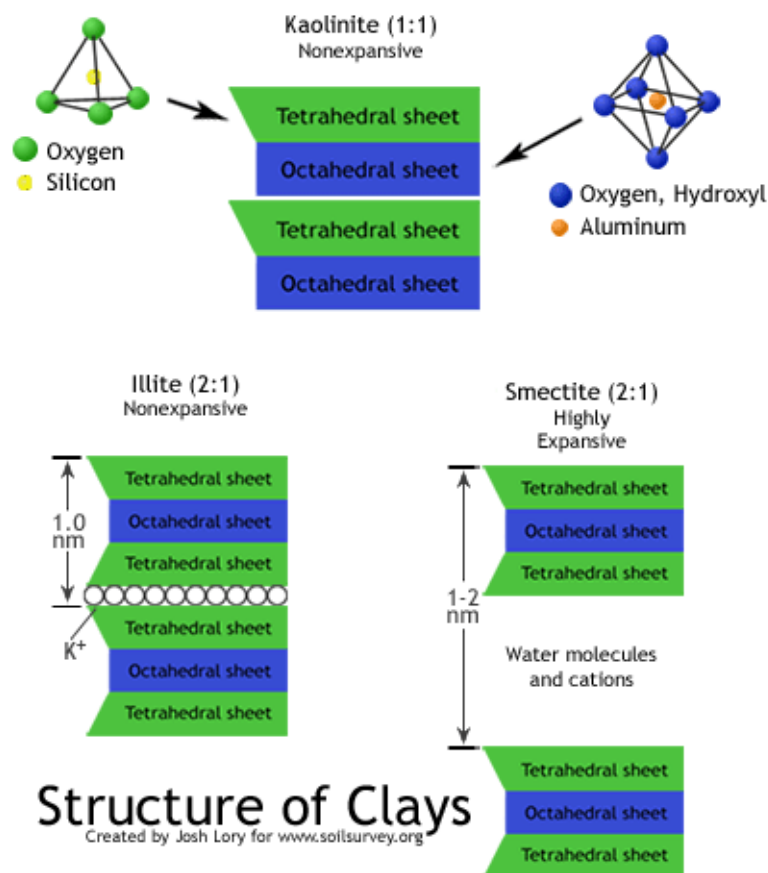


# Kerámiák kiegészi hőmérséklete meghatározásának ásványtani alapjai

## 1. Az agyagásványok

Az agyagok, agyagkőzetek másodlagos, kémiai mállással keletkezett képződmények. Fontos elegyrészeik az agyagásványok. A szemcseméret általában mikron nagyságrendű, az egyes kristályok lemezes, pikkelyes formák. Ezek kevés kivétellel rétegszilikátok tetraédes-oktaédes koordinációjú hálózataiból épülnek egybe. Vegyileg Al- és Mg-hidroszilikátok. A rácsban a Si:Al és az Al:Mg aránya, illetve ezek helyettesítése szintén változik. Jellemző a rétegek közötti vízbehelyezkedés és a dehidráció, a kationmegkötő-, illetve -cserélőképesség, mely az interlamináris fémion minőségének és a tört- (maradék) valenciáknak a függvénye (Koch-Sztókay – 1968). Az agyagásványok szerkezetük alapján három fő csoportba sorolhatók, a kaolinit-, illit- és a szmektit-csoportba (ld. 1. ábra).



1. ábra: A kaolinit-, illit- és a szmektit-csoport szerkezete

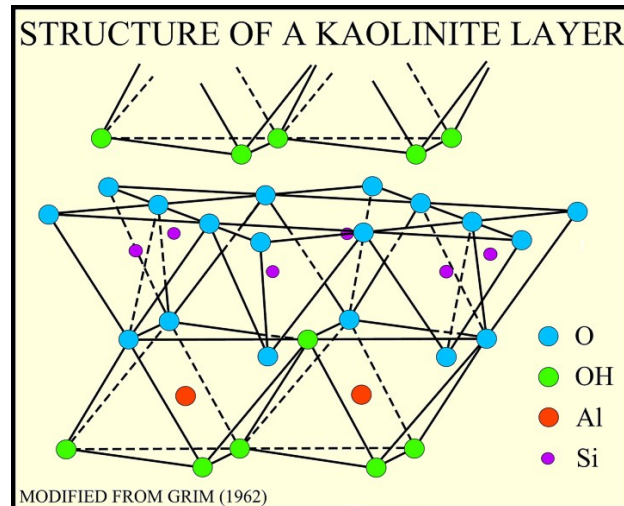
### 1.1. Kaolinit-csoport

A kaolinit-csoportot olyan rétegszilikátok alkotják, melyekben a tetraédes [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]-kötélékhez hidrargillit, Al(OH)<sub>3</sub> réteg csatlakozik, így a kiegyenlített összletben két réteg, egy tetraédes és egy oktaédes hálózat kapcsolódik össze. A szerkezet a leírt kettős kötélékű rétegekből épül fel, amit általában kaolinitrétegnek is szokás nevezni, benne Al-iononként 2 OH szerepel, vagyis a képlet leegyszerűsítve így írható fel: Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, a gyakorlatban sokszor használt oxidos alakja pedig Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. A kaolinitréteg, miként a formulából

adódik, elektromosan kiegyenlített. Az egymásra következő rétegek csatlakozása túlnyomóan hidrogénkötéssel valósul meg. A csoport legfontosabb tagja a kaolinit, amelynek rétegszerkezete a 2. ábrán látható (Koch-Sztókay – 1968).

A kaolinit nem abszorbeál vizet, ezért nem duzzadóképes

(<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/weathering&clayminerals.htm>).

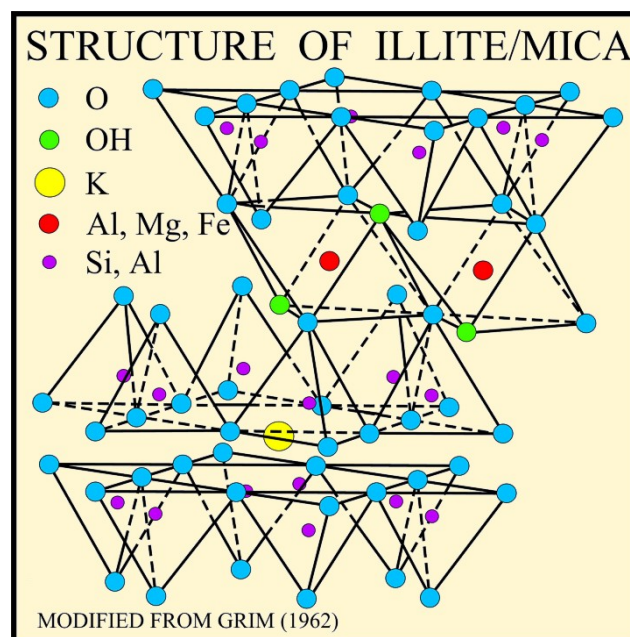


2. ábra: A kaolinit rétegszerkezete (L.J. Poppe et al. – 2001)

## 1.2. Illit-csoport

Az illit-csoport legfontosabb tagja az illit. Az illit szerkezete (ld. 3. ábra) a muszkovitéhoz hasonló. A különbség csak a kevesebb rétegek közötti (alkáli-) kation tartalmában (így gyengébb a rétegek összetartása, s kisebb a szabályosság is a rétegsorakozásban) és a több, részben adszorbeált víztartalomban van (Koch-Sztókay – 1968). Az illit sem duzzadóképes

(<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/weathering&clayminerals.htm>)

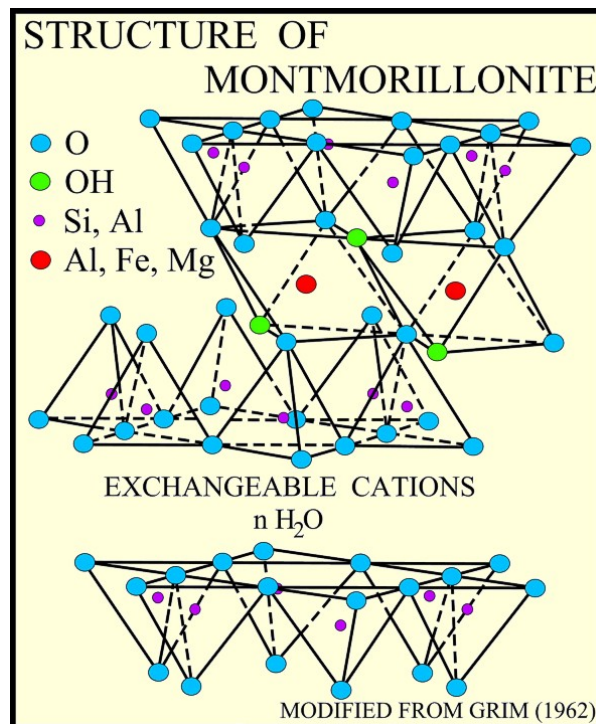


3. ábra: Az illit rétegszerkezete (L.J. Poppe et al. – 2001)

### 1.3. Szmektit-csoport

A szmektit csoport legfontosabb tagja a montmorillonit. Ez 3-as rétegösszetű, pirofillit alapszerkezetű. A pirofillit szerkezetétől annyiban tér el a montmorillonité, hogy az Al és a Si ionok más ionokkal való helyettesítődése folytán az eredetileg elektromosan teljesen semleges szerkezet egyensúlya felborul, benne negatív töltésfelesleg támad, aminek kiegyenlítése a rétegkomplexumok közötti térbe illeszkedő kationok által történik (ld. 4. ábra). E kationok, rendszerint Na és Ca, lazán kötött helyzetük folytán mint kicserélhető ionok szerepelnek. Ugyancsak a rétegek közötti térbe jelentős mennyiségű vízmolekula is behelyezkedhet. A vízmolekula-rétegek száma nagymértékben függ az interlamináris kationok természetétől. (Koch-Sztókay: Ásványtan). A beépülő vízmolekula rétegeknek köszönhető a montmorillonit nagy duzzadóképesége

(<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens2111/weathering&clayminerals.htm>)



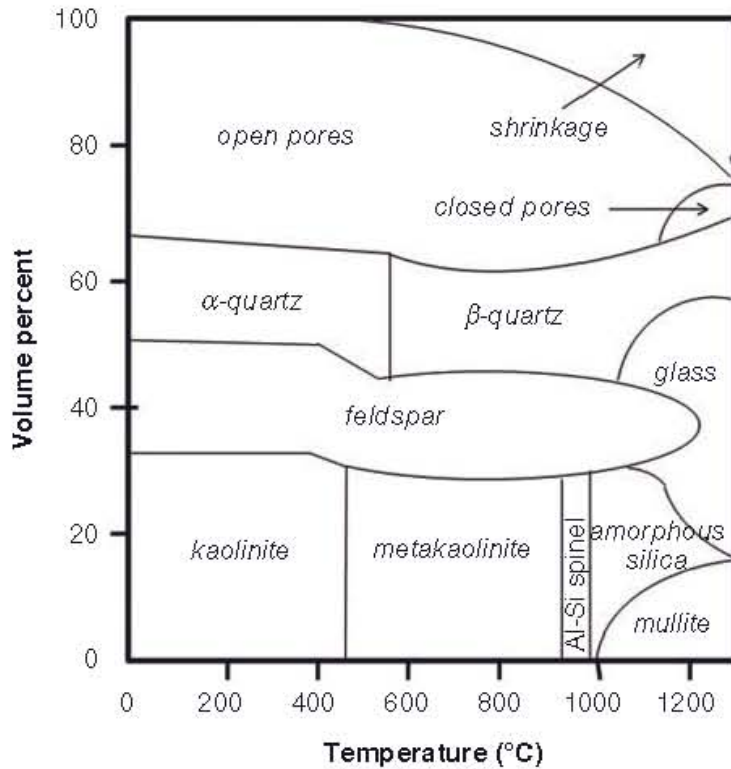
4. ábra: A montmorillonit rétegszerkezete (L.J. Poppe et al. – 2001)

## 2. Az agyagásványok kiégése során végbemenő ásványtani változások

A kiégetett agyag különböző kristályos és kvázi kristályos, vagy rövidtávú rendezettséggel jellemezhető amorf fázisokból áll. Ezek minőségét és mennyiségét befolyásolja:

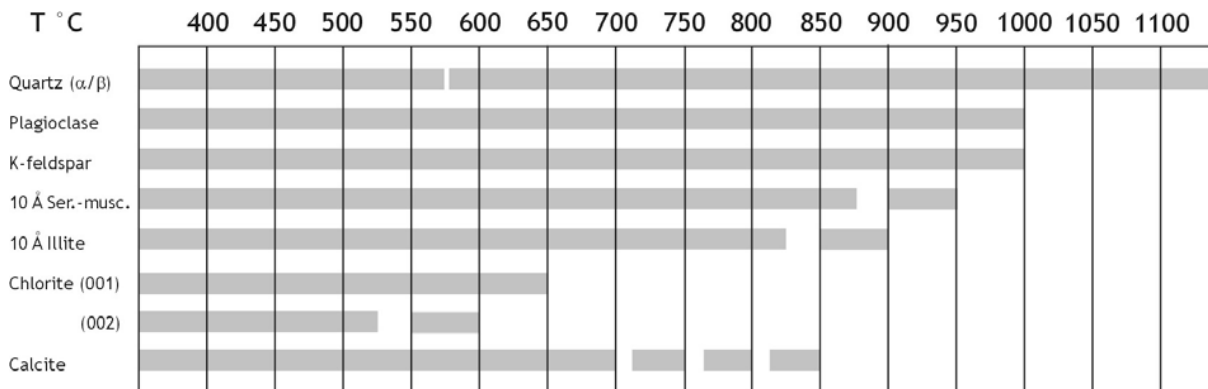
- elsősorban a nyersanyag ásványi összetétele,
- az égetési hőmérséklet,
- az égetési időtartam,
- a kemence atmoszférája (oxidáló, vagy redukáló)

Az ásványtani folyamatok, amelyek az agyag kiégetése során végbemennek nagyon összetettek. Az 5. ábrán a kaolin, kvarc, földpát és pórusok keverékéből álló agyag hőmérsékletfüggő fázisátalakulásainak egyszerűsített modellje látható.



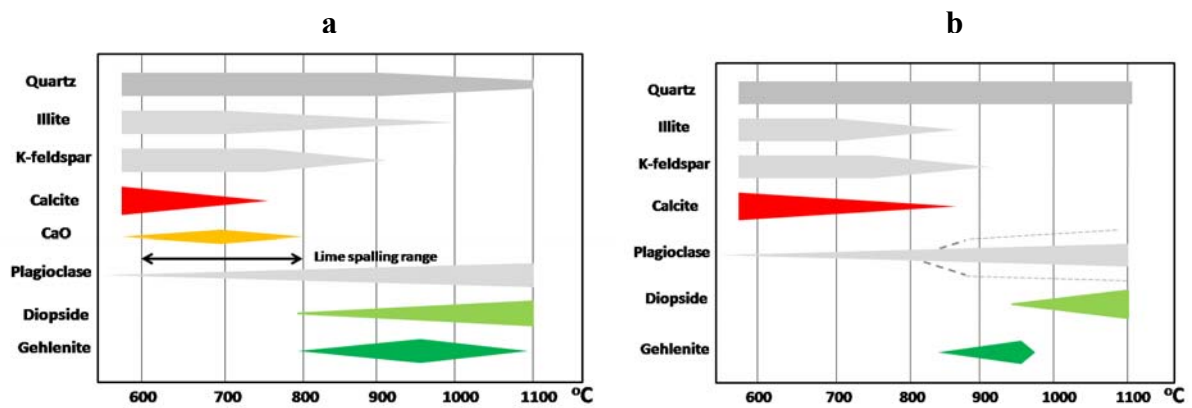
5. ábra: kaolin, kvarc, földpát és pórusrak keverékéből álló kerámia fázisösszetétele a hőmérséklet függvényében

Kerámiák néhány jellemző ásványos fázisának termikus stabilitási tartományait mutatja be a 6. ábra.



6. ábra: Kerámiák néhány jellemző ásványos fázisának termikus stabilitási tartománya (Nemecz, 1973; Brindley & Brown, 1980; Rye 1981; Maggetti, 1982, 1994 and Cultrone et al., 2001).

Az égetési környezet atmoszférája – oxidatív, redukív – a fázisátalakulások hőmérsékletét alapvetően befolyásolja. A 7a és 7b. ábra szemléletesen mutatja az égetési hőmérséklet – az ezzel együtt kialakuló fázisátalakulások – különbségeket oxidatív és redukív körülmények között.

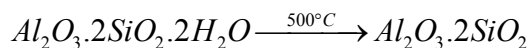


7. ábra: Márgás (illites) agyagból égetés során keletkező fázisok. a.) oxidáló atmoszféra. (Magetti, Noll, Heimann 1976, 1984) b.) redukáló atmoszféra. (Noll, Letsch 1979)

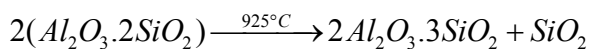
## 2.1. A kaolinit kiégetése során végbemenő ásványtani változások

A kaolinit kiégetéskor 400-600°C között dehidrálódik, metakaolinná alakul, majd további hevítésre szilárd fázisú reakció megy végbe a következő séma szerint:

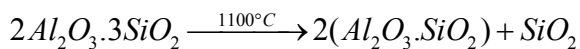
- A kaolinit 500°C-on metakaolinná alakul:



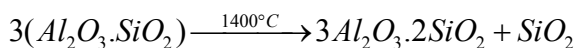
- A metakaolinit 925°C-on szilíciumspinellre és SiO<sub>2</sub>-re bomlik:



- A szilíciumspinell 1100°C-on 1:1 arányú mullitra és krisztoballitra bomlik:

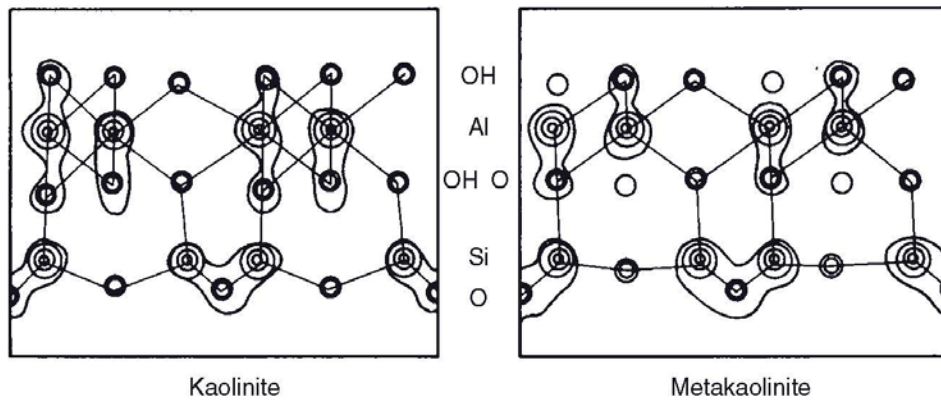


- A mullit 1400°C-on 3:2 arányú mullittá és krisztoballittá alakul:



A kiégetett végtermékben tehát egyensúlyi fázisként az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> 3:2 arányú kristálysöveték képződik, azaz mullitosodás történik és krisztoballit keletkezik (Koch-Sztókay – 1968).

A kaolinit átalakulási mechanizmusainak vizsgálata kimutatta, hogy a metakaolinit fázisban, amely 480 és 950°C között stabil, a tetraéderez Si-O rétegek tágulnak, de megőrzik a szerkezeti integritásukat, míg az oktaéderez Al-O rétegekben OH ion veszteség mutatkozik (ld. 8. ábra) (R.B. Heimann – 2010).

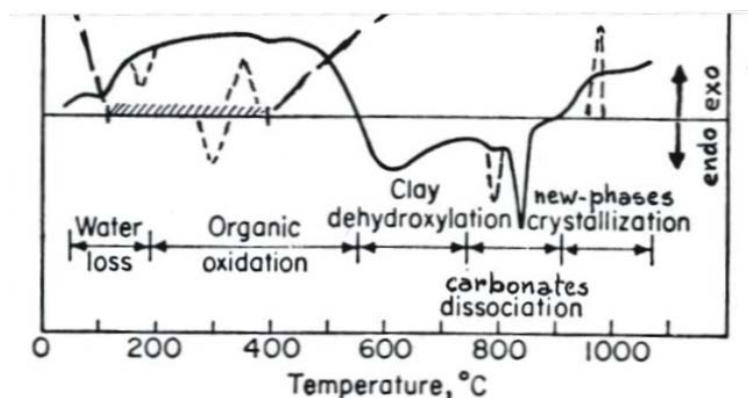


8. ábra: Az elektron sűrűség megoszlásában történő változás a kaolinit tökéletlen metakaolinná való dehidroxilációja során (R.B. Heimann – 2010).

## 2.2. Az illites agyagok kiégése során végbemenő ásványtani változások

A legtöbb kerámia termék, pl. téglák, csövek, edények, stb. olyan agyagból készülnek, amelynek a fő ásványos alkotója az illit. Kis mennyiségben kaolinit, montmorillonit és chlorit is előfordul bennük, de ezek hatása elhanyagolható a kiégetett termékek tulajdonságai szempontjából. A földpátok és a kalcit jelenléte folyósítószerként (üvegeképzőként) szolgál és jelentős mértékben csökkentik a szinterelési hőmérsékletet. Ezért nem meglepő, hogy az ősi keramikusok túlnyomórészt meszes illites agyagot használtak, hogy a jóval 1100°C alatti égetési hőmérséklet mellett is tömör, így vízhatlan terméket kapjanak. A korintoszi és attikai, illetve a legtöbb római és középkori kerámia meszes illites agyagból készült. Viszont az ilyen agyagok meglehetősen szűk lágyulási tartománnyal rendelkeznek, így nagyon oda kellett figyelni, nehogy túlégessék őket, nehogy nemkívánatos, nagymértékű megolvadás történjen az agyagban. Ilyen hibának egyértelmű bizonyítékként számos ősi keramikakészítő műhely régészeti feltárása során deformált, duzzadt, torzult selejt került napvilágra (R.B. Heimann – 2010).

A 9. ábrán a márgás (illites) agyagok endoterm és exoterm átalakulásának szakaszait követhetjük nyomon a hőmérséklet függvényében.



9. ábra: Márgás agyagok endoterm és exoterm átalakulásának szakaszai

I. szakasz: 100-110°C – az adszorpció, azaz fizikailag kötött víz eltávolítása

II. szakasz: 100-400°C – a nyersanyagban esetenként jelenlevő hidroxidok bomlása, vizük eltávolítása, illetve a szmekttitek (leggyakoribb a montmorillonit) rétegeközi vizének eltávolítása, szerves anyag krakkolódása. A szmekttitek szerkezeti átalakulása röntgendiffrakcióval nyomunkövethető: a 14-15Å-ös (001) bázisreflexió kollapszust szenved, 10 Å-re csökken.

III. szakasz: 500-650°C – agyagásványok szerkezeti vizének elvesztése, agyagásvány struktúrák szétesése, dolomit csaknem teljes elbomlása, kalcit bomlásának kezdete.

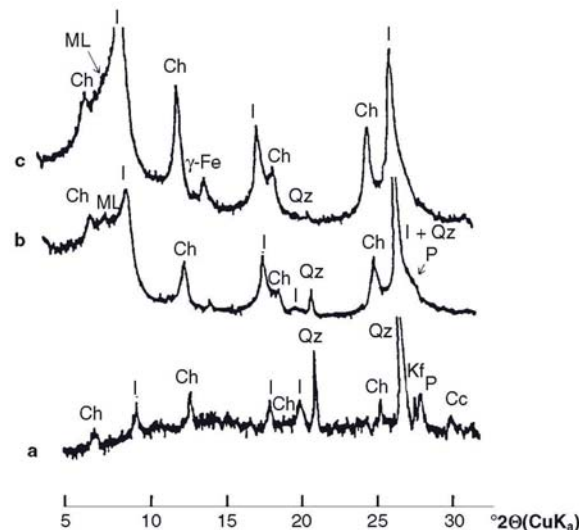
Ennek a szakasznak a röntgen diffrakciós képe ugyancsak jellegzetes. Kloritos agyag esetében 650 °C-ig a klorit 7Å-ös (002) reflexiója lecsökken, illetve eltűnik, míg a 14 Å-ös (001) bázisreflexió intenzitása megnövekszik. A folyamat diagnosztikáját befolyásolhatja a rehidrált szmektit fázis megjelenése! A kaolinit (001) bázisreflexiója 550-600°C körüli hőmérsékleten - a b-tengely szerinti rendezetlenség mértékének függvényében-ugyancsak eltűnik

IV. szakasz: 700-900°C – karbonátok teljes elbomlása, fázisátalakulások, új szilikát fázisok kikristályosodása, oxidok-, spinellek képződése, megkezdődik a gehlenit, diopszid, wollasztonit fázisok kialakulása. A keletkezett oxidok diagnosztikai jelentőségük az oxidatív-reduktív környezet meghatározásában, így a hőmérsékletbecslés pontosításában.

Bonyolítja a fent vázlatosan bemutatott folyamatot a karbonátok mennyisége és szemcsemérete. Ugyanis 600°C-ig a dolomit rendszerint elbomlik, részben a kalcit is, de ha sok karbonát van jelen a rendszerben, az átalakulási hőmérsékleteket leszállítja! Gyors felfűtés esetében pedig bezáródó szemcsék alakulhatnak ki, amelyek megmaradnak, ha nem kellő idejű a hőtartás, azaz nem alakul ki diffúzió kontrollált átalakulás. Így lehetséges, hogy kalcit és gehlenit együtt is kimutathatók, pedig a kalcit bomlásának be kellene fejeződnie (850-900°C), amikor a gehlenit képződés elkezdődik. Ugyanez igaz a diopszid, wollasztonit képződésére is. Ebből következik, hogy kicsit más arányok alakulnak ki a peremen, mint a kerámia testben, az oxidációs, illetve redukciós zónában. A redukciós zóna kialakulása szinte mindig gyors felfűtést és nem túl hosszú égetési időt jelent. Változhat a fázisösszetétel a használat során, mert az utólagos hőkezelés további fázisátalakulásokat eredményezhet, hasonló a hosszabb idejű hőtartáshoz. Ezért csak hőmérsékleti tarományokat lehet megadni.

V. szakasz: 900 °C fölött részleges olvadás (üveges fázis megjelenése) – nagy alkália tartalom esetén már 1000 °C-nál kisebb hőmérsékletnél is – krisztobalit, mullit képződése megkezdődik (Tóth Mária – kézirat)

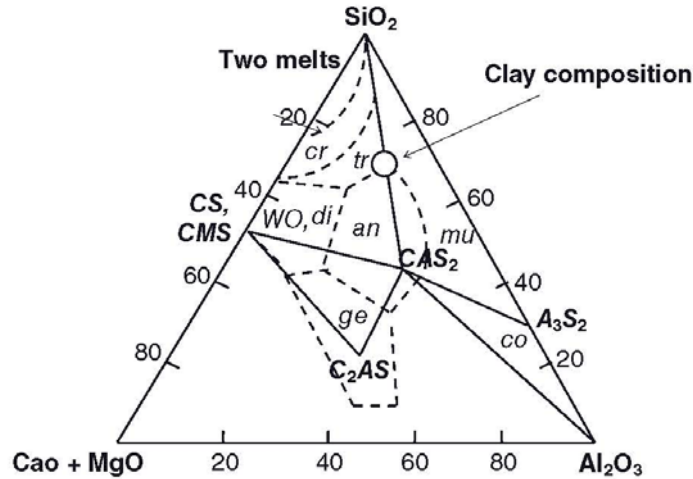
A 10. ábra egy Otterbach (Németország) közeléből származó tipikus meszes illites agyag röntgen csúcsait mutatja, ilyen agyagokat a rómaiak is használtak az 1-3 században (R.B. Heimann – 2010).



**10. ábra:** Az otterbachi meszes illites agyag röntgendiffraktogramja. A-vonal: a bányászott agyag. B-vonal: durva iszap frakció (62 $\mu\text{m}$ -2 $\mu\text{m}$ ). C-vonal: agyag frakció (<2 $\mu\text{m}$ ). Cc=kalcit, Ch=chlorit, I=illit, Kf=K-földpát, ML=kevert rétegű ásvány, P=plagioklász, Qz=kvarc,  $\gamma$ -Fe=lepidokrokít

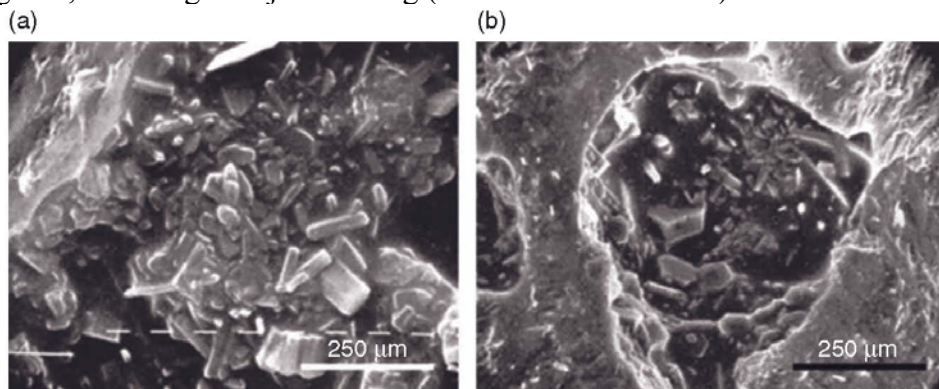
A durvaszemcsés, nem agyagásványok, mint a kvarc, K-földpát, plagioklász és kalcit is megjelennek a bányászott agyagban (10. ábra c-vonala). A durva iszapban (62 $\mu\text{m}$ -2 $\mu\text{m}$ , b-vonal) és agyag frakciókban (<2 $\mu\text{m}$ , a-vonal) az agyagásványok találhatóak, pl. illit, chlorit és

kevert rétegű ásványok (mixed layer, ML). *{Arról lehet szó, hogy a bányászott agyagot frakcionálás előtt (c) és után vetették alá röntgendiffrakciós vizsgálatnak. Az így kapott két különböző frakció röntgendiffraktogramját külön is bemutatja a 10. ábra (b és a)}*. A legfinomabb frakció lepidokrokritot is tartalmaz ( $\gamma$ -FeOOH). Ez adja az oxidáló égetés során az illit is a chlorit vastartalmával együtt a Terra sigillata kerámia árulkodó vörös színét. A 10. ábrán bemutatott agyag kémiai összetétele: 61.7wt%SiO<sub>2</sub>, 19.3 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8 wt% TiO<sub>2</sub>, 5.5 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.0 wt% CaO, 2.7 wt% MgO, 0.8 wt% Na<sub>2</sub>O, 3.5 wt% K<sub>2</sub>O, és 0.2 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, továbbá 514ppm Ba, 134ppm Cr, és 197ppm Rb. Ezt az összetételt SiO<sub>2</sub>-re, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ra és CaO+MgO-ra normálva az 11. ábrán egy körrel ábrázoltuk (R.B. Heimann – 2010).



11. ábra: A SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO+MgO rendszer egyszerűsített terner diagramja az otterbachi agyag összetételével (körrel jelölve). *{The solid lines connecting primary phases are conodes delineating compatibility triangles; the dashed lines delineate phase stability regions}*. an = anorthite ; co = corundum ; cr = cristobalite ; di = diopside ; ge = gehlenite ; mu = mullite ; tr = tridymite ; wo = pseudowollastonite .

Ez a pont kb. az anorthite-tridymit-mullit háromfázisú területen van, az olvadáspont kb. 1345°C. Viszont a számottevő vastartalom (5,5wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eltolja az összetételt erről a területről a cordierite és a vas cordierite (sekaninaite), fázisok területére. Következésképpen az otterbachi agyag 1010°C-on történő oxidáló égetése során diopszid, kalciumban gazdag plagioklász, kvarc és hematit jelenik meg. Ugyanebben az agyagban 1035°C-on, redukáló égetéssel ( $f_{O_2} < 10^{-4}$  atm; Ni/NiO buffer) anorthit (12.a ábra), tridymit, vas cordierit (12.b ábra), magnetit, and üvegfázis jelenik meg (R.B. Heimann – 2010).



12. ábra: Meszes illites agyag 1035°C-on erősen redukáló atmoszférában égetve ( $f_{O_2} < 10^{-4}$  atm; Ni/NiO buffer). (a) Üvegfázisból kristályosodott anorthit; (b) vas cordierit ortorombos pseudo-hexagonális kristályai.



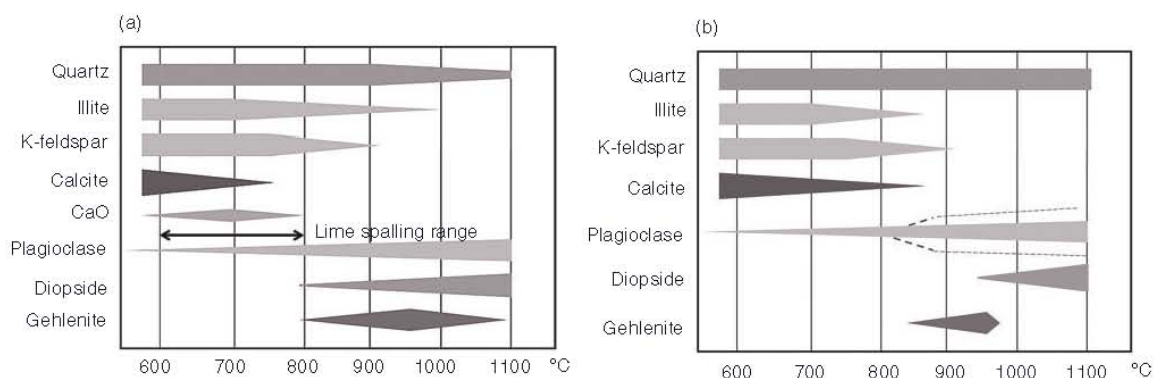
Ha nagyobb mennyiségű CaO van az agyagban, akkor az összetétel eltolódik a wollastonite (diopside) – anorthite – gehlenite területre. Az ilyen agyagokat 850-1050°C-on égetve számottevő mennyiségben jelenik meg gehlenite,  $\text{Ca}_2\text{Al}^{\text{IV}}[\text{AlSiO}_7]$ . A gehlenite metastabil és 1100°C felett azzal a  $\text{SiO}_2$ -vel reagál, ami a matekaolinit vagy az illit anorthit+wollastonit-té (vagy MgO jelenlétében diopsid-dé) történő szétesése során keletkezik, a következő egyenletnek megfelelően:



Mivel az ősi kerámiák általában 1100°C alatt voltak égetve, gehlanitnek mindenképpen meg kellett volna jelenni az oxidáló égetés során. Bár ez a fázis ritkán figyelhető meg az ilyen kerámiákban, mégis néhány nagyon száraz körülmények között eltemetett cseréptöredék esetén megtalálható volt. Feltűnt, hogy a gehlenit nedves körülmények között oldódott a talaj oldataival kölcsönhatásba lépve és zeolitokká alakult, pl. wairakit, garronit vagy brushit (foszfát ionok jelenlétében). A gehlenit termodinamikailag stabilis határain kívüli keletkezését és a megjelenését és eltűnése meszes illetve agyagokból termodinamikai problémának tartották (R.B. Heimann – 2010).

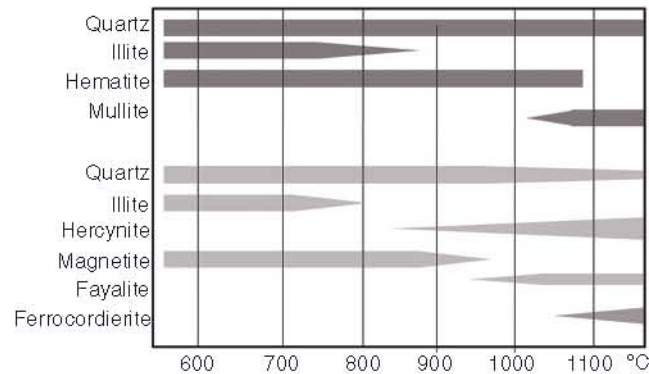
Nagy CaO tartalom az agyagban oxidáló égetés esetén jellegzetes színváltozáshoz vezet, sárgától a sárgásbarnán keresztül a fehér színárnyalatokig. Pl. a nagyon meszes (22wt% CaO) és vasban gazdag (8wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) klasszikus korintoszi barna agyag, 700°C-on égetve narancssárga, 900°C-on piros, 1080°C-on szalmasárga. Egy eredetileg szürke Korfuról származó agyag (15wt% CaO, 7wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 700°C-on sárgásbarnás-krémszínű, 900°C-on sárgásbarna, 1080°C-on fehér. A színváltozások okait még mindig tanulmányozzák. Ahogyan a gehlenit-problémánál, itt is a kalcit szemcsemérete, ami befolyásolja a diopszid és anorthit arányát a kiégetett termékben  $\{\?\}$ . A diopszid, a wollastonit és a mullit mind képesek az  $\text{Fe}^{3+}$  ionok befogadására, ezt lehetővé teszi a kristályszerkezetük. Ebből következik, hogy nem szükséges szabad vasoxid fázisnak keletkezni (pl. hematit), a sárga szín pedig egy szilárd fázisú töltéstanszferből ered, amit a  $\text{Fe}^{3+}$  ionok a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Mg}^{2+}$  ionok helyére történő szubsztitúciós beépülése okoz. Másrészt, mivel az anorthitba túl sok  $\text{Fe}^{3+}$  ion nem tud beépülni, kis diopszid/anorthit arány mellett a szín vörös marad. Nagy, 1200°C feletti hőmérséklet mellett a meszes és vasas agyagok barna színűvé válnak, a trioktaéderes illit és a hematit szétesése miatt keletkező feketés-zöld fayalit miatt. (R.B. Heimann – 2010).

A 13. ábra összefoglalja a meszes illites agyagokban előforduló ásványok fázisátalakulásait redukáló és oxidáló égetés esetén (R.B. Heimann – 2010).



**13. ábra: Kísérletileg meghatározott fázis stabilitások egy meszes illites agyagra oxidáló (a) és redukáló (b) atmoszférán történő égetés esetén, mag a kalcit dekarbonicációja redukáló körülmények között gátolt. A diopszid kialakulásának kezdeti hőmérséklete nagyobb oxigén parciális nyomás esetén kisebb.**

Ezzel szemben a mészmentes vasban gazdag illites agyag oxidáló és redukáló égetési viszonyait a 14. ábra mutatja. Itt a legnagyobb különbség az illit stabilitásában mutatkozik, és a mullit kialakulásának kisebb kezdeti hőmérséklete oxidáló égetés esetén (R.B. Heimann – 2010).



**14. ábra: Kísérletileg meghatározott fázis stabilitások egy mészmentes, vasban gazdag illites agyagra oxidáló (sötétszürke sávok felül) és redukáló (világosszürke sávok alul) atmoszférán történő égetés esetén. Oxidáló égetés esetén az illit némileg stabilabbnak tűnt nagyobb hőmérsékleteken. A mullit kialakulásának kezdeti hőmérséklete nagyobb oxigén parciális nyomás esetén kisebb.**

### 3. Felhasznált irodalom

Koch-Sztókay: Ásványtan, 1968

L.J. Poppe, V.F. Paskevich, J.C. Hathaway, D.S. Blackwood: A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction, 2001

R.B. Heimann: Classic and Advanced Ceramics, 2010

Tóth Mária: Az égetési hőmérséklet meghatározásának ásványtani alapjai, kézirat

<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/weathering&clayminerals.htm>