

# A röntgen pordiffrakciós vizsgálatok szerepe a régészeti kerámiák archeometriai vizsgálatában

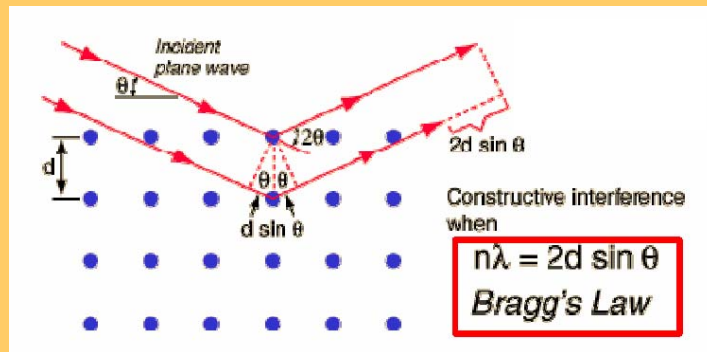
Szilágyi Veronika  
geológus

EK Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium

szilagyi.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.

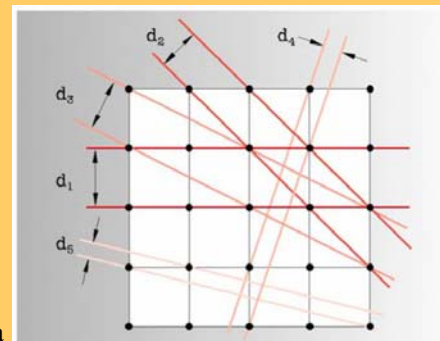


### Bragg-egyenlet

$\lambda$  = rtg. sugárzás hullámhossza

$d$  = rácscsok közötti távolság

$\theta$  = diffrakciós szög



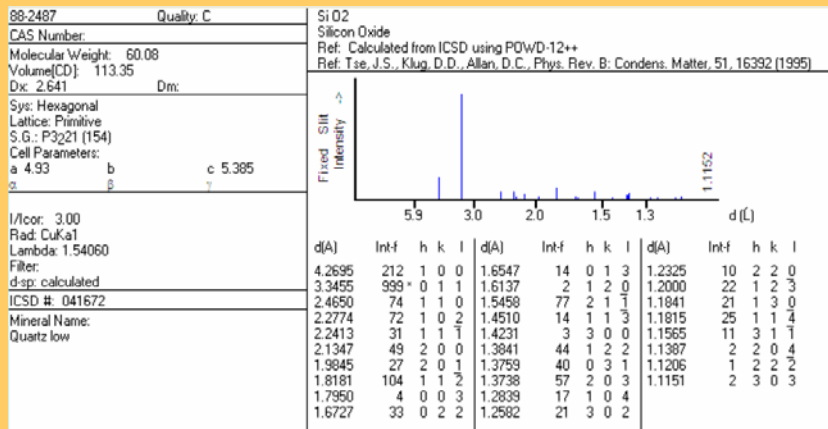
fontos a geometria

## A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer

### Minőségi (kvalitatív) analízis:

Minden kristályos anyag vizsgálható.  
Adatbázisok segítségével azonosítható.

Amorf fázis jelenléte is kimutatható.



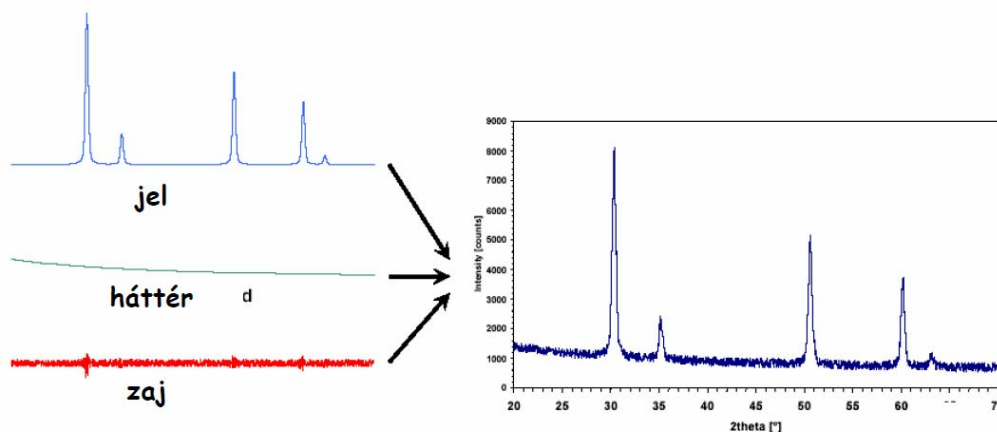
### Korlátok:

Reprezentatív minta igénye, roncsolásos mintavétel  
Kimutatási érzékenység (pl. izomorf sorok), átlapoló reflexiók  
Nem „in situ” minták (bulk információ)

## A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer

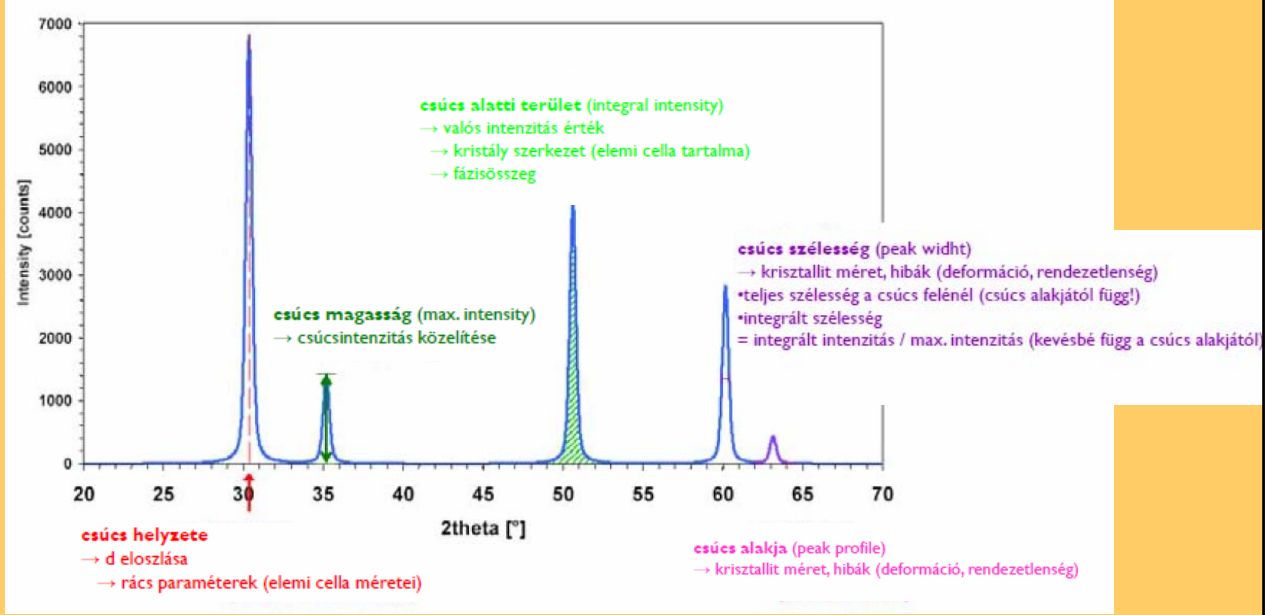
### Minőségi (kvalitatív) és mennyiségi (kvantitatív) analízis

Amiből a diffraktogram épül:



## A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer

Minőségi (kvalitatív) és mennyiségi (kvantitatív) analízis



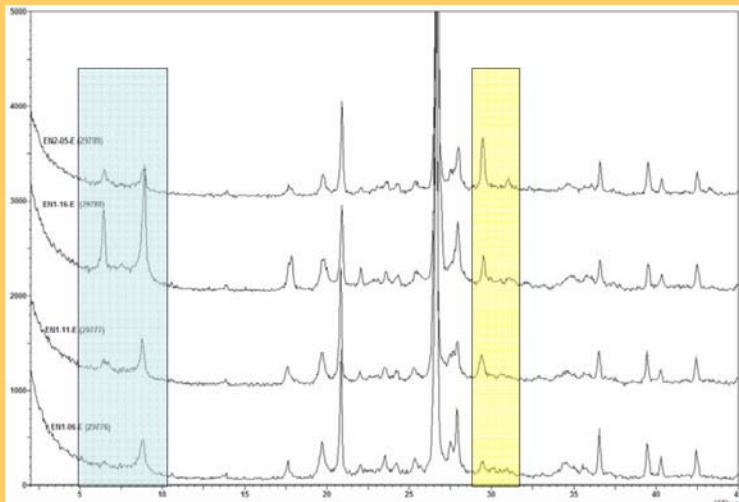
## A röntgen pordiffrakciós (XRD) módszer vs. kerámia

Minőségi (kvalitatív) analízis

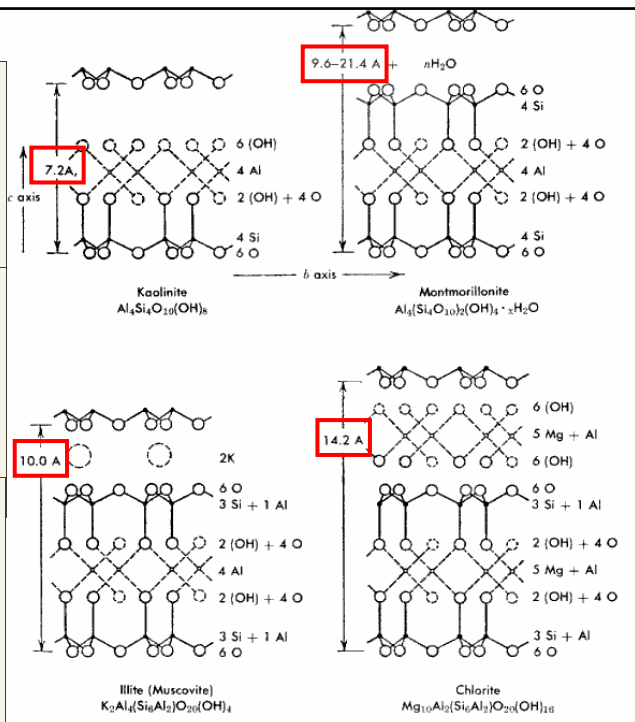
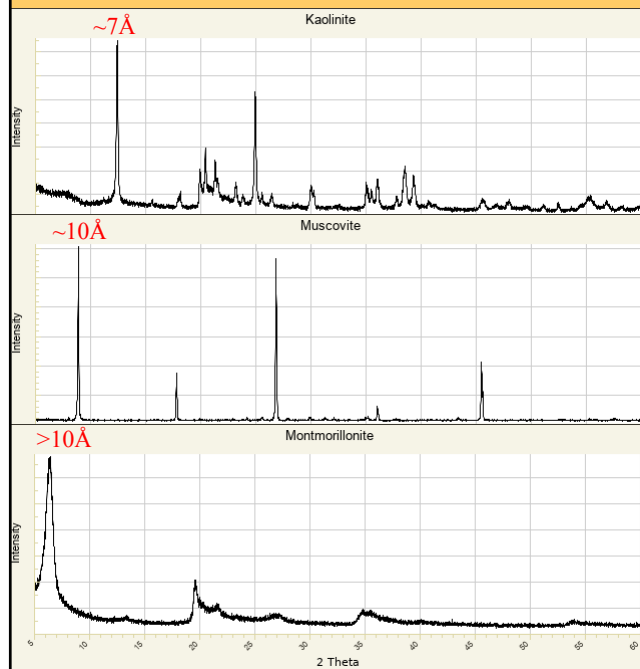
(1) Kiinduló kristályos nyersanyagok összetétele: **agyagásványok**, nem plasztikus elegyrészek > keverék!

(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



## Kiégetés 1. - Tényezők

**Kiégetés időtartama** – 3 periódus

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

• **Kiégetés hőmérséklete**

- 600-800 °C – 1200 °C (tűzálló agyag) - 1400 °C (porcelán)
- Egy kemencén belül akár 150°C különbség is lehet

• **Hőntartás** – hőmérséklet és idő

- Pl: 900°C, 1óra ~ 950°C, néhány perc

• **Az atmoszféra típusa** a kiégetés, hőntartás és hűlés során

• **Oxidatív** ↔ **reduktív**

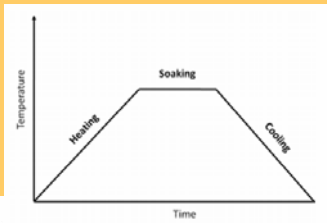
- Szín: **vörös-bézs** ↔ **fekete/szürke**
- változó: szendvicsszerkezet

• Befolyásolja: keménységet, zsugorodást, porozitást

• A reakciók oxidatív körülmények között kisebb T-n végbemennek, mint redukzív körülmények között

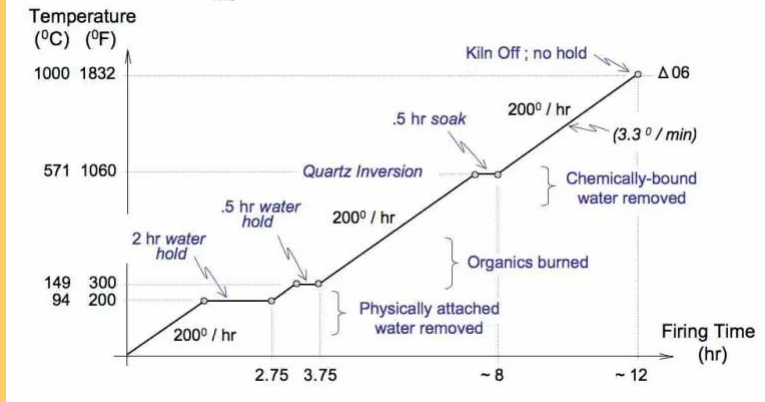


## Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok



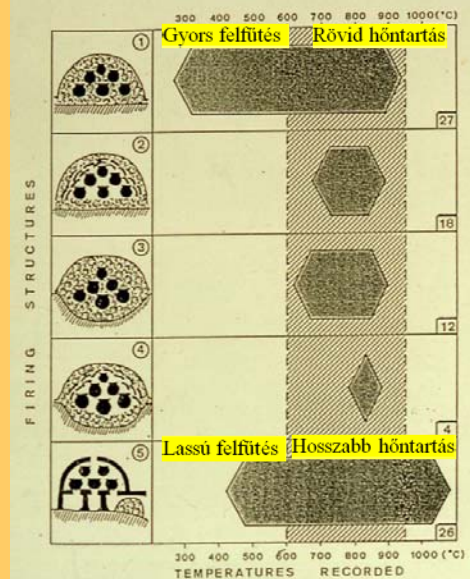
Kiégetés időtartama – 3 periódus

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



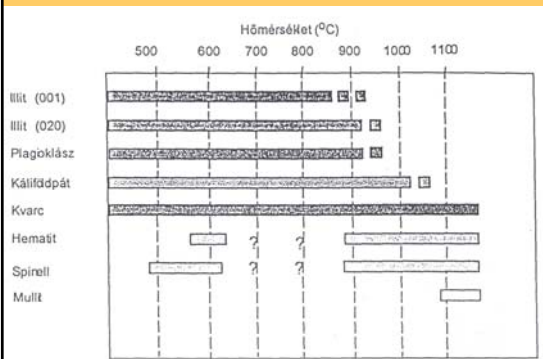
<https://cawstudiopotters.wordpress.com/exp/kilns-firing/>

Gosselain & Livingstone Smith, 1995



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

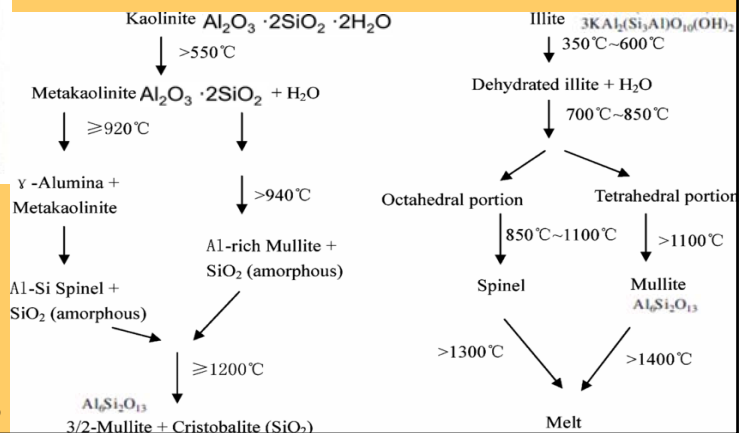
Mészmentes agyag



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
Niacrite	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

≥600°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

Lempert et al. 2018

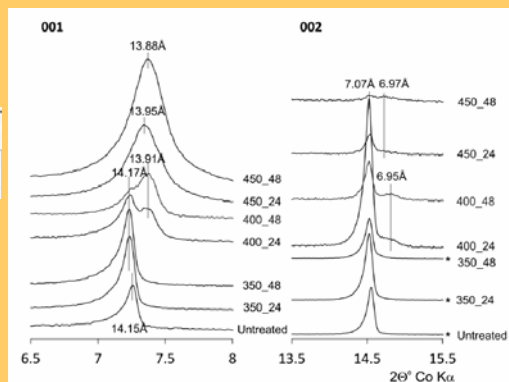
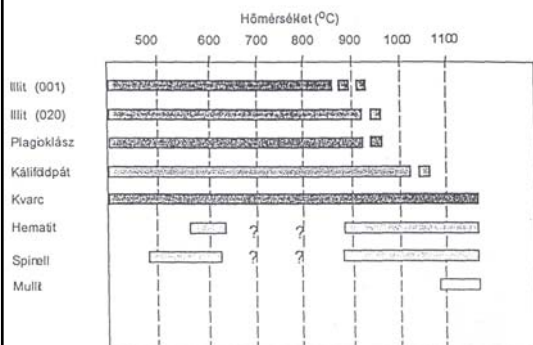


FIGURE 7. 001 and 002 reflections of XRD patterns for Mg-chamosite (MtBl) analyzed ex-situ before and after selected isothermal heating experiments. (\*) Peak intensities are out of scale.

## 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

Cultrone et al. 2001

### 1000-1100°C

- filloszilikátok teljesen eltűnnek → szanidin + mullit  

$$3\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{mullite}$$

$$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{melt} \quad (11)$$

DE folyamat függ a kristály méretétől:

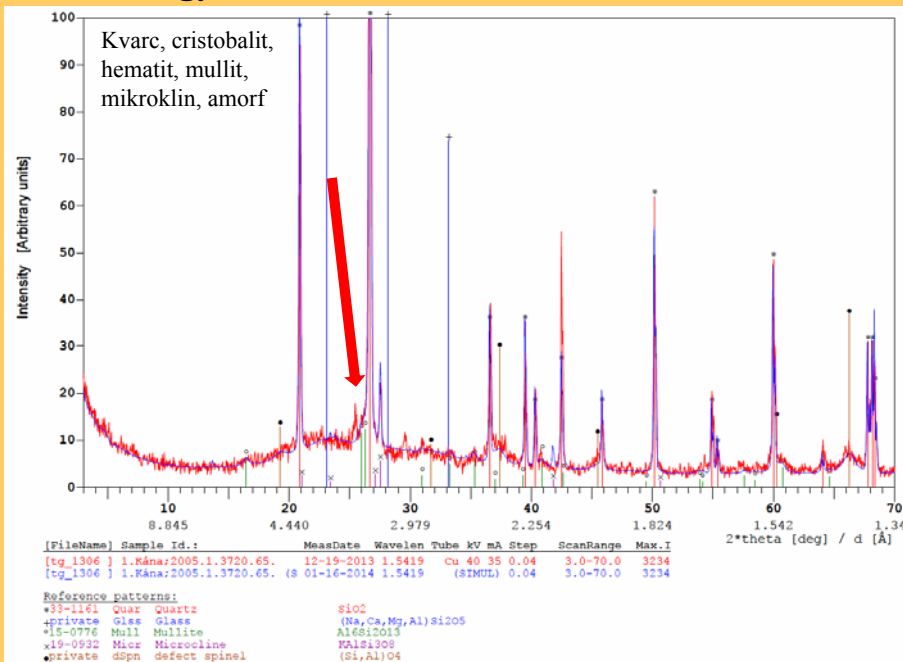
- kis méretű reagál vízzel = olvadék
- nagyobb méret = korlátozottan olvad meg

- 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]

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

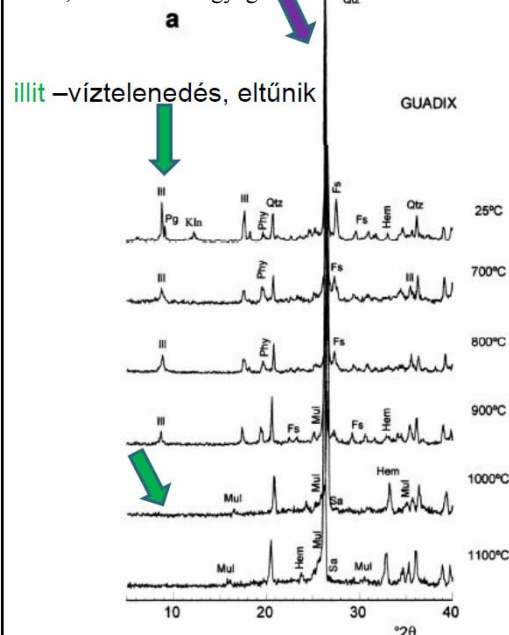
Mészmentes agyag

Neoform fázis: MULLIT

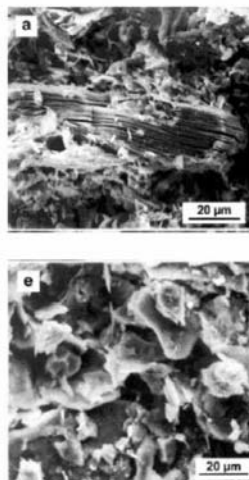


## Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

Illites, mészmentes agyag:



Mészmentes agyag



- 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)

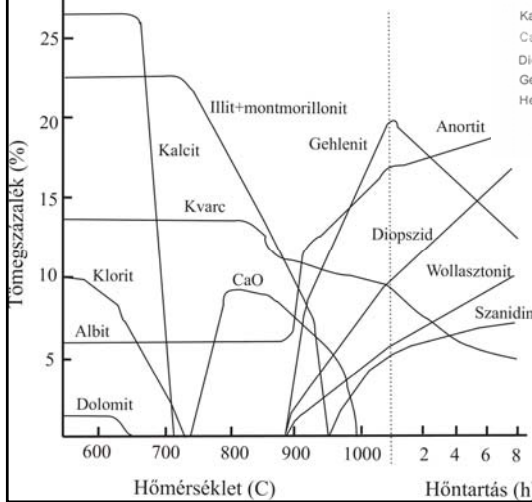
Cultrone et al. 2001

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

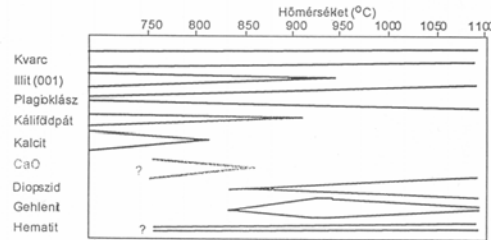
## Meszes agyag

Peters & Iberg 1978

(felfűtési sebesség: 1°C/perc, hőtartás 1050°C-on)

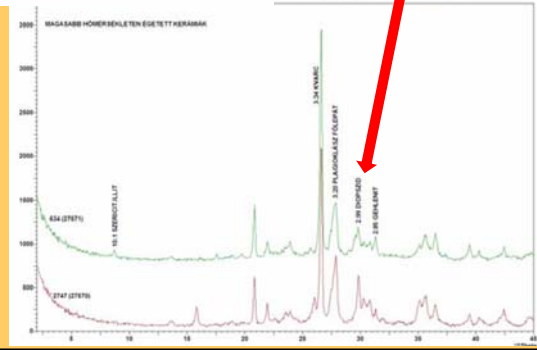


Maggetti, 1982

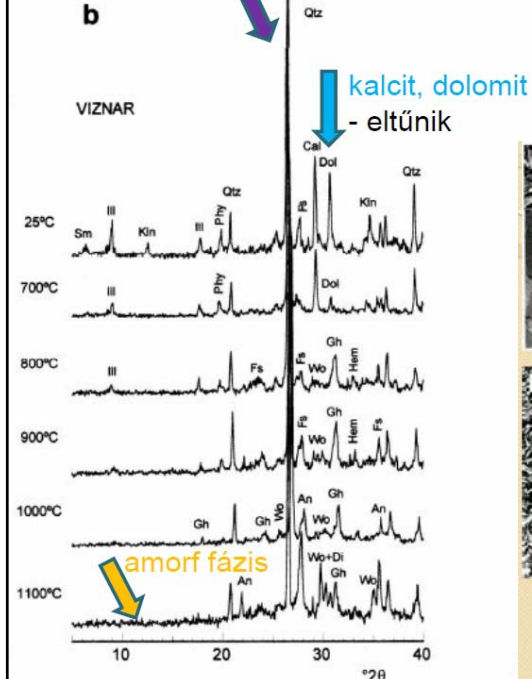


Neoform fázisok:  
GEHLENIT, DIOPSZID

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

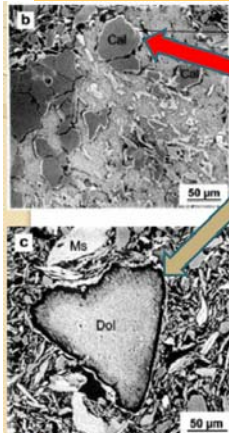


Illites, meszes agyag:

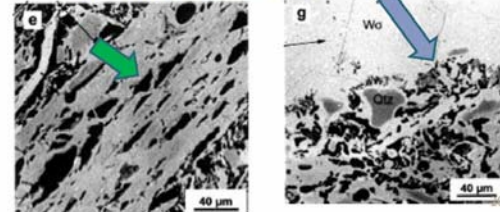


# Égetési hőmérséklet becslése – nagy T-n keletkező, neoform fázisok

## 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”

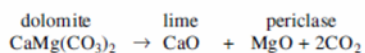


Cultrone et al. 2001

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

**~700°C**

- dolomit bomlása (XRD, XRF)



**≥800°C**

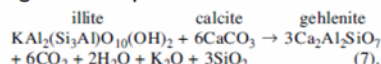
- kalcit szétbomlása zsugorodást okoz. Égetett mész nem stabil:



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



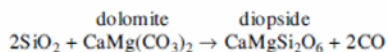
- gehlenit képződése szemcsehatárokon (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>)



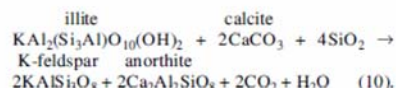
- a jelentős szöveti és ásványtani változások összefüggésben vannak a karbonát tartalommal: olvadás ~ 800°C, ekkor karbonát még van, de > 1000°C korlátozza az üvegesedés mértékét

**900°C**

- dolomit – kvarc határfelületen = diopszid



- Kalcit – illit (+kvarc) határán = anortit

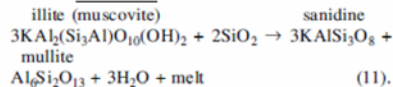


*Cultrone et al. 2001*

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

**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]

- 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

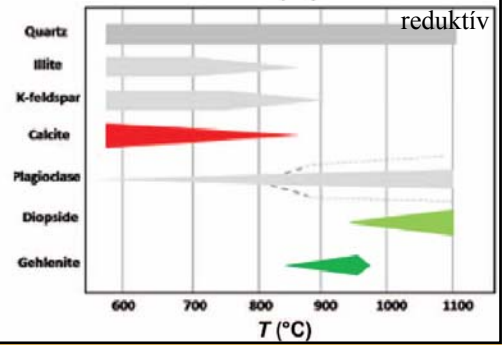
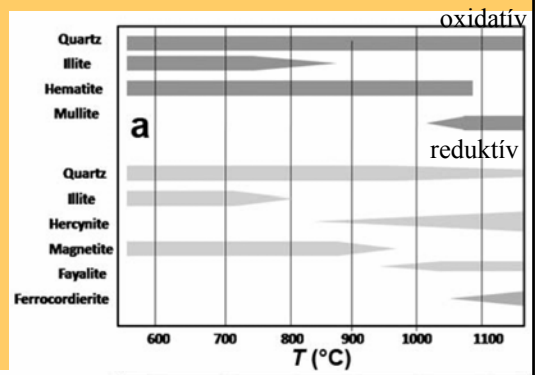
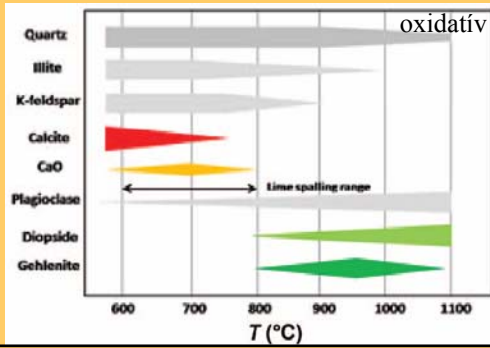
*Cultrone et al. 2001*

## Égetési légkör rekonstruálása

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

Heimann et al. 1980,  
Leitsch & Noll 1983,  
Heimann & Maggetti 2019

Picon 1973, Nodari et al. 2004



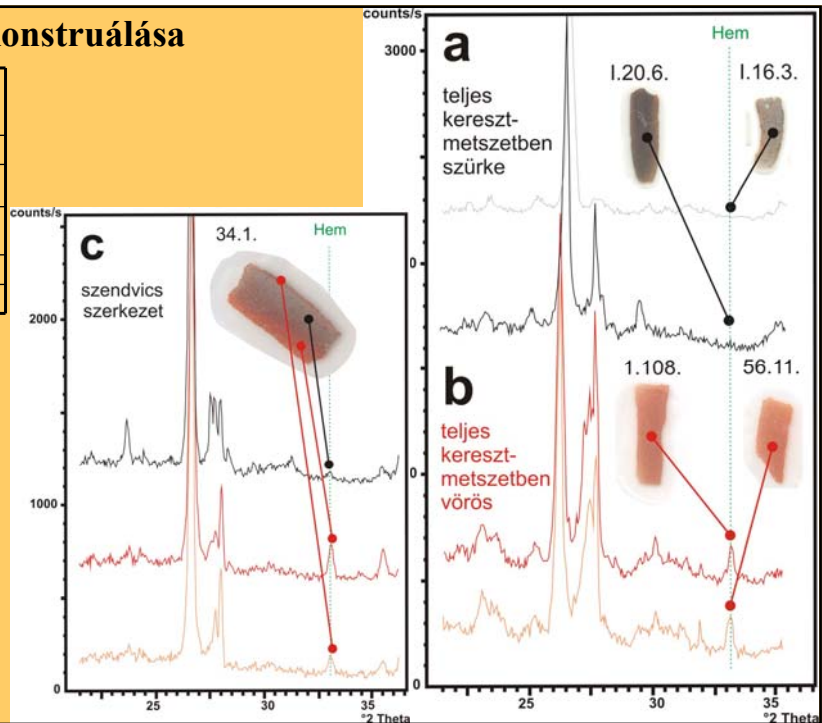
Maggetti 1982,  
Leitsch & Noll 1983,  
Heimann & Maggetti 2019

## Égetési légkör rekonstruálása

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

### Ajánlott irodalom:

- Brindley, G.W., Brown, G. (1980): X-Ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. In: Brindley, G.W. and Brown, G., Eds., *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, 305-356.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M.J. (2001): Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *Eur J Min*, 13, 621-634.
- Gosselain, O.P., Livingstone Smith, A. (1995): The Ceramics and Society Project: an ethnographic and experimental approach to technological choices. *KVHAA Konferenser* 34, Stockholm, 147-160.
- Heimann, R.B., Maggetti, M. (2019): The struggle between thermodynamics and kinetics: Phase evolution of ancient and historical ceramics. In: *EMU Notes in Mineralogy*, 20, Chapter 6, 233-281.
- Heimann, R.B., Maggetti, M., Einfalt, H.C. (1980): Zum Verhalten des Eisens beim Brennen eines kalkhaltigen illitischen Tons unter reduzierenden Bedingungen. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 57, 145152.
- Lee, S., Kim, Y. J., Moon, H. (1999): Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841–2848.
- Lempart, M., Derkowski, A., Luberd-Durnaś, K., Skiba, M., Błachowski, A. (2018): Dehydration and dehydroxylation as drivers of the thermal decomposition of Fe-chlorites. *American Mineralogist*, 103, 1837-1850.
- Letsch, J., Noll, W. (1983) Phase formation in several ceramic subsystems at 600°C–1000°C as a function of oxygen fugacity. *Ceramic Forum International/Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 60, 259-267.
- Maggetti, M. (1982): Phase analysis and its significance for technology and origin. In: *Archaeological Ceramics* (J.S. Olin and A.D. Franklin, editors). Smithsonian Institution, Washington, D.C. Pp. 121-133.
- Nodari, L., Maritan, L., Mazzoli, C., Russo, U. (2004): Sandwich structures in the Etruscan-Padan type pottery. *Applied Clay Science*, 27, 1, 119-128.
- Peters, T., Iberg, R. (1978): Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Ceramic Bulletin*, 57, 503–509.
- Picon, M. (1973): Introduction à l'étude technique des céramiques sigillées de Lezoux. Université de Dijon, Centre de recherches sur les techniques gallo-romaines, Dijon.