

## NKA 2311/1806 pályázat beszámoló

### I. sz. melléklet

A Hopp Ferenc Kelet-Ázsiai Művészeti Múzeum gyűjteményéből kerámia műtárgyak röntgen pordiffrakciós fázisanalitikai vizsgálatát végeztük el, első lépéseként egy nagyszabású kutatási programnak, melynek célkitűzései között többek között szerepel a restaurálást előkészítő anyagvizsgálat, a műtárgyak pontos anyagtudományi leírása (digitális adatbázis kifejlesztéséhez), az adatok archeometriai feldolgozása, a technológiai- és eredetkutatások korszerű geokémiai alapú kiegészítése, mindezek nem utolsósorban az eredetiség kérdéseinek megválaszolását is kell segítsék.

**Az első vizsgálati sorozatban kiválasztott minták az alábbiak voltak :**

50.153	Bika
9800	Barbár kereskedő
4345	„Hun férfi”
614	Kerámia edény
1938	Kútkáva
9973	Kutya
54.308	Lókapála
53.685	Kínai lovas gepárdal

Meghatároztuk a tárgyak anyagát, illetve a tárgyak felületén megfigyelhető különböző anyagok, festésmaradványok, mázmaradványok, szennyeződések, korróziós termékek, korábbi restaurálási nyomok fázisösszetételét.

Ezen adatok képezik az alapot a további vizsgálati irányok kijelöléséhez, illetve a felvetett archeológiai, művészettörténeti, múzeológiai kérdések megválaszolásához.

A tárgyak anyagának meghatározásához a TL-kormeghatározáshoz speciális körülmények között levett (fűrt) mintákat használtuk, így csak porminta állt az elvégzendő vizsgálatokhoz rendelkezésünkre. Mivel gyakorlatilag hibátlan, vagy csak kissé sérült tárgyakról van szó, petrográfiai vizsgálatot nem volt módunkban végezni, ugyanis az ehhez szükséges mintavétel komolyabb roncsolással járt volna.

A későbbiek során is a roncsolásmentes anyagvizsgálati módszereket preferáljuk, vállalva az ebből következő interpretációs nehézségeket is. Ezeket többféle módszer együttes alkalmazásával lehet csak csökkenteni, illetve a kutatási eredményességet növelni. Ez természetesen nem költségcsökkentő tényező, de az így kialakuló többletköltség még mindig töredéke a tárgyak értékének, illetve a tudományos haszonnak.

### **A tárgyak anyaga:**

A 4345 leltári számú műtárgy nem bizonyult kerámiának, anyaga mészkő.

A többi tárgy kerámia, márgás, illetve mésszmentes nyersanyagból, különböző égetési hőmérsékleten kiégetve.

A felületekről megkíséreltünk esetleg még fellelhető földnyomokat rögzíteni, elkülönítendő a festés, színezés, málló mázak, stb. anyagától, mely utóbbiak műhely és korszakjelzők lehetnek. A földes szennyezések befolyásolhatják ezek pontos meghatározását. Ugyancsak rögzítettük a restaurálási beavatkozások nyomait. A mintavételt fotódokumentációban szemléltetjük, a későbbi kutatások segítése, a vizsgálatra került minták pontos definiálása érdekében.

### **Röntgen pordiffrakciós vizsgálatok:**

A röntgen pordiffrakció a polikristályos anyagok **fázisai azonosítására, mennyiségi meghatározására és kristályszerkezeti jellemzésére** alkalmas módszer. Felhasználásával kristályos szerkezetű anyagok, ásványok, kőzetek, talajminták, az épített környezet elemeinek ásványtani, agyagásványtani és geokémiai kutatásához alapadatok állíthatók elő

A röntgensugarakat koherensen szóró tartományok, elemi krisztallitok sokasága, alkotja a makroszkópos szemcséket. Szélsőséges esetben a krisztallitok mérete megegyezhet a szemcsék méretével. A mérés során a röntgensugarak elhajlási szögének függvényében detektáljuk a

diffraktált nyaláb intenzitását. A röntgenfelvétel egy folytonos háttérből és bizonyos szögeknél kiugró intenzitású csúcsokból, az úgynevezett Bragg-reflexiókból áll. A háttér a mintában esetleg jelenlevő amorf fázis, illetve a műszer okozza. A reflexiók pozícióját és intenzitásuk nagyságát a reális kristályszerkezet és a diffrakció modellje határozza meg. A diffrakciós csúcsok pozícióinak egyszerű leírásait Bragg és Laue alkották meg. Az intenzitások a röntgensugarakat szóró atomok elektronjainak sűrűségeloszlásától függenek, leírásuk a szerkezeti tényezőkkel történik. Polifázisos mintáknál az intenzitást további tényezők is befolyásolják, amelyek jelentősen hatnak az elemzés pontosságára.

A Bragg-egyenlet ( $2d\sin\Theta=n\lambda$ ) alapján, amely kapcsolatot teremt a kristályrác, a hullámhossz és a beesési szög között, meghatározhatók a rácscsúcsok távolságai ( $d$ ) A fázisazonosítás (**minőségi analízis**) a mért  $d$ -értékek és intenzitások referencia adatokkal (**ICDD - International Centre for Diffraction Data** - adja ki a **PDD – Powder Diffraction Data** – adatokat, illetve **ASTM – American Society for Testing Materials**- a fázisok tulajdonságait és adatait leíró rendszer) való összehasonlításával történik.

Az azonosított egyes reflexiók képezik az alapját a **minőségi, mennyiségi** fázisanalízisnek, illetve a **mikroszerkezet** meghatározásának. A diffrakciós profilok kiszélesedésének mértéke és a profilok alakja a mikroszerkezettől függ. A diffrakciós profilok kiszélesedéséért két hatás együttes jelenléte a felelős: a kristallitok véges mérete, illetve a kristályrácnak az ideálistól való eltérése.

A kőzetminták a vizsgálatok elvégzése előtt nem eshetnek át a szeparálási rutinvizsgálatokban gyakran alkalmazott előkezeléseken (pl. szervesanyag-eltávolítás, kémiai úton történő diszpergálás stb.). Ezen előkezelések elkerülése azzal a szándékkal történik, hogy kőzetalkotó ásványokat és a genetikai kérdésekben legfontosabb agyagásványokat, melyek a teljes kőzet fázisösszetételének meghatározásán túl vizsgálataink fő tárgyát képezik, eredeti, természetes állapotukban tudjuk vizsgálni. Egyes ásványok ugyanis érzékenyen reagálhatnak néhány rutinszerűen alkalmazott vegyi kezelésre. Tapasztalataink szerint a kezeletlen minta az eredeti anyagot jobban reprezentálja, annak ellenére, hogy a mechanikai kezelések kivételével a legtöbb előkezelés kevésbé befolyásolja az komponenseket. Különösen igaz ez az agyagásványok szeparálására.

A teljes kőzetanyag dezorientált röntgendiffrakciós felvételéből számítjuk ki a **félmennyiségi ásványos összetéte**lt a Bárdossy (Bárdossy 1966, Bárdossy et al. 1980) által módosított Náray-Szabó – Péterné - Kálmán Alajos féle direkt módszer az MTA Geokémiai Kutatólaboratóriumában továbbfejlesztett változatát alkalmazva. Mivel a fázisok reális szerkezete nem ismert a meghatározáshoz kiegészítő elemzési adatokat is igénybe kell venni (pl.: 10-Å-ös filloszilikátok kristályosságai indexe alapján korrekció (Árkai et al. 1996 ), XRF, EDAX, AAS, ATEM stb. mérési adatok). Több évtizedes gyakorlati tapasztalatunk alapján a mennyiségi analízis átlagos hibája  $\leq 10$  tömeg %, az egyes ásványfázisok kimutatási határa 0.5 – 5% között változik.

A röntgendiffrakciós fázisanalízis másik kitüntetett területe a **minták agyagásványainak pontos identifikálása**. A minták agyagásványos összetételének meghatározása a 2  $\mu\text{m}$  alatti szemcseméret frakcióból történik. A 2  $\mu\text{m}$  alatti frakciót (a továbbiakban agyagfrakció) az előzetesen desztillált vízben többször átmosott, diszpergált mintákból centrifugálással, vagy Andreasen pipettás módszerrel állítjuk elő. (A karbonátos mintákat a szedimentálás előtt karbonát mentesíteni kell, híg ecetsav használható az agyagásványok károsítása nélkül.). A kinyert szuszpenzió egységnyi mennyiségét üveglemezre ülepítjük, majd közel azonos páratartalom mellett (30-35 rel %) hagyjuk megszáradni és az így kapott szedimentált preparátum röntgendiffraktogramját elkészítjük. A duzzadó agyagásványok meghatározásához minden mintát etilén-glikollal telítünk. Ugyanígy elvégzendő a minták hőkezelése is 350 °C illetve 550°C-on (néhány esetben 490°C-on is), elsősorban a kaolinit és a klorit elkülönítése érdekében. A szmektit – vermikulit elkülönítés a  $\text{Mg}^{++}$ -telített és glicerinnel kezelt minták diffraktogramjai alapján történik. A szmektitcsoporton belül a montmorillonit – beidellit szétválasztásához a Green-Kelly tesztet használjuk, a szmektitek rétegtöltésének becsléséhez  $\text{K}^{+}$ -telítést alkalmazunk. Az egyes lépések során készített röntgendiffraktogramok kiértékelése útján határozható meg a minták agyagásvány karaktere, ami többek között kiegészítő ismeret is a Kübler- és Árkai index meghatározásához.

A röntgen pordiffrakciós vizsgálatok a Geokémiai Kutatóintézetben PHILIPS PW 1730 típusú, Bragg-Brentano elrendezésű diffraktométeren történnek az alábbi műszerparaméterekkel:

sugárzás	Cu K $\alpha$
feszültség	45 kV
áramerősség	35 mA
léptetés	0.05° - 0.01 ° 2 $\Theta$
időállandó	1sec
detektorrés	1°
divergenciárés	1°
goniométer	PW-1050/25
monokromátor	grafit
detektor	proporcionális számláló
Adatforgalom- és feldolgozás:	Philips APD, és X'-pert vezérlő és értékelő szoftverek és PDF- 2 (Powder Diffraction File) adatbázis felhasználásával

### A vizsgált minták fázisösszetételei

#### 50.153

##### BIKA

#### 50.153-1

fűrt minta a kerámia testből

37776 Kvarc >> **PbCO<sub>3</sub>** > plagioklász, 10Å-filloszilikát, gipsz, amorf

#### 50.153-2

szűgye mellett barnás –terrakotta színű minta

37924 Kvarc, **PbCO<sub>3</sub>**, 10Å-filloszilikát, plagioklász, klorit, hematit, gipsz, szmektit

#### 50.153-3

belsejéből hárttyás festéknyom?

37925 Cellulóz, klorit, kvarc, hematit

50.153-4belsejéből elsimított föld(?) minta

37926 Kvarc, plagioklász, káliföldpát, 10Å-filloszilikát, klorit, szmektit, gipsz, amfibol, hematit

### 50.153-5

belsejéből, a nyakánál, fehér és alapanyag (föld?)

37927 **Alapanyag (föld?)**: kvarc, plagioklász, káliföldpát, gipsz, klorit, hematit, szmektit (ny)

37928 **Fehér**: kvarc, **mullit**, anatáz?, amorf

### 50.153-6

szügyéről sűrke máz

37929 **PbCO<sub>3</sub>**, kvarc

### 9800

#### BARBÁR KERESKEDŐ

### 9800

fürt minta a karjából

37781 Kvarc >>> **PbCO<sub>3</sub>**, 10Å-ös filloszilikát (ny), kaolinit (ny), káliföldpát, hematit

### 9800

fürt minta a fejéből

37782 Kvarc >>> káliföldpát, plagioklász, **mullit** kalcit, dolomit, hematit

### 9800/1

hátral, bal oldalon a kabát aljáról, egy visszarakasztott töredék mellől

37939 Kvarc >>> káliföldpát, **mullit**, hematit, gipsz

### 9800/2

vörös festék a ruhájáról

37940 Kvarc >> **cinóber**, 10Å-ös filloszilikát (ny), plagioklász, káliföldpát, gipsz, klorit, kaolinit

### 9800/3

zöld festék a ruhájáról

37941 **PbCO<sub>3</sub>**, **malachit**, gipsz, kvarc, amfibol, klorit

**4345**  
„HUN FÉRFI”

**4345/0**

talpából, fűrt minta (külső)

37777 **Kalcit** >>> kvarc (ny), 10A-filloszilikát (ny)

talpából, fűrt minta (belső)

37778 **Kalcit** >>> kvarc (ny),

**4345/1**

talpából, lyuk mellett a fekete ér

37930 **Kalcit** >>> kvarc, gipsz

**4345/2**

pattintott kőzetdarabka

37931 **Kalcit** >>> gipsz, kvarc, hematit

**4345/3**

vörös színű festésből por bal arcfélből **kiegészítés**

39932 Gipsz > kalcit, hematit, kvarc (ny)

**614**

**KERÁMIA EDÉNY**

**614**

fűrt minta az edény aljából (külső)

37779 Kvarc >>> káliföldpát, plagioklász, 10A-ös filloszilikát (illit), **wollasztonit**, amfiból, **PbCO<sub>3</sub>**, hematit (ny),

### 614/1

Edény falára tapadt „föld”

Nagyobb máz lemezkék, oldalán a rátapadt „föld” anyaggal

37933-34 Kvarc >>> plagioklász, káliföldpát, 10A-ös filloszilikát (illit), hematit (ny), klorit, gipsz, amfiból, **PbCO<sub>3</sub>**  
( a két minta gyakorlatilag azonos fázisösszetételű, a lemezesben több a PbCO<sub>3</sub>)

### 614/2

edény faláról porló mázanyag

37935 **PbCO<sub>3</sub>**, kvarc

### 614/2a

edény faláról lemezes mázanyag

37936 **PbCO<sub>3</sub>**, kvarc

### 1938

#### KÚTKÁVA

### 1938

fűrt minta

37783 Kvarc, káliföldpát, plagioklász, dolomit, maghemit, hematit, 10A-ös filloszilikát (ny)

### 1938/1

„föld” minta a káva alsó pereméről

37942 Kvarc >>> 10A-ös filloszilikát, gipsz, plagioklász, káliföldpát, hematit

### 1938/2

mázás kerámia szilánk a testből több a kerámia

37943 Kvarc >> plagioklász, káliföldpát, 10A-ös filloszilikát, gipsz, **malachit**

### 1938/3

máz, kevés kerámiával

37944 Kvarc >>>> **malachit** >> plagioklász, káliföldpát, 10A-ös filloszilikát, gipsz

**9973**  
**KUTYA**

**9973**

fűrt minta

37780 Kvarc >>> 10Å-ös filloszilikát (illit), plagioklász, káliföldpát, **kalcit**, **dolomit**, hematit, maghemit

**9973/1**

„fehér festék” a kutya jobb hátsó oldaláról

37937 Gipsz, kvarc, 10Å-ös filloszilikát (szericit-illit), **kaolinit**, káliföldpát (ny), plagioklász (ny)

**9973/2**

kerámia minta a tárgy belsejéből

37938 Kvarc >>> 10Å-ös filloszilikát (illit), plagioklász, káliföldpát, **kalcit**, **dolomit**, hematit, maghemit, klorit

**54.308**

**LÓKAPÁLA**

**54.308**

fűrt minta (8)

37784 Kvarc >> **mullit**, káliföldpát, plagioklász, anatáz (TiO<sub>2</sub>,ny), talk ? (ny) amorf

fűrt minta (9)

37785 Kvarc >> **mullit**, káliföldpát, plagioklász, anatáz (TiO<sub>2</sub>,ny) talk? amorf

**54.308/1**

föld minta a talapzat belsejéből

37945 Kvarc >> 10Å-ös filloszilikát (szericit-illit), plagioklász, káliföldpát, klorit, amfibol.gipsz, kalcit

**54.308/2**

kerámia alaptest minta a talapzattól

37946 Kvarc >> **mullit, talk**, kálföldpát, anatóz, amorf

**54.308/3**

a figura belsejéből kerámia minta

37947 Kvarc >> **mullit, krisztobalit**, kálföldpát, anatóz, gipsz (ny), amorf

**53.685**

**KINAI LOVAS GEPÁRDDAL**

**53.685**

**kerámia:** kvarc, plagioklász földpát, kálföldpát, 10A-ös filloszilikát (illit), klorit, kalcit, hematit

**felületről** kimutatott fázisok: kvarc, plagioklász földpát, kálföldpát, illit, klorit, kaolinit, kalcit, **ólomkarbonát (PbCO<sub>3</sub>)**, hematit, goethit, gipsz