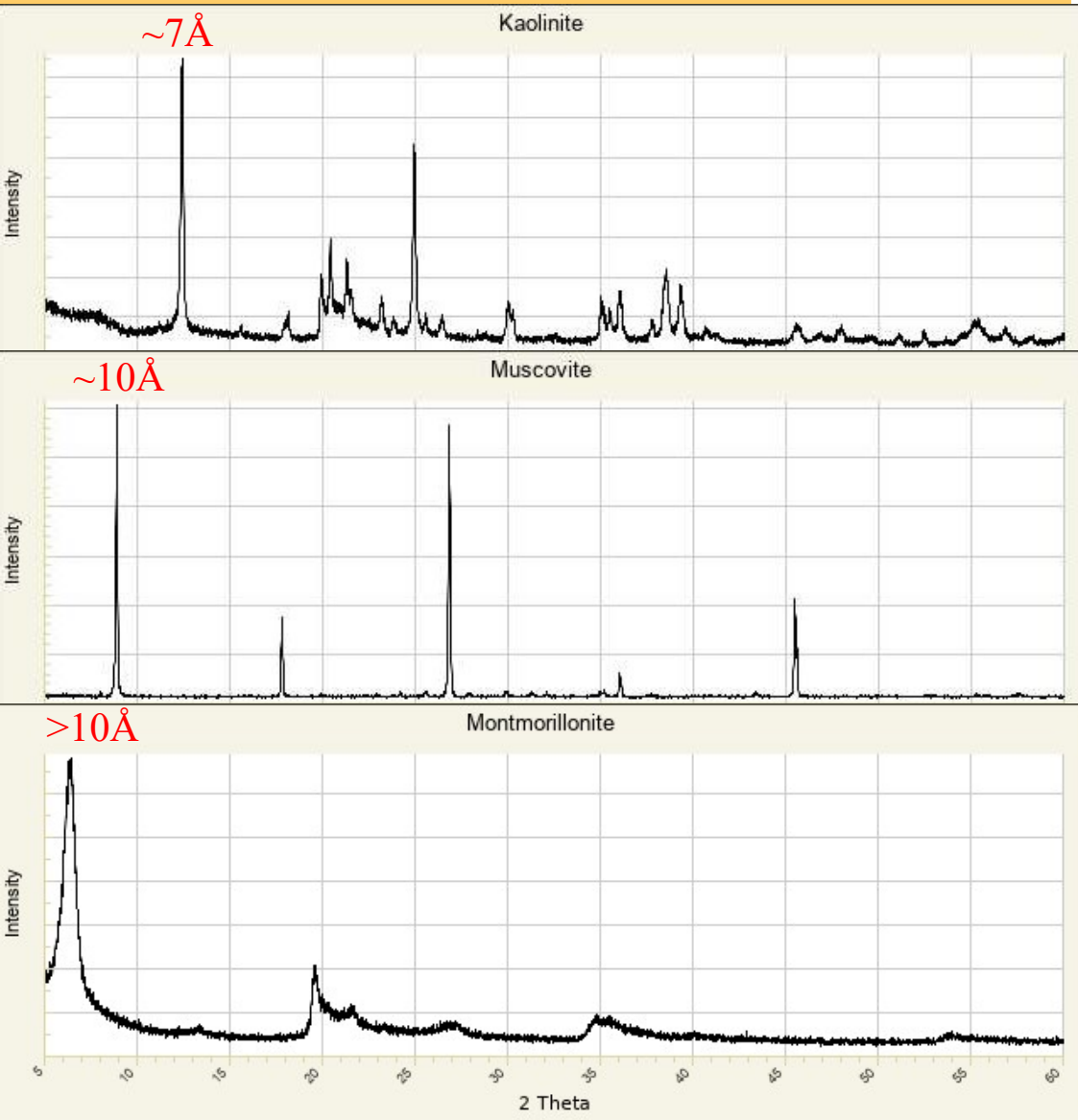
(1) Kiinduló kristályos nyersanyagok összetétele: **agyagásványok**, nem plasztikus elegyrészek > keverék!

(2) Nagy hőmérsékletű fázisátalakulási termékek:  
rövid idő alatt, nagy T/kis p metamorf átkristályosodási folyamatok mennek végbe, amelyek eredményeként **neoform** (és gyakran nem egyensúlyi) fázisok alakulnak ki > CaO tartalom függvényében!

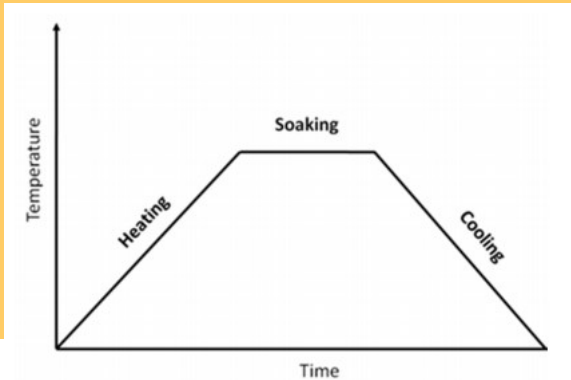
(3) Másodlagos (használat, betemetődés) fázisok: **karbonátok**, agyagásványok



# Agyagtípus, agyagásványok

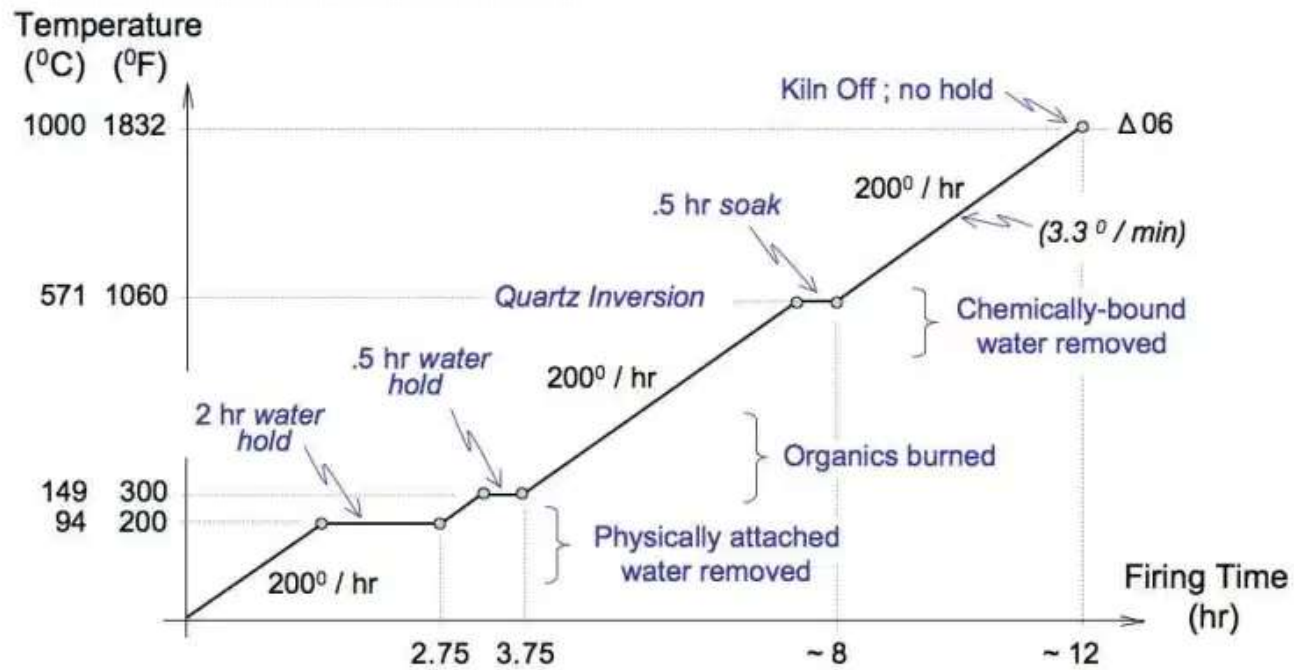


# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

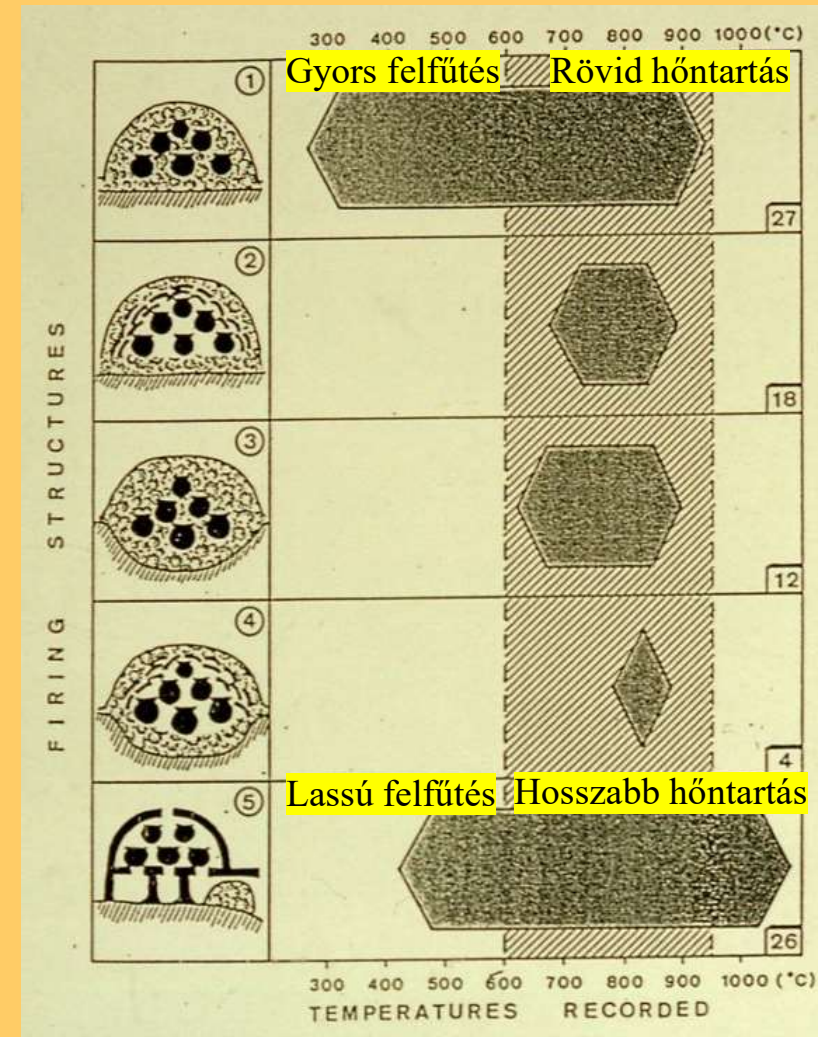


## Kiégetés időtartama – 3 periódus

- T emelkedés
- hőntartás (maximális T-n)
- hűlés

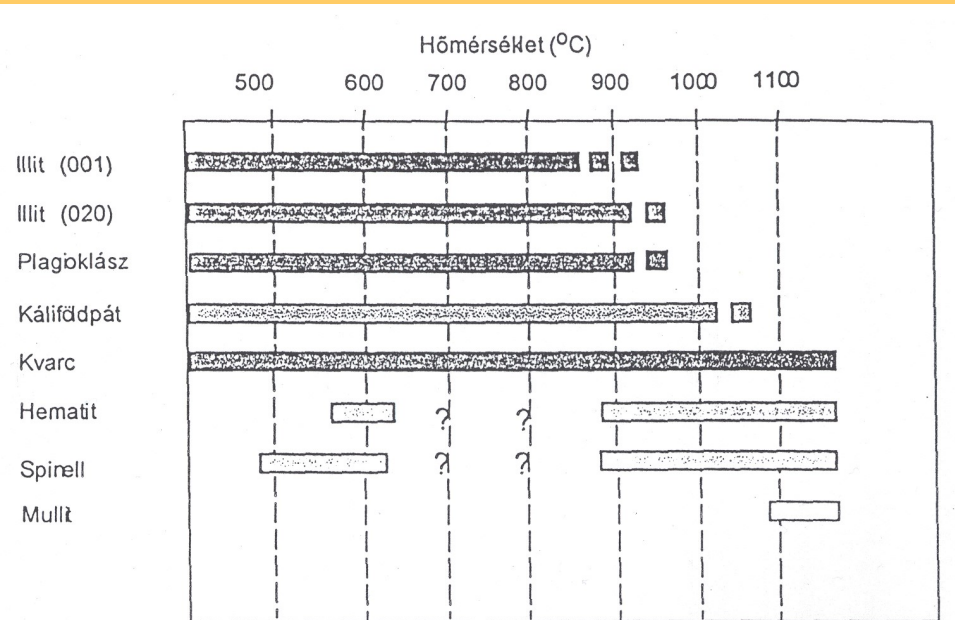


Gosselain & Livingstone Smith, 1995



# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

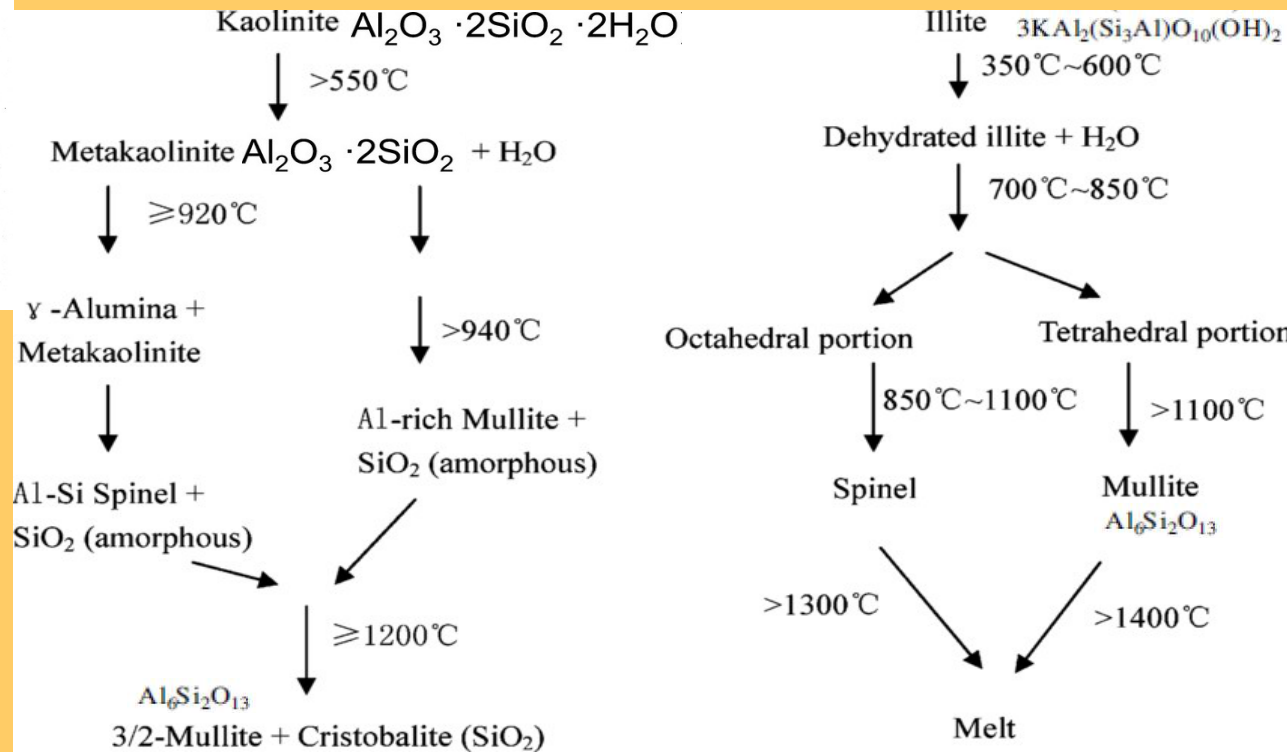
## Mészmentes agyag



Maggetti, 1982

Mineral	Air-dried	Ethylene glycol	300–350°C	500–600°C	Reflection disappears at	Remarks
Kaolinite	7	7	7	Disappears	500–550°C	Occasionally weak broad band at 12–14 Å at 500–550°C
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

Brindley & Brown, 1980



Lee et al. 1999

# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

## Mészmentes agyag

Agyagok klorittartalmának közepes T-ű átalakulása

$\geq 600^\circ\text{C}$

Mineral	Air-dried	Ethylene glycol	300–350°C	500–600°C	Reflection disappears at	Remarks
Chlorite (magnesian)	14	14	14	14	800°C	14 Å intensity increased at 500–600°C; forms olivine at about 800°C
Chlorite (iron-rich)	14	14	14	14	600°C	14 Å intensity much increased 500–600°C; forms olivine at 600–700°C

Brindley & Brown, 1980

Lempart et al. 2018

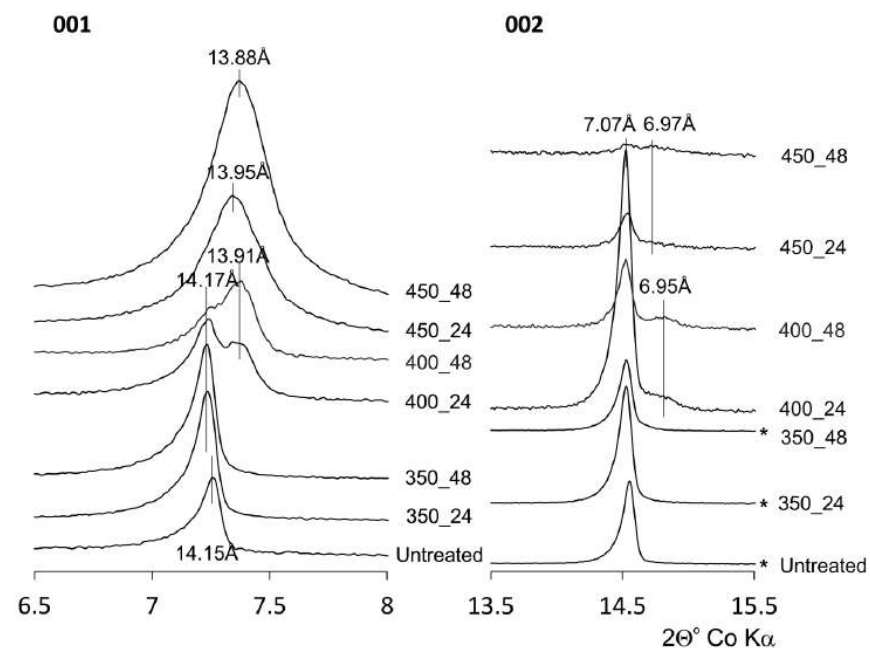
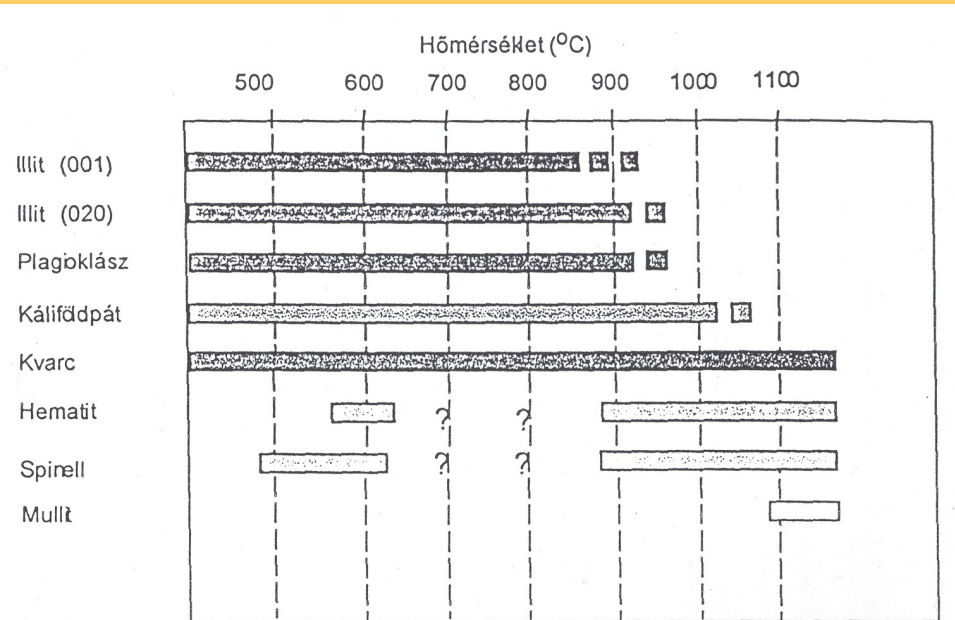


FIGURE 7. 001 and 002 reflections of XRD patterns for Mg-chamosite (MtBI) analyzed ex-situ before and after selected isothermal heating experiments. (\*) Peak intensities are out of scale.

# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

## Mészmentes agyag

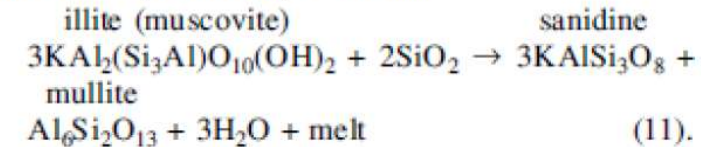


Maggetti, 1982

- G-agyagok (karbonát mentes): filloszilikátok eltűnése 700-900°C, ezt követően üvegesedés > 1000°C és mullit képződése

## 1000-1100°C

- filloszilikátok teljesen eltűnnek → szanidin + mullit



DE folyamat függ a kristály méretétől:

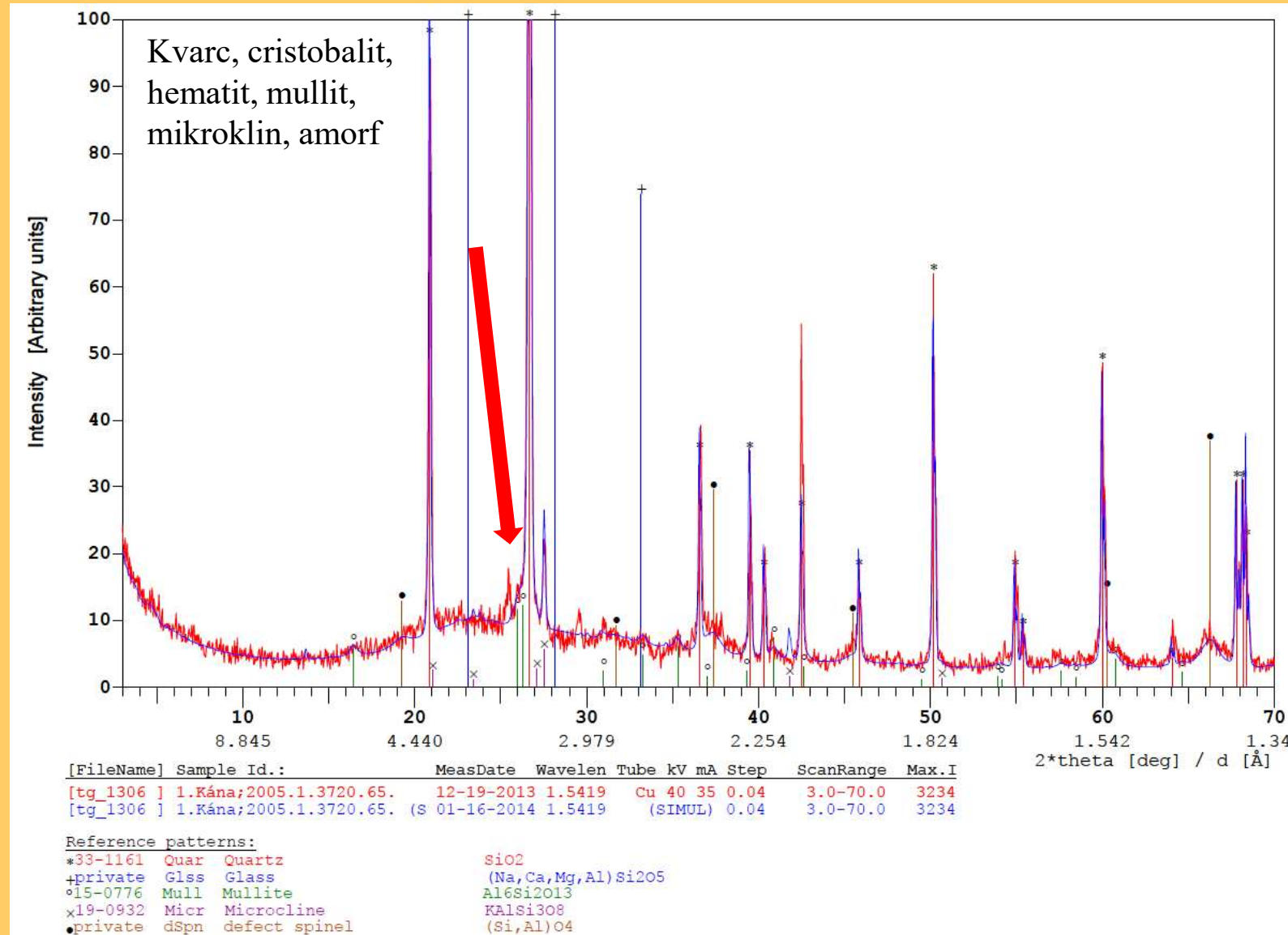
- kis méretű reagál vízzel = olvadék
- nagyobb méret = korlátozottan olvad meg

- 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]

# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

Mészmentes agyag

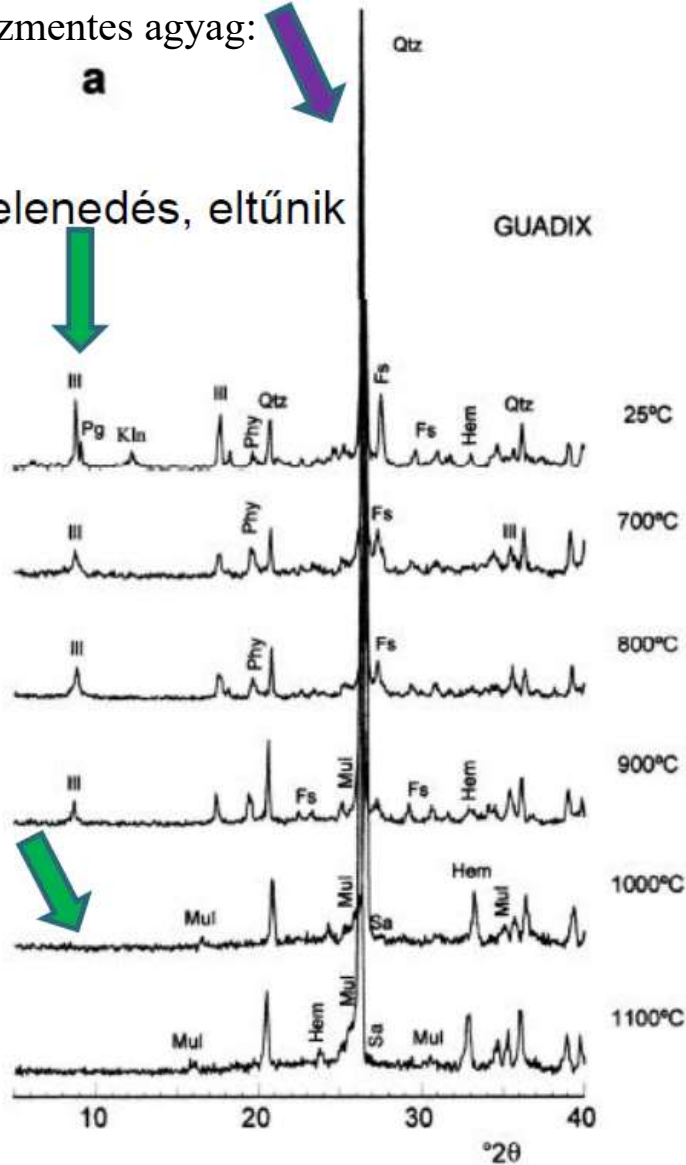
Neoform fázis: MULLIT



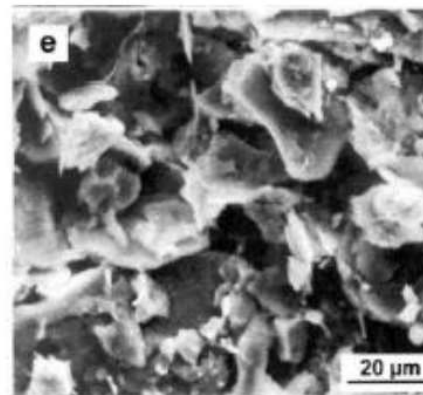
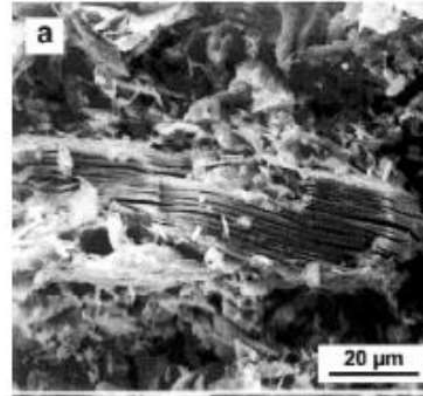
# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

Illites, mészmentes agyag:

illit – víztelenedés, eltűnik



Mészmentes agyag

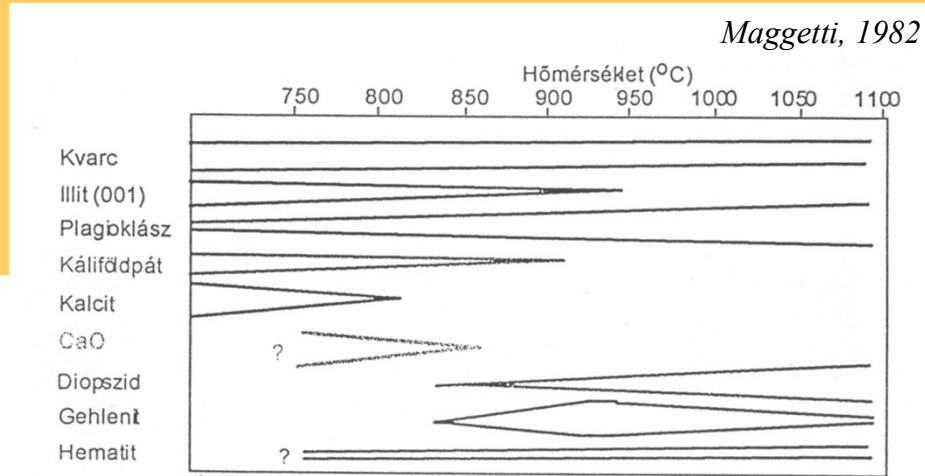
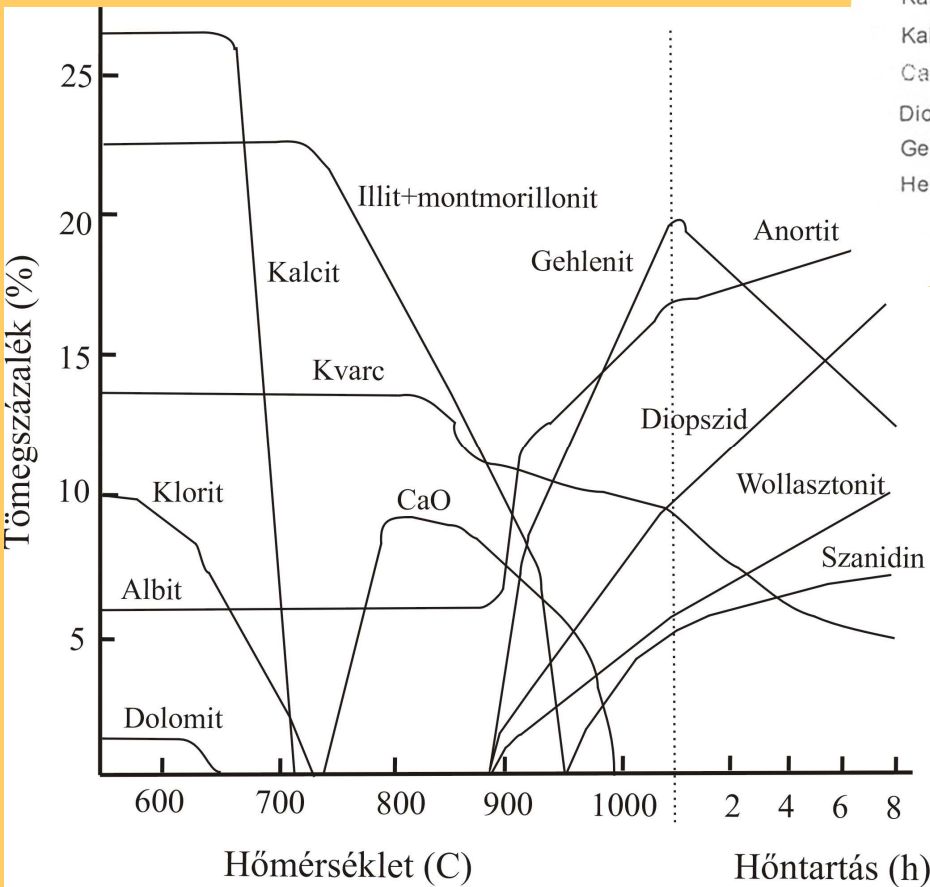


- szöveti változás: pórusok egyre kerekdedebbek, mennyiség nő  
DE!  $T > 1000^\circ\text{C} \rightarrow$  csökken (üvegesedés)
- muszkovit: alapsík mentén elválás
- $>900^\circ\text{C}$ : vitrifikáció (filloszilikátok átalakulása – egyenes szélek és/vagy aggregátumok)

# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

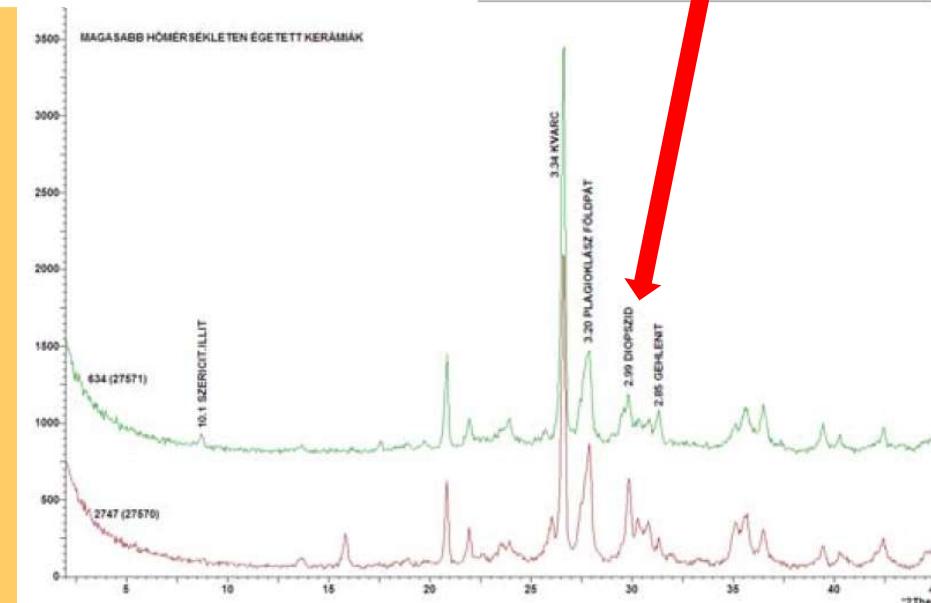
## Meszes agyag

Peters & Iberg 1978  
(felfűtési sebesség: 1°C/perc, hőtartás 1050°C-on)



Neoform fázisok:  
GEHLENIT, DIOPSZID

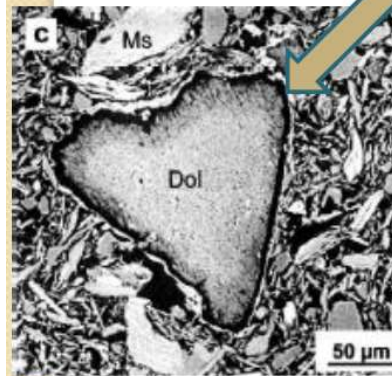
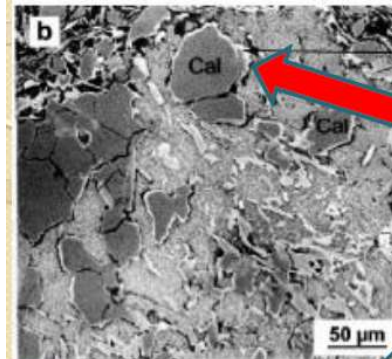
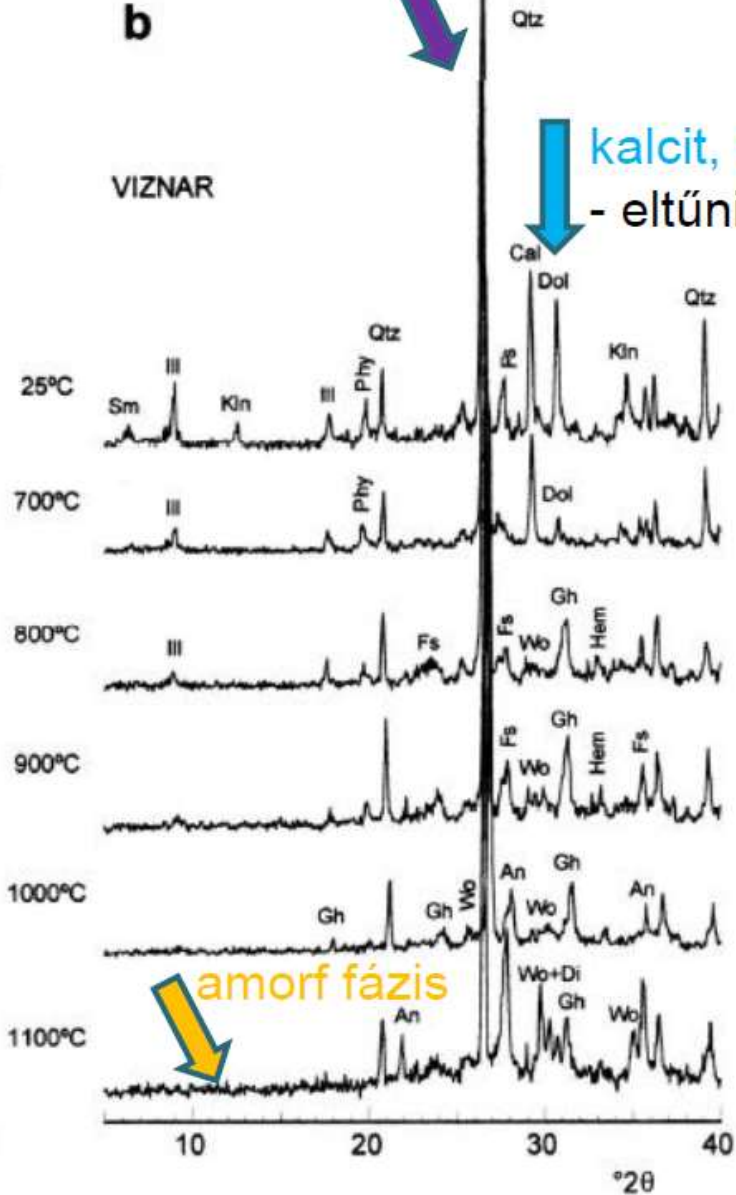
Kvarc, cristobalit, gehlenit, diopszid, Ca-oxid, Ca-ferrit, Ca-szulfát, mikrokin, amorf



# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

## Meszes agyag

Illites, meszes agyag:

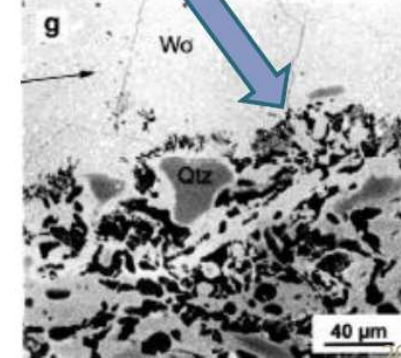
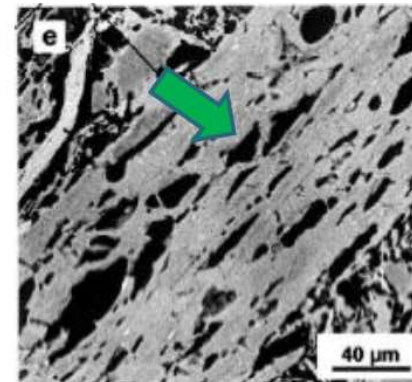


- 800°C – reakció szegély: kalcit + kvarc/filloszilikát = wollastonit

- 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”



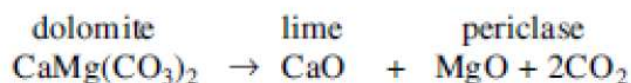
# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

## Meszes agyag

~700°C

≥800°C

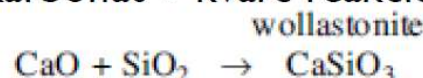
- dolomit bomlása (XRD, XRF)



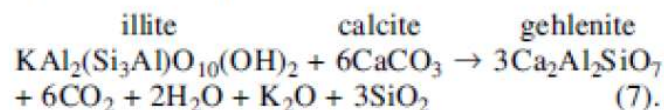
- kalcit szétbomlása zsugorodást okoz. Égetett mész nem stabil:



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



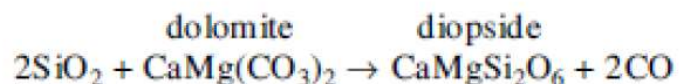
- gehlenit képződése szemcsehatárokon (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>)



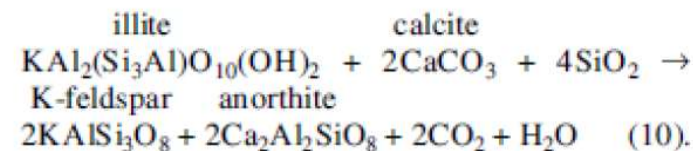
- a jelentős szöveti és ásványtani változások összefüggésben vannak a karbonát tartalommal: olvadás ~ 800°C, ekkor karbonát még van, de >1000°C korlátozza az üvegesedés mértékét

900°C

- dolomit – kvarc határfelületen = diopszid



- Kalcit – illit (+kvarc) határán = anortit



# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

## Meszes agyag

1000-1100°C

- filloszilikátok teljesen eltűnnek → szanidin + mullit  
illite (muscovite) sanidine  
 $3\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 +$   
mullite  
 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{melt} \quad (11).$

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]

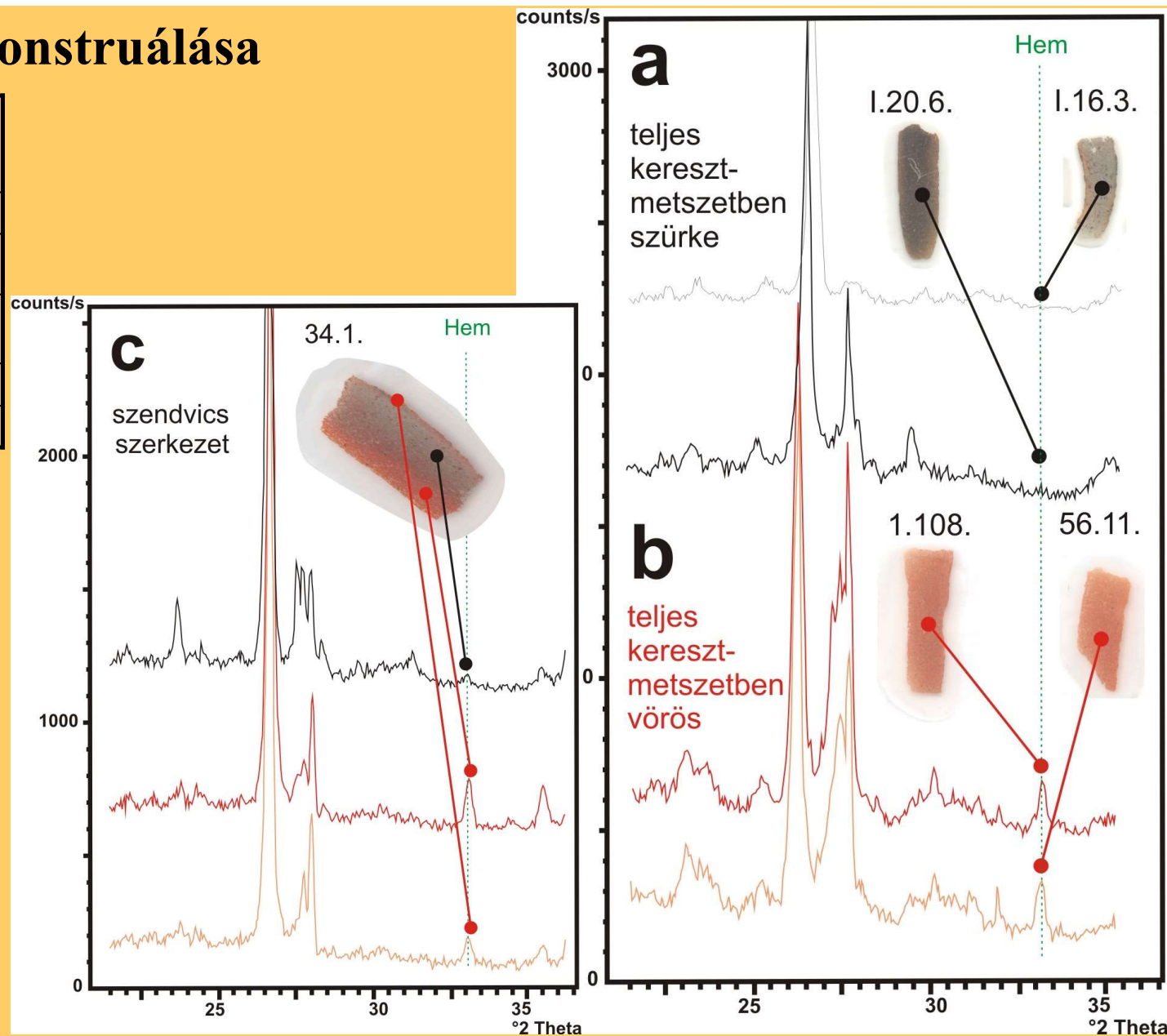
- V-agyagok (karbonát tartalmú): jelentős fázisátalakulások a filloszilikátok eltűnésén kívül – pl. Ca-szilikát, Ca-Al-szilikát. Az üvegesedés alacsonyabb T-n kezdődik, de magasabb T-n is visszafogottabb, mint a mészmentes agyagoknál

# Égetési légkör rekonstrukciója

Kerámia színe	Felfűtés atmoszférája	Hűlés atmoszférája	Szerves anyag tartalom
Szegély: <b>vörös-bézs</b>	reduktív	<b>oxidatív</b>	nincs/kevés
Mag: <b>fekete</b>	<b>oxidatív</b>	<b>oxidatív</b>	sok
<b>Szürke-fekete</b>	reduktív	reduktív	nincs/kevés
<b>Vörös-bézs</b>	<b>oxidatív</b>	<b>oxidatív</b>	nincs/eltérve
	reduktív	<b>oxidatív</b>	nincs

Picon 1973, Nodari et al. 2004

Elsősorban a vas-oxid-hidroxid ásványok  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  állapota alapján (Mössbauer spektroszkópia)



# Az XRD módszer szerepe a kerámia archeometriában

- (1) Finomszemcsés (akár  $<2 \mu\text{m}$ ), kristályos anyagok minőségi és mennyiségi meghatározása, azonban „bulk” formában: elsődleges és másodlagos fázisok, főként **agyagásványok, nagy hőmérsékletű fázisátalakulási termékek** (pl. mullit, gehlenit, diopszid, stb.) **karbonátok**
- (2) Agyag- és agyagásvány típusok meghatározása
- (3) Égetési körülmények – hőmérséklet és légkör - meghatározása