

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Milijus Lynikas
Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

**GELTONOS SPALVOS ARCHEOLOGINIO STIKLO
CHEMINĖS SUDĖTIES TYRIMAS IR APIBŪDINIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovai:
Prof. (HP) dr. Stasys Tautkus
Restauravimo technologijų ekspertė dr. Jurga Bagdzevičienė

Įvertinimas:

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2020

TURINYS

ĮVADAS	3
I. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Stiklo gamybos ir technologijos apžvalga	5
1.2. Stiklo struktūra, savybės bei destrukcija: oksidinis stiklas ir švino stiklas	7
1.3. Stiklas dažytas švino alavo geltonuoju	11
1.4. Archeologinio stiklo sudėties apibūdinimo metodai	15
II. EKSPERIMENTINĖ DALIS	17
2.1. Naudoti palyginamieji pigmentai	17
2.2. Tyrimo metodai	17
2.3. Tiriamų archeologinių karolių aprašymas	18
III. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	20
3.1. Karoliukų tyrimas ir apibūdinimas optinės mikroskopijos metodu.....	20
3.2. Karoliukų bei palyginamųjų pigmentų tyrimas ir apibūdinimas Rentgeno spindulių dispersinės analizės metodu (SEM/EDX)	22
3.3. Karoliukų bei palyginamųjų pigmentų tyrimas ir apibūdinimas Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu	27
3.4. Karoliukų bei palyginamųjų pigmentų tyrimas ir apibūdinimas mikro-Ramano spektroskopijos metodu	30
IŠVADOS	33
SANTRAUKA	34
SUMMARY	35
LITERATŪROS SĄRAŠAS	36
PADĖKOS	38

ĮVADAS

Pirminis kelias norint pažinti kaip gyveno praeities visuomenės, jų tradicijas, pasaulėvoką ir kultūrą, yra išlikęs materialus kultūrinis paveldas. Fizinių mokslų indėlis čia ypač svarbus. Pasitelkus instrumentinės analizės metodus, kultūros vertybių tyrimai padeda apibūdinti jų sandarą, identifikuoti panaudotas medžiagas, apibūdinti gamybos technologiją, charakterizuoti senėjimo procesus, o didesnis kiekis duomenų neabejotinai padeda tiksliau interpretuoti objektų kilmę, autentiškumą, vykdyti istorinių sąsajų ieškojimą, patikslina archeologiniais duomenimis pagrįstus teiginius. Be to, analizės rezultatai suteikia galimybę tinkamai parinkti radinių konservavimo ir restauravimo strategiją pritaikyti naujas medžiagas.

Atliekant kultūros vertybių tyrimus, pirmenybė teikiama nedestruktyviems, objektą tausojantiems analizės metodams. Tam tikslui sėkmingai pritaikoma mikro-Raman spektroskopija (μ RS), kuri, lyginant su infraraudonųjų spindulių spektroskopija (IR), yra pranašesnė identifikuojant kristalinius ir amorfinius junginius [1]. Plačiai pritaikoma ir Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD), skleidžiamoji elektronų mikroskopija sujungta su Rentgeno spindulių energijos dispersine analize (SEM/EDX) bei kiti analizės metodai. Derinant juos tarpusavyje, galime reikšmingai papildyti ir patikslinti analizės rezultatus.

Stiklas laikomas pirmąją žmogaus pagaminta medžiaga, kuri pasižymi šiomis savybėmis: laužia šviesą, yra skaidrus mechaniškai pakankamai patvarus. Stiklo apdirbimo amato pradžia prasidėjo Mesopotamijoje, dėl tikslios datos nėra sutarta, bet manoma jog tai apytiksliai 2500 metai pr. Kr. Bėgant laikui, šis amatas paplito Viduržemio regiono civilizacijose, taip pat Indo slėnio ir Kinijos civilizacijose. Per šį ilgą laikotarpį, iki mūsų dienų, stiklo apdirbimo receptūros keitėsi, tam be abejo, įtakos turėjo ir geografiniai regiono ypatumai, nuo kurių priklausydavo stiklo žaliavų, o taip ir galutinio produkto, cheminė sudėtis.

Vieni pirmųjų stiklo dirbinių laikomi stiklo karoliai. Lietuvoje randami karoliai apsiriboja skirstymu pagal stiklo žaliavos savybes ir gamybos technologiją t.y. pagamintus iš skaidraus, matinio stiklo ar emalio, o pagal spalvas skirstomi į vienspalvius ir daugiaspalvius. Taip pat karoliai dar skirstomi pagal formą į grupes ir tipus [2]. Iki šių dienų atlikti cheminiai tyrimai yra minimalūs. Todėl vis dar trūksta išsamių duomenų apie jų cheminę sudėtį. Tuo tarpu instrumentiniais tyrimų metodais išanalizavus turimą archeologinę medžiagą, galima eksperimentiniu būdu rekonstruoti senąsias stiklo dirbinių gamybos technologijas.

Šis tyrimas yra indėlis į išsamesnę technologinę ir spektrometrinę, įvairiuose Lietuvos regionuose archeologinių kasinėjimų metu aptinkamų stiklinių karolių apibūdinimą.

Šiame baigiamajame darbe pasirinkome ištirti ir apibūdinti aštuonių geltonos spalvos karoliukų iš skirtingų Lietuvos regionų radimviečių cheminę sudėtį, nustatyti stiklui geltoną spalvą suteikiančius pigmentus, įvertinti jų morfologiją ir ilgalaikės destrukcijos laipsnį.

DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

Darbo tikslas: Taikant optinės mikroskopijos (OM), skenuojančios elektronų mikroskopijos sujungtos su Rentgeno spindulių dispersinės analizės (SEM/EDX), Rentgeno spindulių difrakcinės analizės (XRD), mikro-Ramano spektroskopijos (μ RS) analizės metodus identifikuoti ir tarpusavyje palyginti aštuonių archeologinių vėrinių karoliukų cheminę sudėtį, stiklui geltoną spalvą suteikiančius pigmentus; apibūdinti jų morfologiją.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti palyginamųjų geltonų I ir II tipų švino-alavo geltonųjų bei masikoto pigmentų elementinę, Rentgeno difrakcinę bei mikro-Ramano sklaidos analizę;
2. Atlikti aštuonių archeologinių geltono stiklo karoliukų sudėties bei morfologijos apibūdinimą optinės mikroskopijos, SEM/EDX, XRD bei mikro-Ramano spektroskopijos metodais;
3. Nustatyti archeologinio geltono stiklo karoliukų stiklo tipą;
4. Derinant analizės metodus identifikuoti kokie pigmentai archeologinio stiklo karoliukams suteikia geltoną spalvą;

I. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Stiklo gamybos ir technologijos apžvalga

Gamtoje randamas tik vulkaninės kilmės stiklas. Nuo Paleolito laikų jis buvo pritaikytas gaminant ginklus, įvairius įrankius arba tai buvo prekė mainuose tarp pirmykščių žmonių. Vulkaninės kilmės stiklas yra labai patvarus [1].

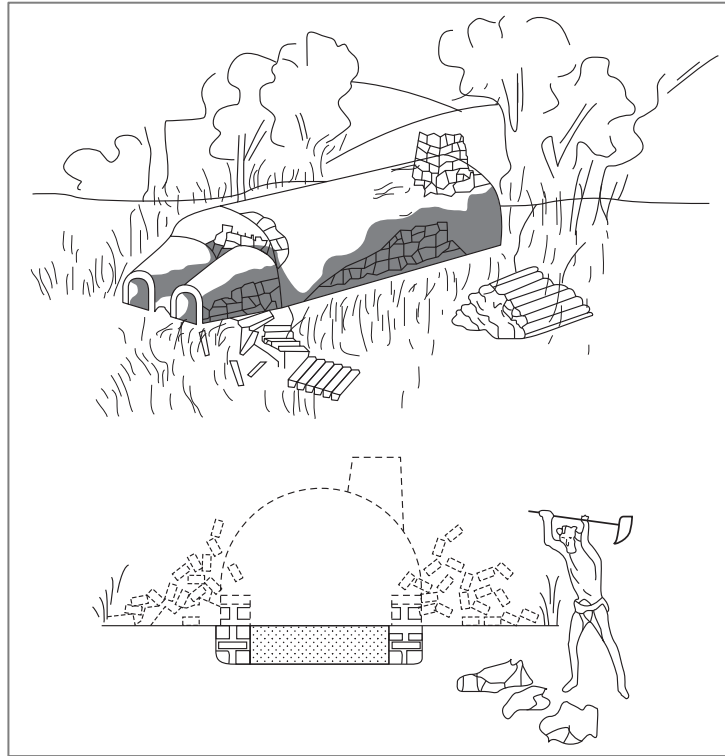
Iki šių dienų nėra tiksliai nustatytas laikotarpis ir vietovė, kuomet buvo pagamintas pirmasis žmogaus sukurtas stiklas. Tačiau sutariama, jog tai turėtų būti apytiksliai 2500 metų pr. Kr. Šiaurės Mesopotamijos regione [3]. Iš čia ir buvo perimtos pirmosios stiklo gamybos technologijos [1].

Senovinio stiklo gamyboje buvo naudojamos natūraliai randamos medžiagos: silicio dioksidas, augalų pelenai, klintys, kurios sulydomos aukštoje temperatūroje [3]. Silicio dioksidas dažniausiai būdavo išgaunamas iš jūros smėlio, o sutrintos kriauklių geldelės ir kiaukutai buvo klinties šaltinis. Nuo seniausių laikų pagrindinis šarminių t.y. natrio ir kalio oksidų šaltinis buvo išdžiūvusių ežerų nuosėdos arba deginti pelkių augalai, kuriuose sąlyginai didelė natrio koncentracija, o nuo IX a. po Kr. pradėti naudoti ir miško augalų pelenai, kurie pasižymi didesne kalio koncentracija [3]. Dėl to tampa akivaizdu, kad dėl geografinio regiono stiklo žaliavų individualumo ir šimtmečius trukusios stiklo receptūrų plėtotės, stiklo dirbiniai pasižymi didele įvairove.

Kalbant apie žmogaus pagamintą stiklą, būtina apibrėžti stiklo produktų kategorijas, kurios gali būti stiklas, glazūra, emalis ir fajansas (kitai vadinamas egiptietišku), pastarojo pagrindiniai komponentai yra kvarco smėlis, šarminių metalų oksidai ir klintys [3]. Tuo tarpu stiklo, glazūros ir emalio sudėtyje daugiausia yra natrio (Na_2O) arba kito šarminio metalo oksido, pavyzdžiui kalio (K_2O), o kartais ir abiejų, o egiptietiško fajanso sudėtyje minėtų šarminių metalų oksidų randami tik maži kiekiai [3]. Manoma, kad dėl tenykščių sąlygų nebuvo įmanoma lengvai pasiekti ir ilgai išlaikyti aukštą, bent 1100 °C siekiančią temperatūrą krosnyje, todėl pirmiausia ingredientai būdavo sulydomi į tarpinį produktą, vadinamą fritą [3, 4]. Po kaitinimo gauta masė būdavo susmulkinama iki duženų, kurios vėl būdavo lydamos atskiroje krosnyje, iki pasiekdavo į pastą panašią konsistenciją iš kurios ir formuodavo įvairius dirbinius [3]. Prieš formuojant dirbinius, perlydymas galėjo būti kartojamas kelis kartus, siekiant kiek įmanoma labiau išvalyti stiklą nuo priemaišų, ypač nuo išsiskiriančio anglies dioksido ir kitų dujų, nes stiklo masėje jos suformuoja burbuliukus [5].

Siekiant sumažinti lydymosi temperatūrą, susmulkintas fritas dažnai būdavo sumaišomas su stiklo atliekomis [5]. Krosnyje temperatūra turėdavo siekti iki 1100 °C, tačiau

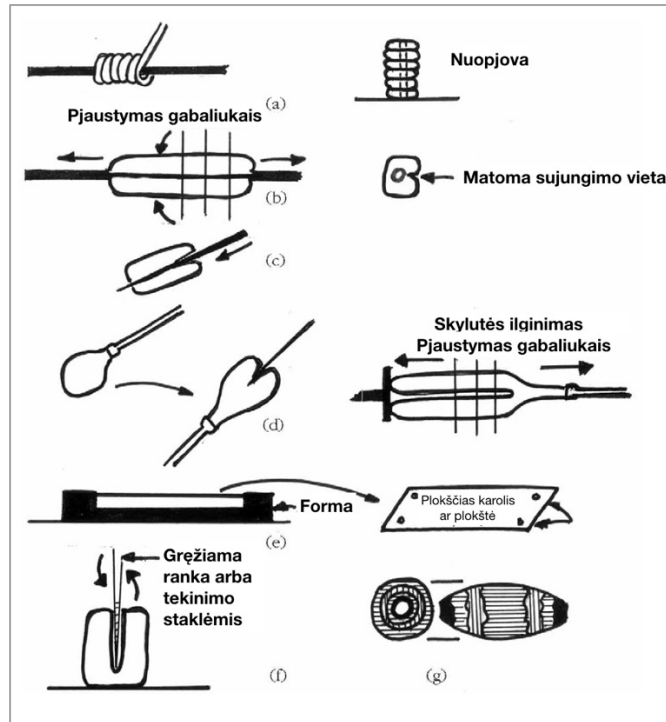
kiti autoriai mano, kad su mediena kūrenama krosnimi aukštesnės nei 1200 °C temperatūros neįmanoma pasiekti [3, 4]. Aukštesnės temperatūros būdavo pasiekiamos kūrenant medžio anglimis bei prijungus dumples orui įpūsti (pav. 1) [5].



1 pav. Piešinys, kuriame pavaizduota rekonstruota lydymo krosnis, aptikta Bet Eli' ezer'e (בית אליעזר), Izraelyje [1].

Apie 2500 metus prieš mūsų erą, kuomet lydymo krosnyse jau būdavo pasiekiamos aukštesnės temperatūros, buvo įmanoma apdirbti stiklą, formavimo proceso metu išlaikant jį minkštą. Manoma, kad patys pirmieji dirbiniai buvo stiklo karoliukai [3].

Stiklo karoliai aptinkami daugelio laikotarpių kultūrose. Yra žinomi mažiausiai septyni gamybos metodai, kurie pavaizduoti ir trumpai aptarti 2 paveiksle.



2 pav. Karoliukų gamybos metodai: (a) minkšto stiklo gijos sukimas aplink vielą; (b) minkšto stiklo formavimas išilgai vielos; (c) minkšto stiklo gabaliuko perforavimas; (d) perforuojant tempiamas stiklo gabaliukas; (e) atviroje formoje sulydomas smulkintas stiklas, o kampuose išgręžiamos skylės; (f) atšalusio karoliuko perforavimas; (g) formuojama mozaika [3].

Pirmykščiai dekoravimo būdai buvo brūkšneliai ir taškeliai; vėliau pradėta daryti ir zigzago bei kitų sudėtingesnių formų ornamentai. Daugelį karolių gamybos metodų galima pritaikyti ir gaminant apyrankes. Jos gali būti išpjaustomos iš stiklo gabalo, bet dažniausiai pasitaikančios apyrankių gamybos metodas yra sulenkti stiklinę lazdele pusapvaliu apskritimu ir sulieti du galus; arba pirmiausia išpūsti tuščiavidurį stiklinį cilindą ir tada jį supjaustyti į mažesnes atkarpas. Stiklo sujungimai gali būti keliasluoksniai ir skirtingų spalvų [3, 5].

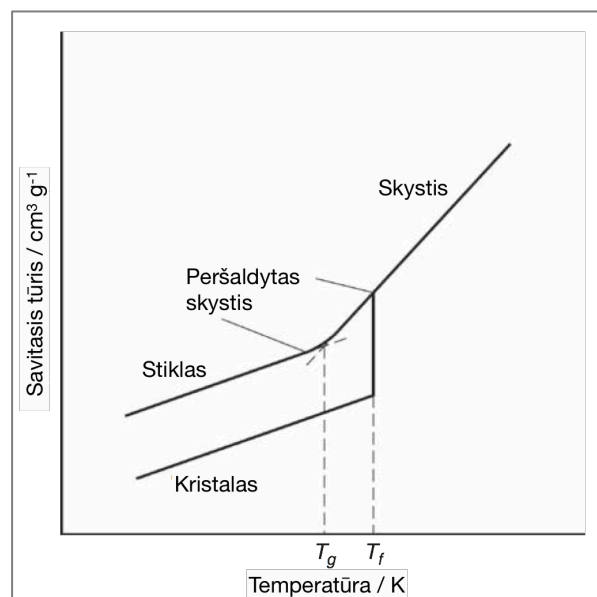
1.2. Stiklo struktūra, savybės bei destrukcija: oksidinis stiklas ir švino stiklas

Nagrinėjami stiklo apibrėžimai remiasi gana vienpusiškais apibūdinimais [1]. Terminas stiklas paprastai vartojamas skaidriai, trapiai medžiagai, naudojamai formuoti langus, indus ir daugelį kitų objektų, apibūdinti. Teisingiau, stiklas reiškia medžiagos būseną, kurios cheminė struktūra yra netvarkinga t.y. nekristalinė [3]. Stiklas savo savybėmis gali būti panašus tiek į kietąsias ir skystąsias medžiagas, tiek ir į tirpalus, todėl dėl tokio savo

specifiškumo, plačiai pritaikomas [6]. Vienur teigiama, kad stiklas yra amorfinis kietasis kūnas, kadangi jam nebūdinga tvarkinga kristalinė struktūra ir todėl priskirtinas keraminėms medžiagoms [5]. Tuo tarpu kiti šaltiniai teigia, kad stiklas yra labiau medžiagos būseną (stikliška būseną) [3, 6].

Pagrindinė stiklui būdinga savybė yra ta, kad jis neturi kristalinės struktūros, nes vėstant stiklo masei, labai išauga jos klampa taip neleidžianti susidaryti kristalinėms fazėms. Žvelgiant iš termodinaminio požiūrio pusės, stiklas yra atšalęs nestabilioje būsenoje, tai reiškia, jog vidinė energija didesnė, nei kristalinės fazės susidarymo energija [1]. Būtent tai ir nulemia grįžtamąjį perėjimą iš stikliškos būsenos į skystą būseną, apeinant kristalinės fazės susidarymą [1]. Vis dėl to, atsižvelgiant į chemines ir fizikines stiklo savybes, jis turėtų būti laikomas *peršaldytu skysčiu kietoje būsenoje* [1].

Vėstant skysčiui, galimi du savitojo tūrio pokyčio atvejai. Paprastai, kai pasiekiamas lydymosi temperatūros taškas (T_f), tarp skysčio ir kietosios fazės nusistovi pusiausvyra ir netrukus prasideda kristalizacija, lydima specifinio tūrio sumažėjimo (3 pav.). Kuomet temperatūra nukrenta dar žemiau, mišinys toliau vėsta pusiausvyromis sąlygomis, o kristalinės fazės tūris toliau mažėja priklausomai nuo jos plėtimosi koeficiento [1].



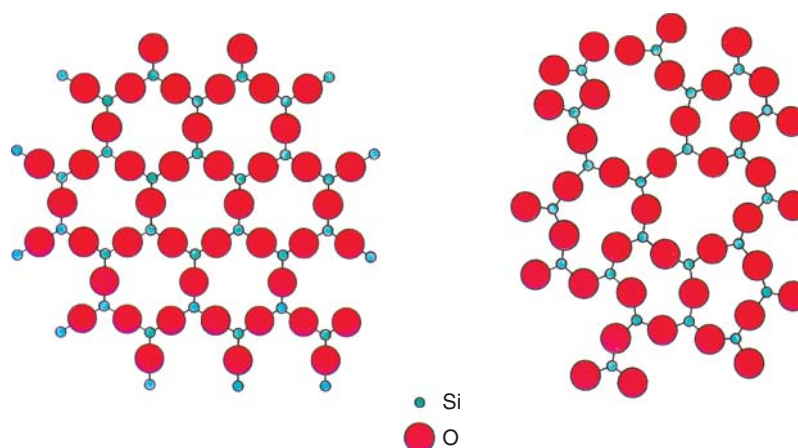
3 pav. Vienodos sudėties stiklo stikliškosios ir kristalinės fazės savitojo tūrio priklausomybė nuo temperatūros [1]

Tačiau įmanomas ir kitas atvejis, kai temperatūra nukrenta žemiau lydymosi temperatūros (T_f), neprasidėjus kristalizacijai. Tokiu atveju gaunamas peršaldytas skystis, kuris yra metastabilioje pusiausvyroje ir klampiai plastiškos būsenos [1]. Tokiam skysčiui

toliau šalant, žymiai padidėja jo klampa, taip sumažinant atomų judrumą iki pasiekiamo būsenos, kai jie nebegali sudaryti kristalinės struktūros. Žemiau tranzisijos (T_g) temperatūros, medžiaga pasiekia nepusiausvyrą būseną ir tampa kieta bei trapi (stikliškoji būsenos). Iš to seka, kad tranzisijos temperatūra (T_g) yra riba tarp *peršaldytos* ir *stikliškosios* būsenos. Svarbu pabrėžti, jog tranzisijos temperatūra nėra griežtai apibrėžta [1, 5].

Egzistuoja didelis skaičius, skirtingomis cheminėmis savybėmis pasižyminčių stikliško būvio medžiagų [1]. Todėl stiklas skirstomas į kategorijas pagal jį sudarančią pagrindinį komponentą – *stiklodarį*. Komponentų santykis gali kisti plačiame diapazone, todėl stiklo sudėtis neišreiškiama apibendrintu stechiometrinio santykiu [1].

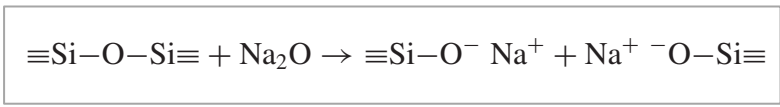
Pati dažniausia kategorija yra silikatiniai stiklai sudaryti iš silicio dioksido (SiO_2). Jo struktūra yra ištisinis $[\text{SiO}_4]$ tetraedrų tinklas [1]. Kiekviename $[\text{SiO}_4]$ struktūrinio vieneto kampe yra po deguonies atomą, iš kurių kiekvienas susijungęs su kaimyniniu tetraedru (pav. 4). Tarp kiekvieno tetraedro deguonies atomai yra kaip jungiamieji elementai užtikrinantys tinklo tįsą.



4 pav. Kristalinės struktūros SiO_2 fazė (kairėje) ir atsitiktinio išsidėstymo gryno SiO_2 stiklo struktūra (dešinėje) [1].

Dėl nuoseklios struktūros gryno silicio dioksido stiklas pasižymi mažu terminio plėtimosi koeficientu, didele klampa ir dideliu optiniu pralaidumu UV srityje. Įmaišius kitų metalų oksidų, tinklinė stiklo struktūra pakinta. Pavyzdžiui, įterpus šarminio metalo oksido, vyksta tinklo modifikacijos mechanizmas. Kiekviena šarminio metalo oksido molekulė įsiterpia į stiklo molekulinio tinklo struktūrą, nutraukdama siloksaninius ryšius ir taip suformuodama du nesusijungusius neigiamai įkrautus deguonies jonus, kurių krūvis atsveriamas įsiterpusio teigiamo šarminio metalo jono krūvio (pav. 5). Tokiu būdu pakinta stiklo struktūra ir savybės, todėl tokie jonai vadinami *modifikatoriais*. Tačiau įterpus

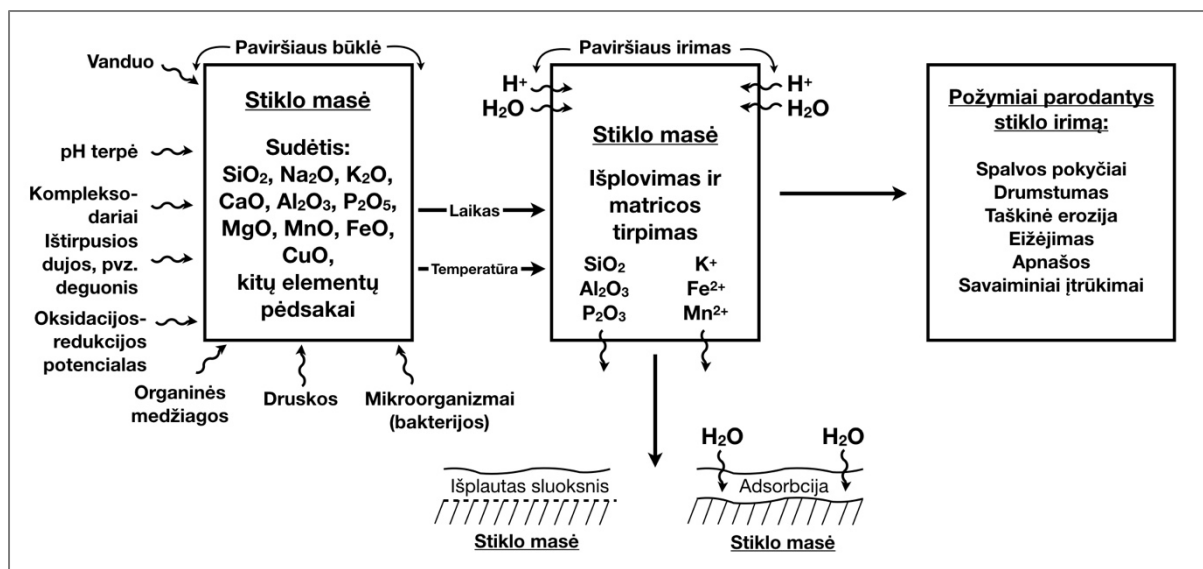
modifikatorių padidėja terminio plėtimosi koeficientas, sumažėja optinis pralaidumas bei stiklo stabilumas [1].



5 pav. Šarminio metalo oksido įsiterpimo mechanizmas į silikatinį tinklą [1].

Pagrindinis senovinio stiklo komponentas buvo silicio dioksidas (SiO₂). Taip pat buvo naudojami švino oksidas (PbO) ir fosforo oksidas (P₂O₅) kaip flusai. Juo gali būti ir boro oksidas (B₂O₃), tačiau jis naudojamas šiuolaikinio stiklo gamyboje. Be to, archeologiniame stikle boro aptinkami tik pėdsakai, o kartais ir iki 0,25 %. Boras patekdavo kaip priemaiša iš augalų pelenų [3].

Iki šių dienų išlikę archeologiniai stiklo radiniai buvo tūkstančius metų veikiami nepalankių archeologinės aplinkos sąlygų. Stiklo destrukcija apima platų spektrą reiškinių, todėl yra sunku numatyti kaip laikui bėgant ir kokio laipsnio destrukcijos stiklas bus paveiktas (pav. 6). Net ir nelabai dideli aplinkos klimato pokyčiai gali sąlygoti skirtingą destrukcijos pobūdį to paties stiklo indo skirtingose pusėse. Dėl šios priežasties negalima tiksliai numatyti stiklo destrukcijos poveikio ir padarinių [3]. Nepaisant šio fakto yra įrodymų, jog stiklo destrukcija priklauso nuo jo sudėties ir aplinkos sąlygų [7].



6 pav. Stiklo destrukcijos procesų schema [3].

Išskiriami trys pagrindiniai archeologinio stiklo artefaktų destrukcijos aspektai. Atsižvelgiant į aplinkos sąlygas, jų būklė gali pablogėti dėl: (i) fizinės pažeidimo; (ii)

paviršiaus deformacijos ir (iii) dėl cheminės destrukcijos. Fizinė pažeida gali būti sukelta dėl įvairių priežasčių, kurių dažniausias šaltinis yra: (i) gamybos defektai; (ii) mechaninis smūgis; (iii) temperatūrinis šokas; (iv) įbrėžimai; (v) pirminis apdirbimas. Tuo tarpu paviršiaus deformacijos atsiranda dėl naudojimo specifikos, stiklo paviršiuje (ir tuščiavidurių indų viduje) gali kauptis pašalinės medžiagos. Tai priklauso nuo: (i) naudojimo paskirties; ii) archeologinės aplinkos; iii) metalų korozijos produktų arba metalinių juostelių ar kniedžių dėmės; iv) atmosferos tarša. Cheminės destrukcijos poveikis priklauso nuo stiklo cheminės sudėties ir jo sąveikos su išoriniais veiksniais, kurių svarbiausias – vanduo ir/ar drėgna aplinka (pav. 6) [3].

Kai stiklas sąveikauja su vandeniu, jo paviršiuje atsiranda cheminių pokyčių, kurie vėliau plinta gilyn per visą stiklo struktūrą. Vykstant šiam procesui veikia du mechanizmai: šarminių metalų išplovimas ir stiklo matricos struktūrinė destrukcija. Be vandens, kiti tarpusavyje priklausantys veiksniai, darantys įtaką stiklo destrukcijai, skirstomi į dvi pagrindines kategorijas: i) veiksniai susiję su stiklo gamybos technologija; ii) aplinkos veiksniai t.y. radinių archeologinė aplinka, drėgmės kiekis, pH terpė, tam tikri jonai ir kita [3]. Taip pat yra žinoma, jog stiklas, kurio didelę dalį sudaro švino oksidas yra gana minkštas, todėl jis gana lengvai mechaniškai pažeidžiamas [8]. Maža to, toks stiklas yra lengvai paveikiamas destrukcijos ypač, kai aplinkos pH terpė yra rūgštinė [8–10]:



1.3. Stiklas dažytas švino alavo geltonuoju

Iki Romos imperijos laikų stiklas ir jo dirbiniai buvo mažai paplitę, tai buvo prabangos prekė. Stiklo taikymas buvo dekoratyviniais tikslais ir prilyginamas pusbrangiems akmenims, ypač jei stiklas būdavo spalvotas [1]. Jau nuo 1500 metų prieš mūsų erą, egiptiečiai naudojo šviną gauti dekoratyvinį geltonai matinį stiklą [5]. Atlikti radinių iš įvairių radimviečių tyrimai rodo skirtingą švino kiekį stiklo radinių sudėtyje. Nėra duomenų apie tai, kad švino metalas tiesiogiai būtų naudojamas stiklo gamyboje, todėl jis deginant turėjo būti paverstas į švino oksidą. Žemiau pateikiama ištrauka apie tai, kaip švinas buvo naudojamas stiklo gamyboje iš Heraclius' o tekstų [5]:

Paimk gerą ir blizgantį švino gabalą, įdėk į naują puodynę ir sudegink ugnyje iki purių miltelių. Vėliau imk smėlį ir gerai išmaišyk su tais milteliais taip, kad dviem dalims švino tektų viena dalis smėlio, ir supilk jį į žemę įkastą puodynę. Tada daryki taip, kaip nurodyta stiklo gamyboje, ir įdėk tą iškastą puodynę į krosnį bei maišyk tol, kol visa masė virsta stiklu.

Kitas rašytojas Antonio Neri savo veikale *Dell'Arte Vtraria* (1612 m.) mini, jog stiklo gamyboje gali būti naudojamas tik sudegintas (oksiduotas) švinas, priešingu atveju išsilydęs jis tiesiog nusės į puodynės dugną [5].

Manoma, jog aplinkybės, kurių dėka stiklo amatininkai nuo pirmųjų amžių prieš mūsų erą iki IV-V a. po. Kr. atrado švino stanatą kaip geltoną pigmentą, yra glaudžiai susijusios su metalo apdirbimo procesais, kurių metu buvo apdirbami švinas ir alavas [11]. Kaip pastebėjo Moretti ir Hreglich, sudeginto švino ir alavo metalų mišiniai yra šviesiai geltonos spalvos ir vadinami „šlako“ spalva, gauti lydant būtent šiuos mišinius, kuriuose yra švino ir alavo, o tai stikladirbiams galėjo pasirodyti, kad toks mišinys galėtų būti naudojamas kaip geltonas pigmentas stikle [11].



7 pav. Švino-alavo geltonasis I tipo (kairėje) ir švino-alavo geltonasis II tipo (dešinėje) [12].

Švino-alavo geltonieji pigmentai (pav. 7) yra vieni seniausiai naudojamų tiek stiklo dažyme, tiek tapyboje [13]. Yra žinoma, jog Romos imperijos laikais ir po Romos imperijos žlugimo, švino-alavo geltonasis buvo naudojamas kaip drumstiklis stiklo gamyboje, o 1300 m. po. Kr. naudojamas ir molbertinėje tapyboje [14]. Herman'as Kuhn'as cituoja du švino-alavo geltonojo pigmento gamybos receptus iš Bolonijos Rankraščio (XV amžius):

Receptas 272. Tam, kad pasigamintum geltono stiklo rožinio karoliukams: imk vieną svarą švino ir du svarus alavo, sulydyk juos, tada visiškai sudegink ir gausi stiklą rožinio karoliukams.

Receptas 273. Kad pasigamintum giallolino tapybai: imk du svarus visiškai sudeginto švino ir alavo mišinio, pustrėčio svaro švino suriko ir pusę svaro smėlio iš Val d'Arno 's ir sumaišęs bei gerai susmulkinęs, dėk į krosnį kaitinti.

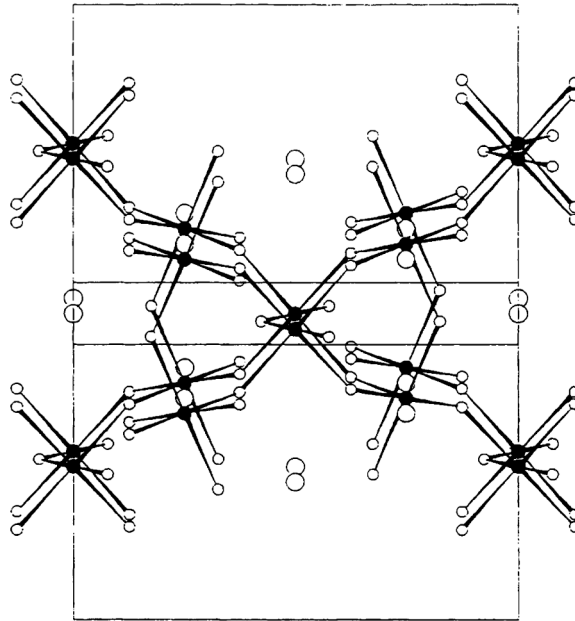
Vienu atveju aprašomas švino ir alavo metalų mišinio deginimas, o kitu – po švino ir alavo mišinio deginimo gauto produkto maišymą ir lydymą su papildomu kiekiu švino oksido ir silicio dioksidu [15, 16]. Galutinė pigmento sudėtis ir spalva priklauso nuo švino ir alavo santykio išdegintame mišinyje [16]. Jeigu švino mažiau, gaunama blyškesnė geltona spalva, o jei daugiau – sodresnė geltona spalva [16]. Švino ir alavo mišinio degimo metu, vykstančius procesus, kurių galutinis produktas – I tipo švino-alavo geltonasis aprašo šios reakcijos [16]:



Švino-alavo geltonasis pigmentas gali būti dviejų tipų. Švino-alavo geltonasis pigmentas I tipo, kurio sudėtis išreiškiama formule Pb_2SnO_4 , dažniausiai naudojamas molbertinėje tapyboje [14, 15, 17]. Pastarasis viduramžių rankraščiuose italų kalba, dar vadinamas *zalolin* (kartais – *zallolino*) [17]. Tuo tarpu II tipo pigmentas *zalolin da vazari* dar vadinamas, alavo geltonasis puodžiams, buvo kone dvigubai brangesnis už I tipo švino-alavo geltonąjį dėl savo paruošimo būdo [17].

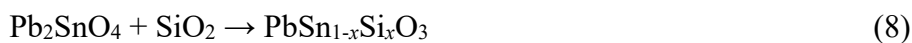
Kituose šaltiniuose teigiama, kad II tipo švino-alavo geltonasis stiklo gamyboje rasdavosi kaip šalutinis produktas, tačiau tapyboje būdavo naudojamas žymiai rečiau nei I tipo pigmentas [14]. Manoma, jog II tipo švino-alavo geltonojo paplitimas susijęs su vietovės ekonominiu išsivystymu, t.y. kuo labiau toje vietovėje buvo išsivysčiusi stiklo apdirbimo industrija, tuo dažniau naudojamas šio II tipo pigmentas [14].

Jo stechiometrinė sudėtis iki šiol nėra tiksliai apibūdinta ir galimai yra kintanti jo sintezės metu [17]. Clarkson'as ir kiti bendraautoriai aprašo laboratorijoje susintetino švino-alavo geltonojo I ir II tipą ir atlikę Rentgeno spindulių difrakcinę analizę nustatė, kad Sn ir Si atomai II tipo švino-alavo geltonajame pigmente gali pasiskirstyti atsitiktine tvarka (8 pav.) [14].



8 pav. Švino-alavo II tipo kristalinė struktūra ($\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$). Pilnaviduriai apskritimai – Sn/Si; didesni tuščiaviduriai – Pb; maži tuščiaviduriai – O ($x \approx 1/4$) [14].

Jie taip pat teigia, kad laboratorijoje II tipo švino-alavo geltonasis pigmentas iš atitinkamų oksidų susintetintas negali būti ir pasiūlė sintezės eigą, kurios metu I tipo švino-alavo geltonasis pigmentas maišomas su silicio dioksidu masių santykiu 1:1 ir kaitinamas 900°C temperatūroje, 5 valandas, o šį procesą aprašė tokia lygtimi (čia $x \approx 1/4$) [14]:



Tolimesnis II tipo pigmento kristalografinis tyrimas parodė, kad jo kristalinė struktūra (erdvinė grupė $Fd\bar{3}m$) artima mineralui pirochlorui [17]. Tuo tarpu Molera XRD metodu tyrinėdama alavo oksidu drumstintas švino glazūras ($\text{PbO-SiO}_2\text{-SnO}_2$ sistema), nustatė, kad aukštesnėje nei 600°C temperatūroje susidaro metastabilios PbSnO_3 kristalinės fazės (JCPDS kortelės numeris 17-607) [18]. Tačiau ji taip pat nustatė, kad prie aukštesnės nei 900°C temperatūros, PbSnO_3 skyla į PbO , SiO_2 ir SnO_2 [18]. Analizuojant mokslinę literatūrą, matome, kad tiek PbSnO_3 , tiek $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ apibūdinami, kaip pigmentai naudojami stiklo gamyboje.

2003 metais atlikti archeologiniai tyrimai parodė (Schaffhausen kantonas, Šveicarija), kad švino-alavo geltonasis buvo ne tik tiesiogiai perdirbamas į stiklo karoliukus, bet taip pat gaminamas kaip pigmentas. Daiktiniai įrodymai iš gyvenvietės yra susiję su daugybe skirtingų amatų, tokių kaip audimas ir sidabro kalvystė, taip pat rastas didelis kiekis įvairių

spalvų stiklo karoliukų. Didžiausias tiriamasis dėmesys skirtas keliems lydymo tiglių fragmentams, kurių sienelės padengtos ryškiai geltonu stiklišku sluoksniu ir stiklo karoliams, kurie aptinkami Schaffhausen'o kantone (Šveicarija). Lyginant karolių ir stiklo masės ant tiglių sienelių sudėtį, paaiškėjo, kad greičiausiai gautas pigmentas buvo [13].

Švino stiklas buvo labiausiai paplitęs stiklo karolių gamyboje ir tik retais atvejais kitų stiklo dirbinių gamybai iki maždaug XVI-XVII a. po Kr. Vis dėl to jis buvo paplitęs mišiniuose su silicio dioksidu iki pat XIX a. [1].

1.4. Archeologinio stiklo sudėties apibūdinimo metodai

Vienas svarbiausių aspektų tyrinėjant archeologinius radinius yra nedestruktyvių ir neinvazinių analizės metodų parinkimas. Todėl atliekant tyrimus, stengiamasi išgauti kiek įmanoma daugiau informacijos ir išvengti nebūtinų destruktinės analizės metodų, nes analizės objektas yra kultūrinio paveldo dalis.

Šiame skyriuje aptariami pavyzdžiai, kuomet derinant analizės metodus buvo sėkmingai apibūdinta archeologinių stiklinių radinių sudėtis, morfologija, dažymui naudoti pigmentai bei stiklo destrukcijos procesai.

Nagrinėjant archeologinio stiklo sudėtį, paprastai derinami keli analizės būdai. Pavyzdžiui viename tiriamajame darbe pasitelkus Ramano mikrospektroskopijos analizės metodą ir derinant jį su elementine analize bei Rentgeno spindulių difrakcine analize, buvo sėkmingai identifikuoti pigmentai, kuriais nudažyti karoliukai iš Šri Lankos bei Omano [19]. Mėginai sugrupuoti į tris grupes: (1) sluoksniuoto stiklo karoliukus; (2) disko formos karoliukus ir (3) švino stiklo karolius (9 pav.) [19].

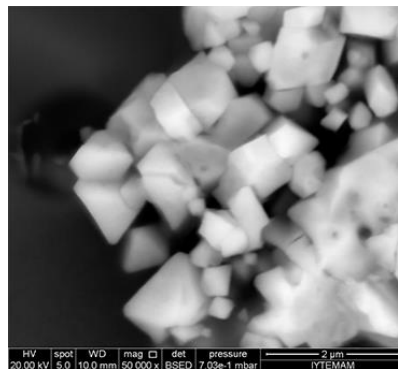


9 pav. Ištirti sluoksniuoto stiklo ir disko formos karoliukai [19].

Nustatyta, jog (1) grupės karoliukai pagaminti iš šarmų silikatinio stiklo, kuriame dominuoja natris. Iš Ramano spektrų identifikuotas SnO_2 , kuris buvo naudotas kaip

drumstiklis. Taip pat buvo nustatytas ir kalcio fosfatas, kuris stiklui suteikia kaulo baltumo spalvą. Kaip parodė analizės rezultatai, (2) grupės karoliukams oranžinę spalvą suteikia stiklo matricioje esantys kuprito (Cu_2O) kristalai. Taip pat aptikta, jog geltoną spalvą suteikia II tipo švino-alavo geltonasis pigmentas. Tuo tarpu (3) švino stiklo karolių matricioje vyrauja švino oksidas (PbO) [19].

Kitoje studijoje buvo tyrinėta Antandros (vakarų Turkija) vietovėje rastos mozaikino stiklo plytelės. Elementinės sudėtis tyrimas, atliktas Rentgeno fluorescencinės analizės metodu (XRF), parodė, jog plytelės pagamintos iš maišytų šarmų silikatinio stiklo. Geltonose ir žaliose plytelėse buvo užfiksuotas žymiai didesnis švino kiekis (iki 22,6 %) [20]. Drumstikliai ir dažikliai buvo identifikuoti derinant skleidžiamąją elektronų mikroskopiją (SEM) ir Rentgeno spindulių difrakcinę analizę (XRD). Keliose plytelėse buvo aptikta švino antimonato ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) kristalinės fazės, kuris ir suteikia geltoną spalvą. Kito tipo plytelėse analizės rezultatai parodė esant kalcio antimonato kristalų (CaSb_2O_6 – baltos spalvos). Remiantis SEM nuotraukomis, nustatyta, jog kristalinės fazės (10 pav.) susidarė dar plytelių gamybos metu [20]. Remiantis XRF analizės rezultatais, nustatyta, jog plytelėms spalvą suteikia pereinamųjų metalų jonai [20].



10 pav. SEM daryta švino antimonato kristalų inkluzo stiklo matricioje, nuotrauka [20].

II. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Naudoti palyginamieji pigmentai

Tyrimui naudoti palyginamieji pigmentai:

- Švino-alavo geltonasis I tipo Pb_2SnO_4 (gamintojas: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Vokietija);
- Švino-alavo geltonasis II tipo, $PbSnO_3$ arba $PbSn_{1-x}Si_xO_3$ (gamintojas: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Vokietija);
- Masikotas, PbO (gamintojas: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Vokietija)

2.2. Tyrimo metodai

Optinė mikroskopija: archeologinių stiklo karolių skerspjūviai ir paviršiai apžiūrėti bei fotografuoti per mikroskopą SZM-2, OPTIKA, B5 camera, 5.1 MP CMOS, kurio didinimo geba 7–45 kartų.

SEM/EDX analizė: tiriamųjų mėginių morfologijai apibūdinti ir elementinei sudėčiai nustatyti buvo taikytas SEM/EDX metodas. Tyrimas atliktas *Hitachi TM-3000* (Tokijas, Japonija) skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu su rentgeno spindulių energijos dispersijos detektoriumi. Elementinė sudėtis analizuota pagal L ir K spektrų linijas. Buvo atliekama taškinė bei pasirinkto ploto analizė, taip pat sudaromas mėginio elementinis žemėlapis.

XRD analizė: Archeologinių karolių bei palyginamųjų pigmentų kristalinių fazių sudėtis buvo nustatoma *D8 Advance* difraktometru naudojant $Cu K\alpha$ ($U = 40,0$ kV; $I = 40,0$ mA; $\lambda = 1,54060$ Å) spinduliuotę. Difraktogramos užrašytos 2θ kampų $10,000 - 89,997^\circ$ srityje, matavimų žingsnis $0,001^\circ$. Difraktogramos užrašymo trukmė pigmentų standartų miltelių tabletėms ir stiklo karoliams - 360 min. Gautos difraktogramos šifruotos naudojant PDF2010 kartoteką. Difraktogramoms analizuoti naudota EVA programinė įranga.

Ramano spektroskopija: tyrimui naudotas *Renishaw InVia* micro-Raman sklaidos spektrometras. Sužadinimui naudoto lazerio (Renishaw) šviesos bangos ilgis 532 nm, kartu naudota 1800 linijų/mm difrakcinė gardelė, lazerio galia ties mėginiu 0,45 mW (1%), ir lazerio (Renishaw) šviesos bangos ilgis 785 nm, kartu naudota 1800 linijų/mm difrakcinė gardelė ir Eclipse filtras, lazerio galia ties mėginiu 4,6 mW (5%). Naudoti objektyvai: Olympus LMPlanFL N, didinimas 50x; NA 0.5; darbinis atstumas 10.6 mm; Leica N Plan EPI, didinimas 50x; NA 0.75; darbinis atstumas 0.4 mm. Kalibravimui naudotas vidinis

silicio standartas (520 cm^{-1}) ir elementinės sieros standartas (219 cm^{-1}). Gauti spektrai apdoroti *MS Excell* ir *OriginPro 2020b* programomis.

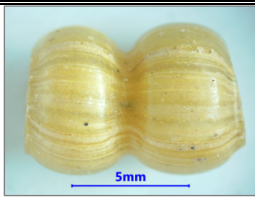
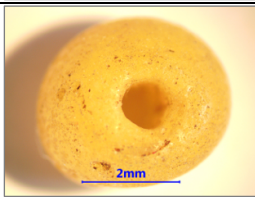
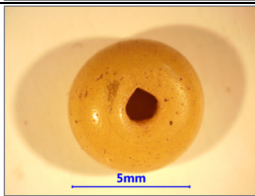

2.3. Tiriamų archeologinių karolių aprašymas

Lietuvoje archeologinių tyrimų metu aptinkami stiklo karoliai paprastai klasifikuojami ir aprašomi pagal spalvą ir formą. Tačiau vis dar trūksta stiklo dirbinių išsamios cheminės sudėties tyrimų ir apibūdinimo.

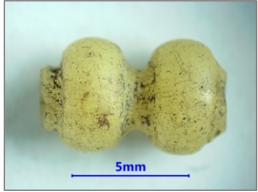
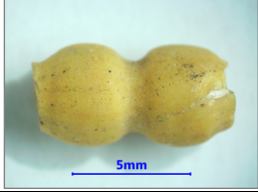
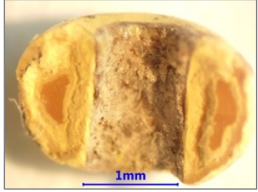
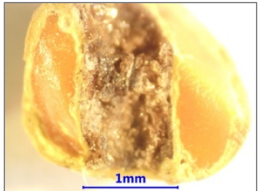
Šiame darbe pristatome aštuonių geltonos spalvos karoliukų iš skirtingų Lietuvos regionų radimviečių analizės rezultatus gautus derinant instrumentinius (OM, SEM/EDX, XRD, mikro-Ramano spektroskopija) tyrimo metodus. Tiriamųjų mėginių nuotraukos su detalio informacija pateiktos 1 lentelėje. Prieš atliekant tyrimus, bandinių paviršius nuvalytas etanoliu (96 %).

1 lentelė

Tiriamųjų archeologinių stiklo karolių radimvietės, datavimas bei trumpas apibūdinimas

Nuotrauka	Vietovė/ radimvietės	Unikalus kodas	Sutrumpintas kodas	Amžius	Apibūdinimas
	Žašinas	K.31 AR618:16 6	ŽS.K31.618	IX-X/XI a.	Karoliukas dvigubas, vienas iš vėrinio, stikliškas, geltonos spalvos
	Palanga	K.347 AR396:25 71	PA.K347.2571	IX a.	Karoliukas cilindro formos, vienas iš vėrinio, stikliškas, geltonos spalvos
	Laiviai	K.237 E2:1478	LA.K237.1478	VIII-XI a.	Karoliukas statinaitės formos, vienas iš vėrinio, stikliškas, geltonos spalvos
	Laiviai	K.181 AR2:974	LA.K181.947	XI-XII a.	Karoliuko pusė, vienas iš vėrinio, netaisyklingos formos, suskilę, matinės geltonos spalvos.

1 lentelės tęsinys

Nuotrauka	Vietovė/ radimvietės	Unikalus kodas	Sutrumpintas kodas	Amžius	Apibūdinimas
	Kaukai- Obelytė	pl I AR500:28 2	KO.PI.282.1	X-XI a.	Karoliukai dvigubi, du iš vėrinio, stikliškas, geltonos spalvos
	Kaukai- Obelytė	pl I AR500:28 2	KO.PI.282.2	X-XI a.	Karoliukai dvigubi, du iš vėrinio, stikliškas, geltonos spalvos
	Kernavė- Kriveikiškės	A-7486	KP.191.1	XIII-XIV a.	Karoliuko pusė, vienas iš vėrinio, neskaidrūs, netaisyklingos formos, apie 1,5–3 mm skersmens, suskilę, matinės geltonos spalvos, stikliška šerdis.
	Kernavė- Kriveikiškės	A-7486	KP.191.2	XIII-XIV a.	Karoliuko pusė, vienas iš vėrinio, netaisyklingos formos, apie 1,5–3 mm skersmens, suskilę, matinės geltonos spalvos, stikliška šerdis.

Palyginamiesiems tyrimams parinkti geltonos spalvos karoliai išsiskiria į dvi kategorijas:

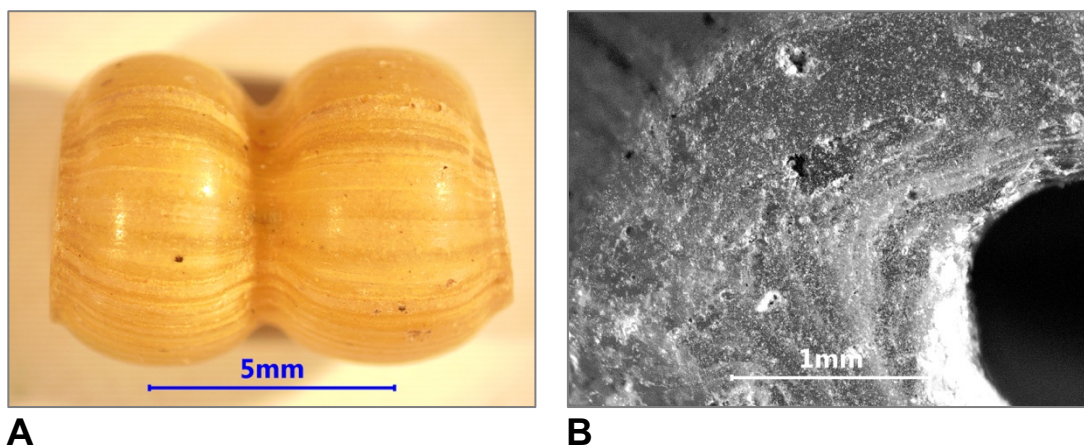
- vieni iš jų (LA.K181.974, KP.191.1 ir KP.191.2) yra geltonos spalvos ir neskaidrūs, netaisyklingos formos, apie 1,5–3 mm skersmens, suskilę; vizualiai jie labiau panašūs į keraminius nei į stiklo dirbinius; dviejų karoliukų branduolys – stikliškas, blizgus, ryškiai geltonos spalvos, trečiojo – nepermatoma, matinė geltona.
- Kiti (ŽS.K31.618, PA.K347.2571, LA.K237.1478, KO.PI.282.1 ir KO.PI.282.2) – geltonos spalvos ir stikliški, išlaikę savo formą.

Lentelėje 1 pateikiamas unikalus ir sutrumpintas karoliukų žymėjimas, kurio bus laikomasi pateikiant analizės rezultatus.

III. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Karoliukų tyrimas ir apibūdinimas optinės mikroskopijos metodu

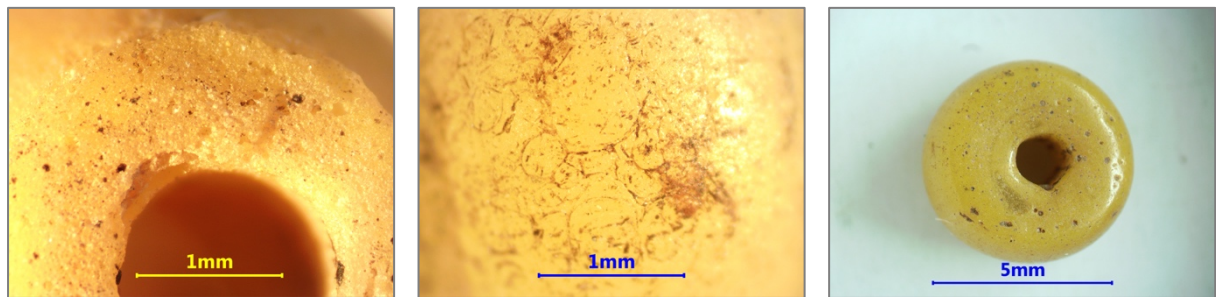
Geltono stiklo karoliukų ŽS.K31.618, KO.PI.282.2, KO.PI.282.1, LA.237.1478, KP.191.1, KP.191.2 ir LA.K181.974 optinės nuotraukos pateikiamos 11, 12 ir 13 paveiksluose.



11 pav. Karoliuko ŽS.K31.618 pasukto šonu (A, padidintas 1 kartą) optinės tikrų spalvų ir pjūvio (B, padidintas 4 kartus) monochromatinė, padidinto kontrasto nuotraukos

Analizuodami karoliuko ŽS.K31.618 optines nuotraukas (11 pav.) matome taškinės destruktijos židinių pažeistą paviršių (A ir B). Tokie židiniai matomi ir 12 paveiksle pateiktų karoliukų KO.PI.282.2 bei LA.237.1478 (atitinkamai A ir C) paviršiuje, o KO.PI.282.1 paviršiuje (atitinkamai B) matomos dėl destruktijos susidariusios juostinės gijos.

Karoliuko ŽS.K31.618 paviršiuje (11 pav., A) esančios gijos yra matomos dėl skirtingo lūžio rodiklio. Tai susiję su gamybos technologiniais ypatumais: pradinė stiklo masė suformuota iš skirtingų atspalvių geltono stiklo, tada ji ištempiamas, o gautame virbe peiliu suformuojami grioveliai ir jis supjaustomas į karoliukus [3, 21]. Karoliuko optinėje nuotraukoje (11 pav., B) išryškėja stiklo formavimo sluoksnai.



A 12 pav. Karoliukų KO.PI.282.2 (A, padidintas 4 kartus) KO.P1.282.1 (A, padidintas 4 kartus)
B LA.237.1478 (A, padidintas 1 kartą)
C

Analizuodami 13 paveiksle pateiktų karoliukų nuotraukas, gerai matome karoliukų skerspjūvio struktūrą. Karoliukai KP.191.1, KP.191.2 ir LA.K181.974 turi balzganą paviršinį sluoksnį, o skilimo vietoje – neskaidrią, matinę, geltoną sritį. Tuo tarpu tik KP.191.1 ir KP.191.2 karoliukai turi geltonos spalvos stiklišką šerdį.



A 13 pav. Karoliukų KP.191.1 (A, padidinta 1 kartą), KP.191.2 (B, padidinta 1 kartą) ir
B LA.K181.974 (C, padidinta 2 kartus) optinės nuotraukos
C

3.2. Karoliukų bei palyginamųjų pigmentų tyrimas ir apibūdinimas Rentgeno spindulių dispersinės analizės metodu (SEM/EDX)

Anksčiau aprašytų karoliukų (žr. 1 lentelę) atlikta SEM/EDX analizė tiesiai nuo karoliuko paviršiaus leido palyginti stiklo elementinę sudėtį bei jų morfologiją ir priskirti juos tam tikrai stiklo rūšiai. Stikliški geltonos spalvos karoliukai (ŽS.K31.618, PA.K347.2571, LA.K237.1478, KO.PI.282.1 ir KO.PI.282.2) tirti nuo paviršiaus, kituose - geltonos spalvos matiniuose karoliukuose (LA.K181.974, KP.191.1 ir KP.191.2) tyrimas atliktas skerspjūvyje. Palyginamųjų pigmentų elementinė analizė atlikta nuo pigmentų miltelių suspaustų į tabletę paviršiaus. Karoliukų ir palyginamųjų pigmentų EDX analizės rezultatai pateikti 2 lentelėje.

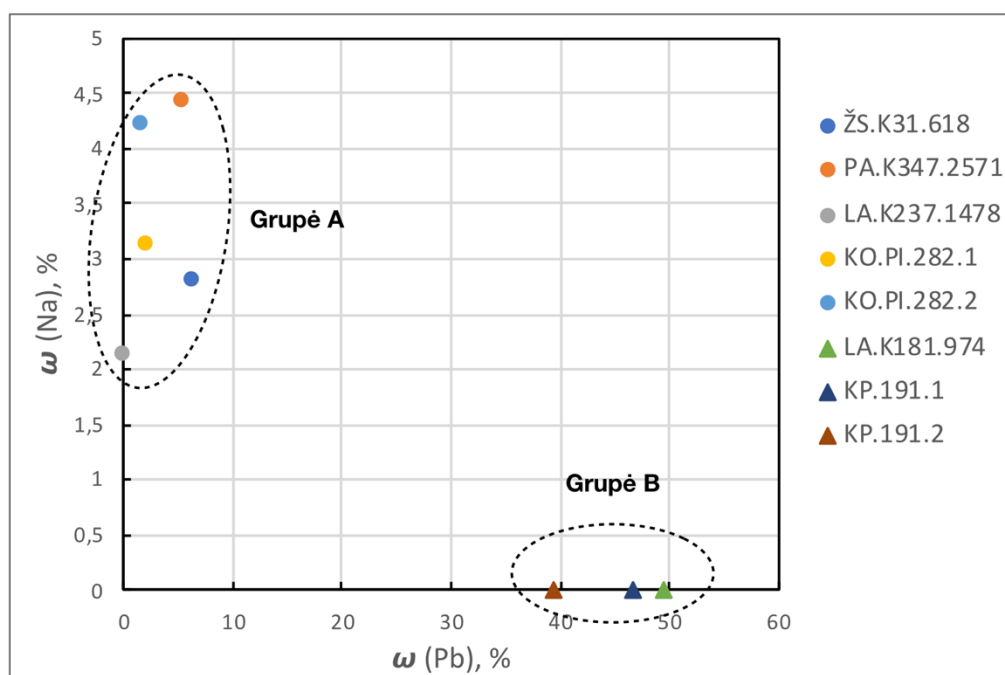
2 lentelė

Karolių elementinė sudėtis nustatyta SEM/EDX metodu, pateikta masės %.

	ŽS.K31.618	PA.K347.2571	LA.K237.1478	KO.PI.282.1	KO.PI.282.2	LA.K181.974	KP.191.1	KP.191.2	II tipo Pb-Sn geltonasis	I tipo Pb-Sn geltonasis	Masikotas
C	28,19	19,06	16,48	29,15	25,09	17,98	28,21	12,59	8,84	5,51	7,05
O	45,87	44,03	61,18	50,47	53,58	20,78	15,22	28,93	27,86	23,17	24,26
Na	2,82	4,44	2,13	3,14	4,22	-	-	-	0,29	-	-
Al	0,76	1,26	2,67	1,28	0,77	1,31	0,58	0,78	2,21	-	0,23
Mg	0,94	1,68	1,05	1,01	1,14	-	-	-	-	-	-
Si	11,84	18,32	14,15	10,89	11,92	4,06	4,48	6,65	7,67	-	-
Sn	2,51	-	-	-	-	6,41	4,94	11,12	3,39	15,53	-
Fe	0,43	1,06	0,55	0,27	0,14	-	-	0,66	-	-	-
Pb	4,42	4,37	-	1,37	1,19	49,45	46,57	39,28	49,18	55,79	68,46
Cl	0,4	0,57	0,28	0,32	0,24	-	-	-	-	-	-
P	-	-	0,14	0,16	-	-	-	-	-	-	-
K	0,82	1,05	0,65	0,91	0,66	-	-	-	-	-	-
Ca	1,01	3,18	0,58	1,02	1,06	-	-	-	0,54	-	-
Mn	-	0,54	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	0,46	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Lyginant visų karoliukų analizės rezultatus pastebėta, kad geltonos spalvos matiniai karoliukai (LA.K181.974, KP.191.1 ir KP.191.2) išsiskiria dideliu švino (39-49 %) ir palyginti mažu silicio (4,06 - 6,65 %) kiekiu, taip pat juose nustatytas alavas (4,94-11,12 %). Analizuotuose stikliškuose geltonos spalvos karoliukuose (ŽS.K31.618, PA.K347.2571, LA.K237.1478, KO.PI.282.1 ir KO.PI.282.2) nustatyta: Si (10,89-18,32 %), Na (2,13-4,44 %), K (0,65-1,05 %), Ca (0,58-3,18 %) ir sąlyginai nedidelis Pb (1,19-4,42 %) ir Sn (0-2,51 %) kiekis.

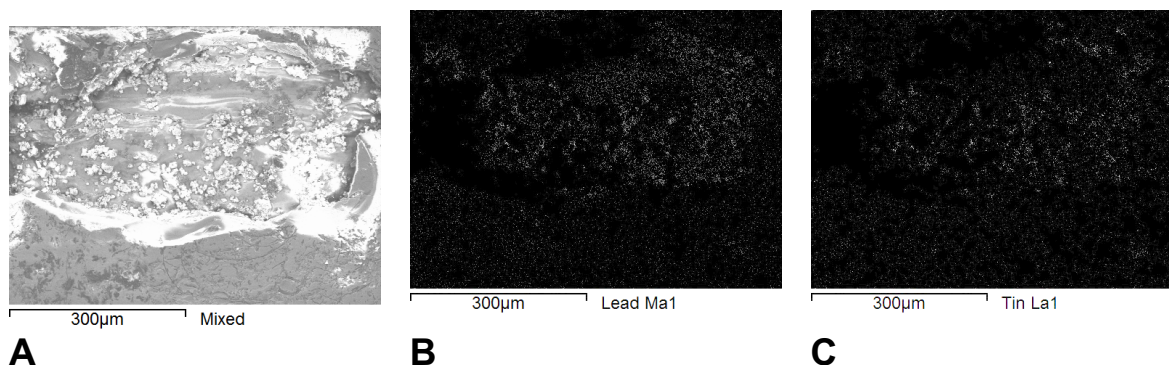
Siekiant karoliukus sugrupuoti, sudaryta dvikomponentė diagrama švinas-natris (14 pav.). Analizuojant gautą grafiką, akivaizdžiai išsiskiria dvi stiklo karoliukų grupės. Grupės A karoliukų matricioje dominuoja natris, o grupės B – švinas. Tai leidžia daryti prielaidą, jog grupės A stikliški karoliukai priskirtini maišytų šarmų silikatiniams stiklams, tuo tarpu grupės B matiniai – švino silikatiniam stiklui. Kitų elementų pėdsakai galimai pakliuvo iš archeologinės aplinkos ir augalų pelenų. Aliuminio į stiklą patenka dėl smėlyje esančių feldšpatų ir molio priemaišų [1]. Tuo tarpu kalcis ir magnis patenka su augalų pelenais, kaip mineralinė priemaiša [1].



14 pav. Natrio ir švino kiekių palyginimo grafinis atvaizdavimas.

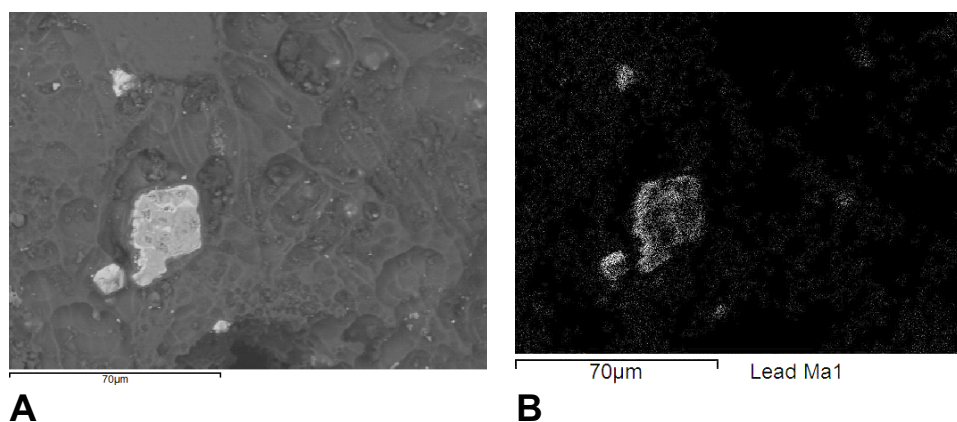
Paveiksle 15 pateikta geltono matinio karoliuko (ŽS.K31.166) skilimo vietos paviršiuje esančių mikrostruktūros/morfologijos SEM nuotrauka (A nuotrauka). Kartu pateikiami švino (B nuotrauka) ir alavo (C nuotrauka) elementiniai žemėlapiai leidžia manyti,

jog stiklo matricoje matomi netolygiai pasiskirsčiusios švino alavo geltonojo pigmento dalelės.



15 pav. Karoliuko iš Žąsino (ŽS.K31.166) griautinio kapo, paviršiaus SEM nuotrauka (A) ir elementiniai žemėlapiai švino bei alavo pasiskirstymui atvaizduoti (atitinkamai B ir C).

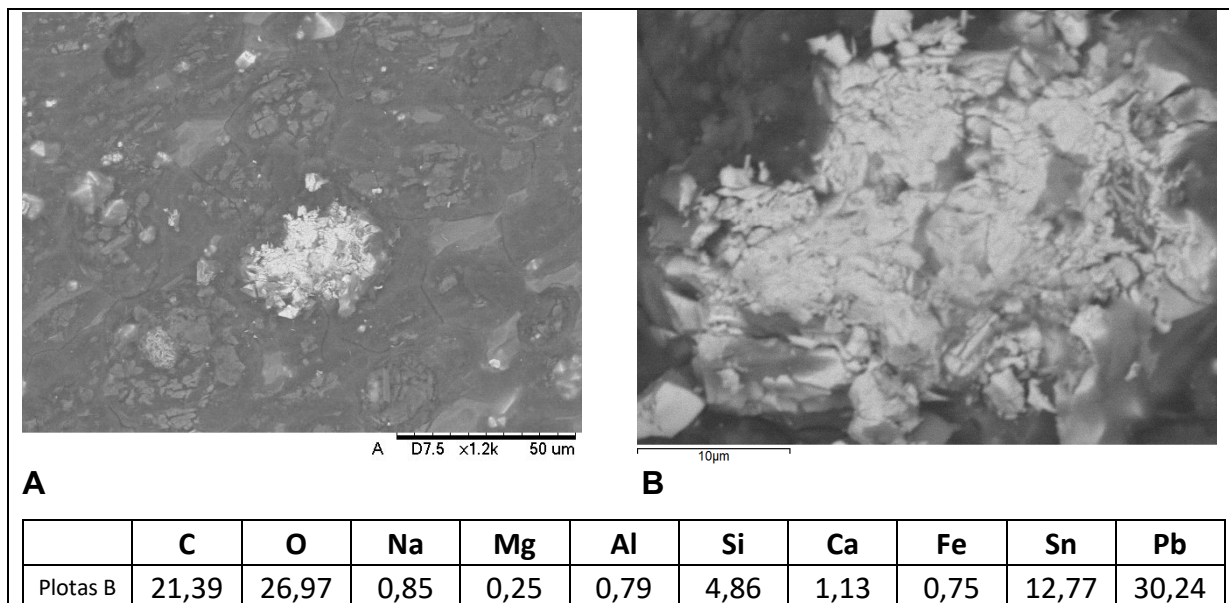
Paveiksle 16 pateiktoje stikliško geltono karoliuko PA.K347.2571 SEM nuotraukoje (A nuotrauka) matyti įvairaus dydžio nevienodai pasiskirsčiusių darinių (šviesiai pilka spalva). Nuotraukoje B pateiktas elementinis žemėlapis leidžia manyti, jog tai galimai pigmento dalelės.



16 pav. Karoliuko iš Palangos (PA.K347.2571) griautinio kapo, paviršiaus SEM nuotrauka (A) ir elementinis žemėlapis švino pasiskirstymui atvaizduoti (B).

Karoliuko KO.PI.282.2 paviršiaus SEM nuotraukoje (3 lentelė, nuotrauka A) matome destrukcijos paveiktoje stiklo matricoje esančią šviesiai pilką, netvarkingos formos inkluzinę dalelę. Buvo atlikta jos (B) elementinė analizė, o rezultatai pateikti 3 lentelėje.

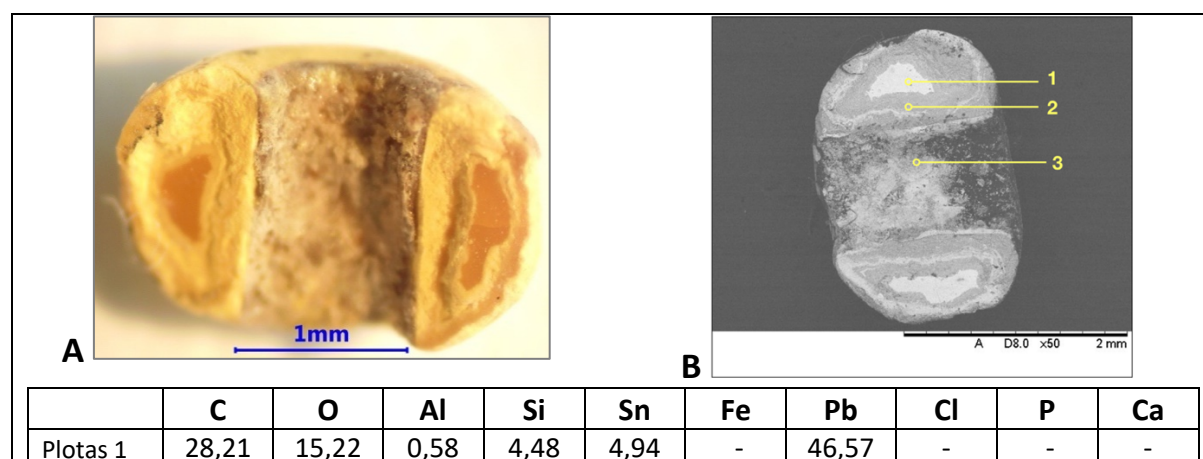
Karoliuko KO.PI.282.2 paviršiuje matoma sankaupa (A) ir jos (B) elementinės analizės rezultatai, masės %



Sprendžiant iš SEM nuotraukos ir remiantis elementinės analizės rezultatais, galime teigti, jog tai galėtų būti švino alavo geltonojo pigmento dalelė.

Lygindami **matinio geltono** karoliuko KP.191.1 optinę ir SEM nuotraukose pateiktus vaizdus (4 lentelė, A ir B paveikslai), matome skirtingų skilimo vietų makrostruktūros vaizdus.

Karoliuko KP.191.1 optinė (A) ir SEM nuotraukos (B). Karoliuko stiklo elementinės sudėties skirtingose karoliuko skilimo vietose, analizės rezultatai, masės %.



4 lentelės tęsinys

Plotas 2	21,92	19,38	0,37	4,02	8,56	-	43,71	-	-	2,04
Plotas 3	38,71	27,68	0,96	2,85	2,05	0,51	21,18	0,45	2,06	4,06

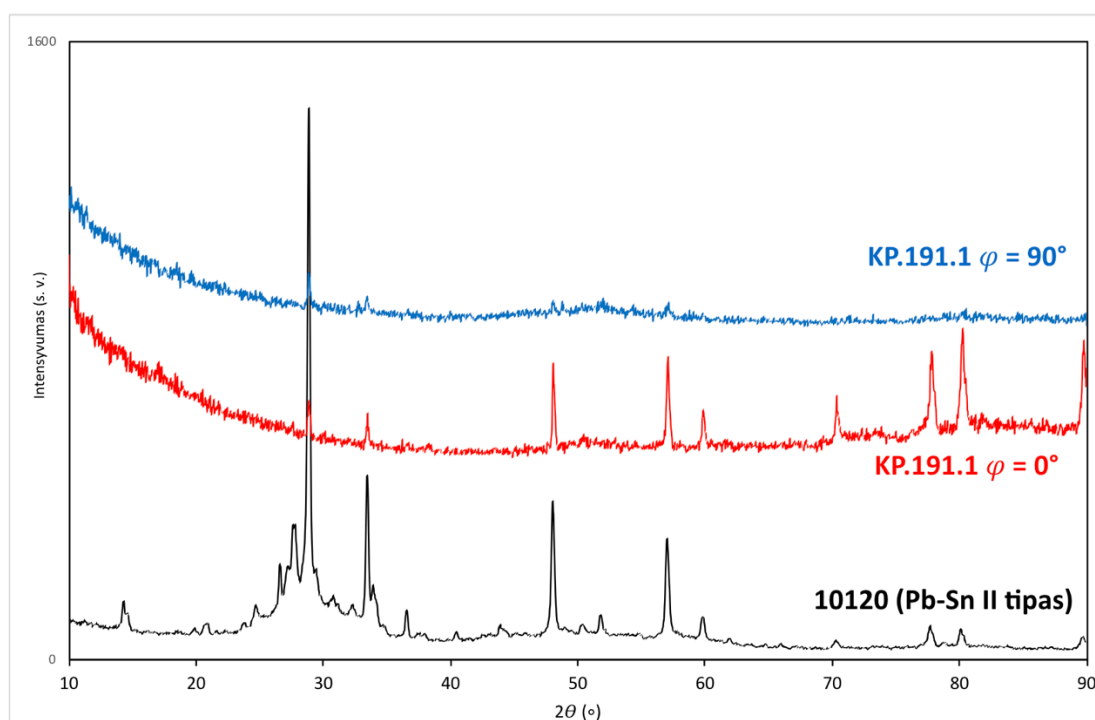
Matome, kad stikliškas geltonos spalvos branduolys (1, B nuotrauka) yra nepažeistas, tuo tarpu neskaidri, ryškiai geltona matinė sritis (2, B nuotrauka) yra destrukcijos paveikta švino silikatinio stiklo matrica, kurioje destrukcijos procesams vykstant, švino kiekis stiklo matricoje palaipsniui mažėja, todėl jos tankis taip pat sumažėja. SEM nuotraukoje (B paveikslas) šios sritys tamsiai pilkos.

Lyginant skirtingų skilimo vietų plotų elementinės analizės rezultatus matome, kad stikliško branduolio sudėtyje vyrauja švinas (46,57 %). Taip pat aptikta alavo (4,94 %), silicio (4,48 %), deguonies (15,22 %), aliuminio (0,58 %). Palyginus karoliuko paviršiaus, matome, kad paviršiuje yra mažiau švino (21,18 %), alavo (2,05 %), silicio (2,85 %), tačiau daugiau deguonies (27,68 %), anglies (38,71 %), taip pat aptikti maži kiekiai kalcio (4,06 %), geležies (0,51 %), chloro (0,45 %), fosforo (2,06 %).

Apibendrinami gautus rezultatus matome, kad pagal stiklo matricos sudėtį, karoliukus galima suskirstyti į dvi grupes: maišytų šarmų silikatinio ir švino silikatinio stiklo. Tiriant maišytų šarmų silikatinio stiklo karoliukų paviršių buvo pastebėti netaisyklingos formos inkluzai, kurių sudėtyje aptikta daug švino ir alavo. Tai leidžia daryti prielaidą, jog tai – švino-alavo geltonojo pigmento dalelės. Tuo tarpu švino silikatinio stiklo karolių paviršiuje nustatytas fosforas, kalcis, chloras, liudija apie per ilgą laiką vykusius stiklo destrukcijos procesus bei galimus fosforo junginių susidarymas iš archeologinės aplinkos.

3.3. Karoliukų bei palyginamųjų pigmentų tyrimas ir apibūdinimas Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu

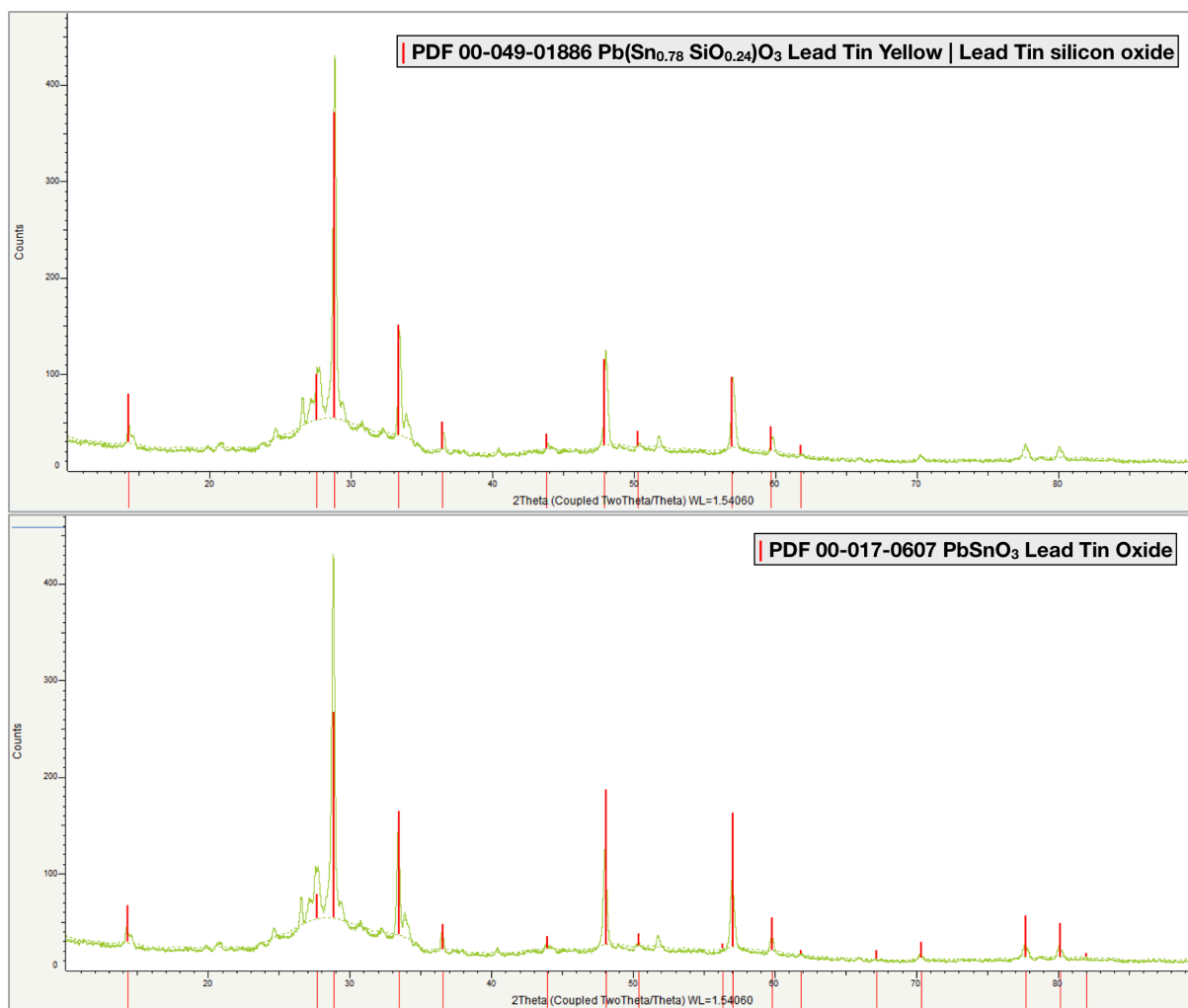
Siekiant nustatyti archeologinių karoliukų stiklui geltoną spalvą suteikiančio pigmento fazinę sudėtį atliktas karoliukų tyrimas Rentgeno difrakcinės analizės metodu. Palyginimui taip pat užrašytos ir palyginamųjų I tipo švino-alavo geltonojo, II tipo švino-alavo geltonojo ir masikoto pigmentų difraktogramos. Pigmente ir karoliukuose esančios kristalinės fazės identifikuotos remiantis elementinės analizės rezultatais.



17 pav. Karoliuko KP.191.1 bei švino alavo geltonojo II tipo difraktograma (Kremer Pigmente) Rentgeno spindulių difraktograma

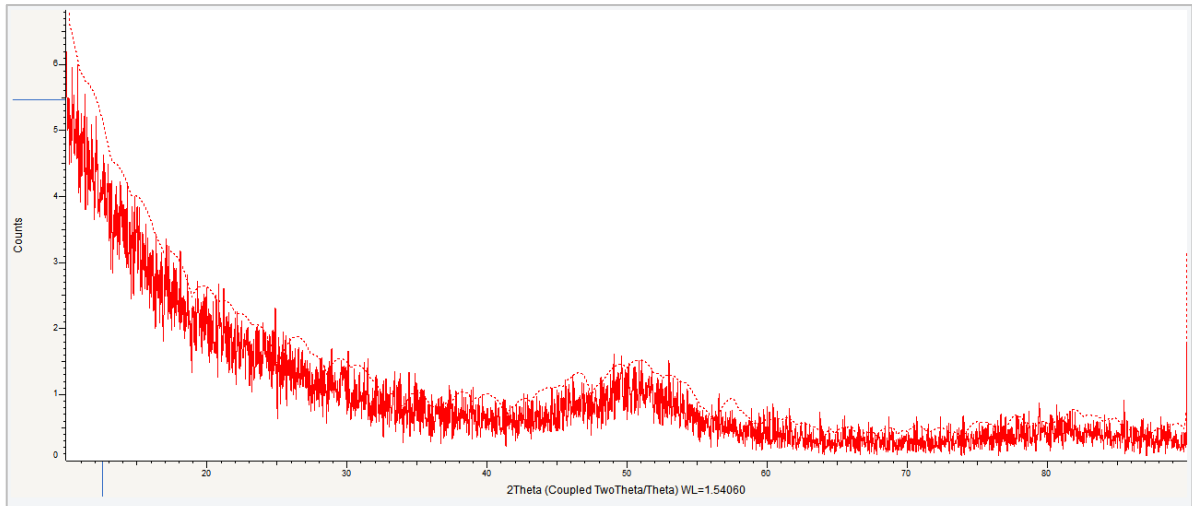
Paveiksle 17 pateiktos matinio geltono karoliuko KP.191.1 difraktogramos užrašytos skirtingiems posūkio kampams plokštumoje bei II tipo švino-alavo geltonojo difraktograma (Kremer Pigmente). Abiejų difraktogramų pagrindinių difrakcinių maksimumų padėtys sutampa su palyginamojo pigmento difrakciniais maksimumais. Skirtingus to paties mėginio intensyvumus galima paaiškinti kristalinės pigmento fazės polikristališkumu. Dėl šios priežasties gali skirtis būdingų difrakcinių atspindžių intensyvumai.

Atlikus detalesnę švino-alavo geltonojo II tipo XRD analizę, paaiškėjo, kad šie maksimumai gali būti priskirti dviem pigmento atmainoms (18 pav.).



18 pav. II tipo švino-alavo geltonojo (Kremer Pigmente) difrakcinių atspindžių palyginimas su II tipo švino-alavo geltonuoju (PDF 00-049-01886) ir švino alavo oksidu (PDF 00-017-0607)

Mokslinėje literatūroje pateikiami skirtingi aiškinimai apie II tipo švino-alavo geltonojo struktūrą. Teigiama, kad jo sudėtis priklausys nuo pradinių žaliavų masių santykio ir sintezės temperatūros [11, 15, 18]. Išsamesnis šio pigmento kristalografinis tyrimas nebuvo atliktas, kadangi tai nebuvo pagrindinis šio darbo tikslas.

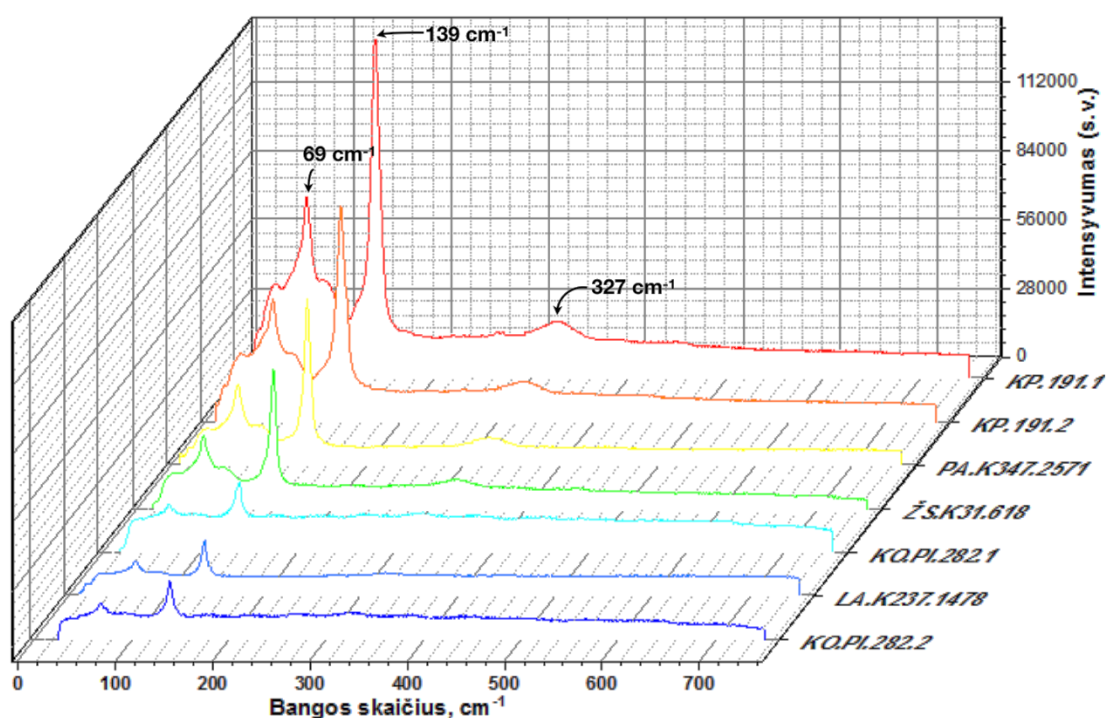


19 pav. Karoliuko ŽS.K31.618 Rentgeno spindulių difraktograma

Kitų karolių fazinės sudėties identifikavimas Rentgeno difrakcinės analizės metodu nebuvo sėkmingas gautos difraktogramos rodo amorfinėms (stiklui) medžiagoms būdingą išplitusią smailę 2θ kampų $40-60^\circ$ srityje (19 pav.). To priežastis yra galimai per maža pigmento koncentracija ir netolygus pasiskirstymas stiklo matricoje.

3.4. Karoliukų bei palyginamųjų pigmentų tyrimas ir apibūdinimas mikro-Ramano spektroskopijos metodu

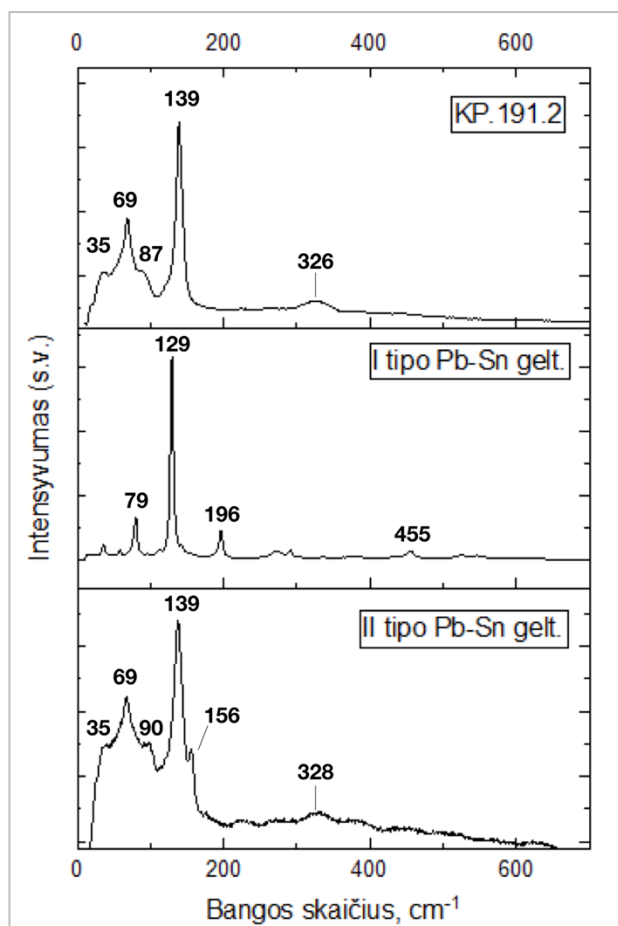
Siekiant papildyti/patikslinti geltono pigmento tyrimo rezultatus, buvo atlikta karoliukų mikro-Ramano spektroskopijos analizė. Paveiksle K pateikti visų mėginių, išskyrus LA.K181.947 spektrai. Pastarojo mėginio spektras pateiktas 20 paveiksle ir aptariamas atskirai.



20 pav. Geltonos spalvos archeologinių karoliukų Ramano sklaidos spektrų suvestinė

Tiriamųjų karolių Ramano sklaidos spektrų suvestinėje aiškiai matome pasikartojančias, charakteringos formos smailes ties 69, 139 ir 327 cm⁻¹. Ši tendencija parodo, kad galimai stiklo matricoje yra tas pats junginys, kuris priskirtinas II tipo švino-alavo geltonajam pigmentui.

Detalesniam apibūdinimui 21 paveiksle pateikiami karolių ir II tipo švino-alavo geltonojo Ramano sklaidos spektrai.

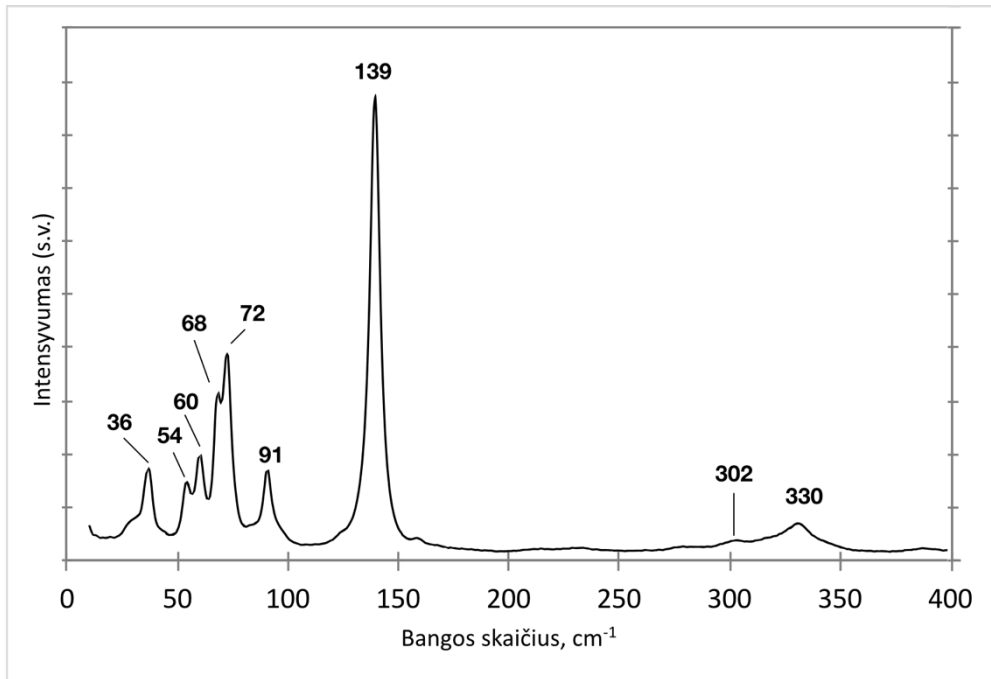


21 pav. Ramano sklaidos spektrai: karoliuko KP.191.2, I tipo švino-alavo geltonojo pigmento; II tipo švino-alavo geltonojo pigmento

Tiriamąjį karoliuko Nr. KP.191.2 spektre matoma intensyviausia smailė ties 139 cm^{-1} , šalia taip pat matomos mažesnio intensyvumo juostos ties 35 , 69 , 87 , 139 ir 326 cm^{-1} . Lygindami I tipo švino-alavo geltonojo pigmento ir karoliuko Ramano spektrus matome, jog sutampančių smailių nėra.

Tuo tarpu karoliuko KP.191.2 Ramano sklaidos spektras gerai sutampa su II tipo švino-alavo geltonojo pigmento spektru. Intensyviausia smailė stebima ties 139 cm^{-1} , būdinga Pb-O ryšio valentiniams svyravimams [14]. Palyginamojo švino-alavo geltonojo pigmento II tipo Ramano spektre taip pat matoma papildoma smailė ties 156 cm^{-1} .

Nagrindami tiriamąjį karoliuko LA.K181.974 Ramano sklaidos spektrą (22 pav.) stebime II tipo švino-alavo geltonojo pigmentui būdingas smailes ties 139 , 91 , 68 ir 36 cm^{-1} , tačiau taip pat matomos mažesnio intensyvumo papildomos juostos ties 330 , 302 , 72 , 60 ir 54 cm^{-1} , kurių atsiradimo kilmės nustatyti nepavyko.



22 pav. Karoliuko LA.K181.974 Ramano sklaidos spektras

Remiantis mikro-Ramano sklaidos spektroskopijos duomenimis, galime teigti, kad karoliukams geltoną spalvą suteikia II tipo švino-alavo geltonojo pigmentas.

IŠVADOS

1. Atlikta trijų etaloninių geltonų I ir II tipų švino-alavo geltonųjų bei masikotos pigmentų SEM/EDX, XRD bei mikro-Ramano sklaidos analizė, kuri leido identifikuoti pigmentų fazinę sudėtį ir taikyti juos kaip palyginamuosius tiriant archeologinius stiklo karolius;
2. Atlikus skirtingo laikmečio archeologinio geltono stiklo karolių iš įvairių Lietuvos kapaviečių optinę, elementinę, Rentgeno difrakcinę bei mikro-Ramano sklaidos analizę, nustatyta, jog grupės B karoliukai yra labiau pažeisti destruktijos nei grupės A, identifikuota destruktijos produktų elementinė sudėtis. Taip pat visų karolių stiklo matricoje identifikuotas II tipo Pb-Sn geltonasis pigmentas.
3. Atlikti geltonų karoliukų SEM/EDX tyrimai rodo, kad skiriasi šių geltonų karolių stiklo matrica: vieni – švino silikatinio stiklo, kiti – maišytų šarmų silikatinis stiklo;
4. Palyginamųjų pigmentų ir skirtingo laikmečio archeologinio geltono stiklo karolių iš įvairių Lietuvos kapaviečių elementinės, Rentgeno difrakcinės bei mikro-Ramano sklaidos analizės rezultatai patvirtinta, kad visų stiklo karolių geltonai spalvai išgauti naudotas Pb-Sn geltonasis pigmentas II tipas.

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Milijus Lynikas

**GELTONOS SPALVOS ARCHEOLOGINIO STIKLO CHEMINĖS SUDĖTIES
TYRIMAS IR APIBŪDINIMAS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

SANTRAUKA

Šiame darbe deriant optinės mikroskopijos (OP), Rentgeno spindulių dispersinės analizės sujungtos su elektronų skenuojančiąją mikroskopija (SEM/EDX), Rentgeno spindulių difrakcinės (XRD) bei mikro-Ramano sklaidos analizės (μ RS) metodus identifikuoti palyginamųjų I ir II tipų švino-alavo geltonųjų bei masikoto pigmentų fazinė sudėtis.

Tiriant skirtingo laikmečio archeologinio geltono stiklo karolius iš įvairių Lietuvos radimviečių OP, XRD, SEM/EDX ir μ RS metodais, nustatyta visų karolių stiklo matricos sudėtis, pagal tai jie suskirstyti į grupę A (maišytų šarmų silikatiniai) ir į grupę B (švino silikatiniai). Derinant OP ir SEM/EDX analizės rezultatus, nustatyta, jog maišytų šarmų silikatinio stiklo karoliukai (grupė A) yra mažiau destruktavę, nei švino silikatinio stiklo karoliukai (grupė B). Lyginant palyginamųjų pigmentų ir karolių analizės rezultatus, nustatyta, kad visų stiklo karolių spalvai išgauti naudotas Pb-Sn geltonojo pigmento II tipas: stikliški maišytų šarmų silikatinio stiklo karoliukai graičiausiai nuspalvinti gautą pigmentą maišant su šarminio stiklo mase.

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF ANALYTICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Milijus Lynikas

**INVESTIGATION AND CHARACTERISATION OF YELLOW ARCHEOLOGICAL
GLASS**

Master thesis

SUMMARY

In this study Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy tandem Energy Dispersive X-ray Analysis (SEM/EDX), X-ray Diffraction Analysis (XRD) and micro-Raman Spectroscopy (μ RS) methods were combined to identify phase composition of reference pigments of I and II type lead-tin yellow and massicot.

The composition of archeological yellow glass beads matrix from various Lithuanian sites by OM, XRD, SEM/EDX and μ RS was performed. The results allowed to divide glass into two compositional groups of mixed alkali silicate glass (group A) and lead silicate glass (group B). Combining the analysis results of OM and SEM/EDX, it was found that the mixed alkali silicate glass beads (group A) were less deteriorated than the lead silicate glass beads (group B). By comparing analysis results of reference pigments with glass beads a II type of lead-tin yellow pigment as colorant of beads was determined. It seems likely that mixed alkali silicate glass beads were colored by mixing the obtained pigment with molten glass first.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] K. Janssens, *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Volume I*, vol. 1. 2013.
- [2] S. D. Luchtanienė, *Eksperimentinė archeologija. Lietuvos materialaus paveldo rekonstrukcija. I tomas*. Akademinė leidyba.
- [3] S. P. Koob and S. Davison, *Conservation and Restoration of Glass*, vol. 43, no. 3. 2004.
- [4] J. Mikėnas, *Dailiosios keramikos technologija*. Vilnius: Mintis, 1967.
- [5] J. Henderson, *The Science and Archaeology of Materials*. London and New York: Routledge, 2000.
- [6] L. Biek and J. Bayley, “Glass and other vitreous materials,” *World Archaeol.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–25, 1979, doi: 10.1080/00438243.1979.9979746.
- [7] A. G. A. Cox, O. S. Heavens, R. G. Newton, and A. M. Pollard, “Corning Museum of Glass A STUDY OF THE WEATHERING BEHAVIOR OF MEDIEVAL GLASS FROM YORK MINSTER Linked references are available on JSTOR for this article : A STUDY OF THE WEATHERING BEHAVIOR OF MEDIEVAL GLASS Some medieval decays predomi,” vol. 21, no. 1979, pp. 54–75, 2017.
- [8] G. Eggert, “The identification of high-lead glass using simple methods,” *Conserv.*, vol. 22, no. 1, pp. 12–16, 1998, doi: 10.1080/01410096.1998.9995122.
- [9] G. Fuxi, R. H. Brill, and T. Shouyun, *ANCIENT GLASS RESEARCH ALONG THE SILK ROAD*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1390.
- [10] W. Müller, “Neues zur Konservierung von Glasmalereien um 1900. Teil 2: Fallbeispiele für Schadensbilder und Restaurierungsvorschläge,” *Restauro Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen*, vol. 109, no. 2, pp. 100–109, 2003.
- [11] M. Tite, T. Pradell, and A. Shortland, “Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: A reassessment,” *Archaeometry*, vol. 50, no. 1, pp. 67–84, 2008, doi: 10.1111/j.1475-4754.2007.00339.x.
- [12] “Groc de plom i estany 3027-024 1.” The Museu Nacional d’Art de Catalunya. Nuoroda: <https://www.museunacional.cat/en/lead-tin-yellow>. [žiūrėta 2020 m. gegužės 20 d.]
- [13] M. Heck, T. Rehren, and P. Hoffmann, “The production of lead-tin yellow at merovingian schleitheim (Switzerland),” *Archaeometry*, vol. 45, no. 1, pp. 33–44, 2003, doi: 10.1111/1475-4754.00095.
- [14] R. J. H. Clark, L. Cridland, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, and R. Withnall, “Synthesis, structural characterisation and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow types I and II and lead antimonate yellow: Their identification on medieval paintings and manuscripts,” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 16, pp. 2577–2582, 1995, doi: 10.1039/DT9950002577.
- [15] H. Kühn, “Lead-Tin Yellow Author (s): Hermann Kühn Source: Studies in Conservation , Vol . 13 , No . 1 (Feb ., 1968), pp . 7-33 Published by : Taylor & Francis , Ltd . on behalf of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works Sta,” vol. 13, no. 1, pp. 7–33, 2019.
- [16] M. Matin, “Tin-based opacifiers in archaeological glass and ceramic glazes: a review and new perspectives,” *Archaeol. Anthropol. Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 1155–1167, 2019, doi: 10.1007/s12520-018-0735-2.
- [17] A. Roy, *Artists ’ Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Volume 2. Washington: National Gallery of Art.

- [18] J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, and M. Vendrell-Saz, “Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02170.x.
- [19] N. Welter, U. Schüssler, and W. Kiefer, “Characterisation of inorganic pigments in ancient glass beads by means of Raman microspectroscopy, microprobe analysis and X-ray diffractometry,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. April, pp. 113–121, 2007, doi: 10.1002/jrs.1637.
- [20] Z. Kaplan, B. Ipekoglu, and H. Boke, “Physicochemical properties of glass tesserae in Roman Terrace House from ancient Antandros (Base glass, opacifiers and colorants),” *Mediterr. Archaeol. Archaeom.*, vol. 17, no. 1, pp. 141–157, 2017, doi: 10.5281/zenodo.258103.
- [21] J. Grimbe, “Making glass beads from the past,” pp. 19–22, 2010.

PADĖKOS

Už pagalbą atliekant atliekant Rentgeno difraktometrinę analizę dėkoju doc. dr. Valentinai Plaušinitienei.

Už pagalbą atliekant mikro-Ramano sklaidos spektroskopinę analizę dėkoju dr. Ilja Ignatajev ir Martynui Talaikiui.