

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO CHEMIJOS
INSTITUTAS

Dalia Jonynaitė

KOBALTO NEORGANINIŲ PIGMENTŲ ISTORINIŲ ANALOGŲ
TYRIMAS IR NAUJŲ SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ METODU

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija - 03 P

Vilnius, 2011

Darbas atliktas 2006–2010 metais Vilniaus universiteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedroje.

Moksliniai vadovai:

doc. dr. Darius Jasaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P); (2006-10.01.–2008-09-25.);

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P); (2008-09-25.–2010-09-30.).

Mokslinis konsultantas:

prof. habil. dr. Remigijus Juškėnas (Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P).

TURINYS

SUTRUMPINIMAI	5
ĮVADAS	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	
<i>1.1 Neorganinių pigmentų bendroji apžvalga</i>	12
<i>1.2 Istorinių kobalto pigmentų cheminė sandara ir jų panaudojimas dailės kūriniuose</i>	21
<i>1.3 Keraminių glazūrų technologijos ir istorinio panaudojimo apžvalga</i>	29
<i>1.4 Šiuolaikiniai sintetiniai kobalto pigmentai</i>	40
2. EKSPERIMENTO METODIKA	45
<i>2.1 Reagentai ir tirpalai</i>	45
<i>2.2 Sintezės metodai</i>	46
<i>2.3 Aparatūra</i>	49
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	50
<i>3.1 Istorinių kobalto pigmentų analogų bei jų švino glazūrų tyrimas ir apibūdinimas</i>	50
<i>3.1.1 Pigmentų ir jų glazūrų tyrimas Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu</i>	50
<i>3.1.2 Pigmentų ir glazūrų tyrimas IR spektroskopijos metodu</i>	59
<i>3.1.3 Pigmentų ir glazūrų tyrimas SEM metodu</i>	66
<i>3.2 Kobalto pigmento kobalto violetinio šviesaus CoNH_4PO_4 sintezė ir apibūdinimas</i>	68
<i>3.3 Kobalto pigmento smaltos $(\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2)$ sintezė ir apibūdinimas</i>	73
<i>3.3.1 $\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$ mišinių ir kobalto pigmento smaltos sintezė ir charakterizavimas</i>	73
<i>3.3.2 IR spektroskopinis SiO_2 kiekio nustatymas smaltoje $(\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2)$</i>	78

3.4 Kobalto mėlynojo CoAl_2O_4 bei naujų kobalto pigmentų CoCr_2O_4, $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4 sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas	82
3.5 Naujų kobalto pigmentų NdCoO_3, $\text{NdCo}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$, bei $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{CoO}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$ sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas	94
3.6 Naujo kobalto pigmento, erbio kobalto oksido ErCoO_3, sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas	97
IŠVADOS	100
AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS	102
PADĖKOS	103
LITERATŪROS SĄRAŠAS	104

SUTRUMPINIMAI

ATM – atominės jėgos mikroskopija, *Atomic Force microscopy*.

AES – atominė emisinė spektrofotometrinė analizė, *Atomic Emission spectrometry*.

CIE-L*a*b* - spektrofotometrinės kolorimetrijos metodas, rekomenduotas CIE, *Commission Internationale de l'Eclairage*.

DCMA - sausų dažų gamintojų asociacija, *Dry Colours Manufacturers Association*.

EDS – energijos dispersinė spektrometrija. *Energy-dispersive spectrometry*.

EDTA – etilen-diamin-tetra acto rūgštis.

EDX - energijos dispersinė rentgeno spindulių analizė, *Energy Dispersive X-ray analysis*.

EDXRF – energijos dispersinė spindulių fluorescencinė analizė, *Energy Dispersive X-ray Fluorescence analysis*.

EXAFS - Rentgeno spindulių absorbcijos spektroskopija, *Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy*.

FTIR – Furje transformacinė infraraudonoji spektroskopija, *Fourier transformative Infrared spectroscopy*.

IR – infraraudonoji spektroskopija, *Infrared spectroscopy*.

Mikro-Sy-RFA – mikro-sinchrotroninė rentgeno spindulių fluorescencinė analizė, *Mikro – Synchrotron induced X-ray Fluorescence analysis*.

MRS – mikro - Raman spektroskopija, *Micro – Raman spectroscopy*.

PLM – poliarizuotos šviesos mikroskopija, *Polarized light microscopy*.

PIXE – protonų indukcinė Rentgeno spindulių emisinė analizė, *Proton induced X-ray Emission analysis*.

PIGE - protonų indukcinė gama spindulių emisinė analizė, *Proton induced Gamma ray Emission analysis*.

RBS – protonų ir helio indukcinė Rutherfordo emisinė analizė, *Proton and helium – Rutherford backscattering*.

REM – rastrinė elektroninė mikroskopija, *Raster electron microscopy*.

SEM – skleidžiamoji elektroninė mikroskopija, *Scanning electron microscopy*.

TEM – transmisinė elektroninė mikroskopija, *Transmission electron microscopy*.

XRD – Rentgeno spindulių difrakcinė analizė, *X-ray diffraction analysis*.

XRF - Rentgeno spindulių fluorescensinė analizė, *X-ray Fluorescence analysis*.

ĮVADAS

Meno pasaulis beribis – galybėje muziejų ir privačių rinkinių saugomi nesuskaičiuojami tapybos, skulptūros, raštijos, grafikos, keramikos, stiklo, tekstilės, juvelyrikos, meninio medžio bei metalo šedevrai. Unikalūs dailės kūriniai bei kiti kultūros paveldo objektai ateities kartoms išlieka tik tinkamai saugomi, konservuojami ir restauruojami, o neįkainojamą jų istorinę, meninę, dvasinę vertę žmonių visuomenės suvokia mokslinių tyrinėjimų ir intuicijos dėka. Bendromis paminklosaugos, kultūrologijos, istorijos, dailės istorijos, konservavimo, chemijos, fizikos, biologijos, kitų mokslo krypčių specialistų pastangomis kuriamos optimalios, šiuolaikiškos, dinamiškos, autentiškumą tausojančios materialaus kultūros paveldo tyrimo, apsaugos ir pažinimo sistemos [1, 2].

Nepaisant to, kad meno vertinimas ir kolekcionavimas nuo amžių buvo meninės kūrybos palydovas, mokslinis dailės kūrinių tyrinėjimas neturi tokių gilių tradicijų. Tuo tarpu didelė istorijos dalis, nežiūrima plika akimi, slypi giliau, objekto tekstūroje ir netgi jo medžiagų molekulėse bei atomuose. Nematome iš ko ir kaip buvo pagamintas artefaktas (pigmentų ir dažų paruošimo būdų, parengiamųjų piešinių, metalų bei stiklo lydymo, keramikos išdegimo technologijų), nei kaip jis keitėsi po sukūrimo (konservavimo metu įterptų medžiagų, pertapymų, užtapymų) [3, 4].

Laboratoriniai kultūros paveldo objektų mikrostruktūrų tyrinėjimai pradėti 19a. pabaigoje. Juos skatino ir palaikė garsių pasaulio muziejų specialistai: rinkinių saugotojai, meno istorikai ir restauratoriai [6-8]. Meno specialistų dėmesys mokslinėms studijoms, teikiančioms objektyvių duomenų, nuolatos auga. Archeometriniai kultūros paveldo objektų tyrimai, atliekami įvairiais tikslais: a) nustatant kūrinio autorių, autentiškumą, analizuojant vienai ar kitai mokyklai charakteringą kūrinių technologijos specifiką ir b) siekiant parinkti tinkamiausius konservavimo, restauravimo ar rekonstravimo metodus bei medžiagas. Analizuojant istorinių kultūros objektų medžiagų mikro ir nano struktūras, įmenamos dar antikiniais laikais naudotos gamybos technologijos.

Šie duomenys aktualūs istorijos, meno istorijos, archeologijos, kultūrologijos, antropologijos mokslams, nes technologinis gaminių lygis yra aktualus kriterijus, charakterizuojantis visuomenės technologinį lygį [4, 9, 10].

Moksliskai pagrįsti rezultatai gaunami kompleksiskai įvairiais analiziniais metodais tyrinėjant visas artefakto sudedamąsias dalis: pagrindą, grunta, dažų sluoksnį, paviršiaus dangas, piešinį, t.t. Kiekvienas rankų darbo gaminy, tuo labiau meno kūrinys, yra skirtingas, tačiau chronologiškai ir geografiškai artimų kultūrų, tam tikrų epochų objektai turi daug bendrų stilistinių bei gamybos technologinių bruožų. Nėra ir „geriausio“ analizės metodo, kuris išsamiai atsakytų į visus klausimus apie medžiagų mikrostruktūras ir kartu charakterizuotų technologinę gamybos procesų visumą [1, 11].

Pastarajame dešimtmetyje ypač akcentuojamos ir vystomos unikalios, objektų autentiškumą tausojančios, nereikalaujančios net minimalaus dydžio tiriamojo pavyzdžio, saugojimo vietoje tyrinėti leidžiančios mobilios technikos: MRS, EDXRF, PIXE, PIGE, RBS, Mikro-Sy-RFA [4, 12-16], bet jau tradiciniais archeometrijos srityje tapę metodai, kuriuos taikant naudojami mikropavyzdžiai: XRD, SEM-EDX, FTIR - būdami labai informatyvūs, nepraranda savo aktualumo [17-20].

Atliekant ekspertizę, neretai iškyla palyginimo klausimas, kurio sprendimui būtinos tyrimų duomenų bazės. Jos dabartiniu metu yra iš dalies patenkinamos, jeigu kalbame apie atskirų kultūros paveldo objektų grupes (freską, tapybą, popierių, skulptūrą) ar apie tam tikrų dailės medžiagų grupes (pigmentus, dažiklius, gamtinius polimerus). Dar mažiau archeometrinių duomenų, charakterizuojančių meninės keramikos, stiklo, tekstilės, kt. medžiagas bei jų struktūras.

Seniausiai ir dažniausiai tyrinėjamos yra spalvą kūriniams suteikiančios medžiagos – pigmentai ir dažikliai. Spalva visuomet buvo viena iš pagrindinių artefaktams suteikiamų kokybių, todėl neorganinės bei organinės spalvinančių medžiagų – pigmentų ir dažiklių - reikšmės neįmanoma pervertinti. Pigmentai dažniausiai klasifikuojami pagal pagrindinę savo kokybę - spalvą, bet dar giliau

juos charakterizuoja kristalinės struktūros [21-23]. Todėl kristalinių struktūrų tyrinėjimas yra svarbus, identifikuojant senas ir modifikuojant bei kuriant naujas dažiasias medžiagas. Nepaisant nepaprastai didelės neorganinės kilmės dažančių medžiagų įvairovės, naujas savybes turinčių pigmentų kūrimas nuolatos domina įvairiausių produktų gamintojus. Ypač aktualiai mūsų profesinėje bei gamtinėje aplinkoje iškyla ekonomiškesnių bei ekologiškesnių junginių ir sintezės metodų paieškos. Kita vertus, pigmentų gamyba neabejotinai pagrįsta empirinėmis žiniomis, sukauptomis per šimtmečius [24].

Šiame darbe buvo tiriama įdomi ir dailės istorijoje reikšminga kobalto pigmentų grupė. Tarp kobalto junginių yra visa eilė įvairių pigmentų. Jų spalvinė paletė gana plati: mėlyni, žalsvi, geltoni, violetiniai, rausvi arba juodi [25]. Be šių pigmentų neišsivaizduojama ne tik meninio stiklo, keramikos, emalės, bet ir tapybos istorija. Nors atskirų šios grupės pigmentų, tokių kaip smaltos arba kobalto mėlynojo tyrinėjimui skirta nemaža darbų, nuoseklus kompleksinio istorinių kobalto pigmentų ir jų keraminių glazūrų apibūdinimo įvairiais tyrimo metodais iki šiol nebuvo.

Įvairių pasaulio šalių mokslinėse laboratorijose kuriami nauji kobalto pigmentai, turintys norimus atspalvius, reikiamas fizikines ir chemines savybes. Mūsų laboratorijoje taip pat atlikta istorinių ir visiškai naujų neorganinių pigmentų sintezė. Buvo susintetinta smalta (CoO-nSiO_2) ir pirmą kartą parodyta, kad IR spektroskopija gali būti panaudota kiekybinėje smaltos analizėje. Sėkmingai pritaikytas vandeninis zolių-gelių metodas. Juo pirmą kartą susintetinta visa eilė naujų pigmentų: špinelio struktūros kobalto chromatas bei neodimiu pakeisti ($\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4) junginiai, perovskito struktūros neodimio ir neodimio-itrio kobaltatai bei kobaltatai-aliuminatai. Iširtos zolių-gelių metodo galimybės perovskitiniam erbio kobaltatui sintetinti.

Zolių-gelių sintezės metodu pradinės medžiagos tirpinamos vandenyje, o tirpaluose sąveika vyksta molekuliniam lygmenyje, tad šiuo sintezės metodu efektyviai sintetinamos kokybiškos neorganinės medžiagos, pasižyminčios itin aukštu faziniu grynumu, kuo buvo įsitikinta, tiriant mūsų susintetintus kobalto

pigmentus. Gaminant keramines glazūras įsitikinta, kad nauji junginiai pasižymi spalvinėmis pigmentų savybėmis.

Šios daktaro disertacijos problematika yra nauja, darbo metu gauti eksperimentiniai rezultatai bei jų interpretacija originalūs.

Šio darbo tikslas: visapusiškai ištirti istorinių pigmentų analogus ir susintetinti bei apibūdinti naujus kobalto pigmentus. Šiam tikslui pasiekti buvo suformuluoti šie uždaviniai:

1. Įvairiais tyrimo metodais apibūdinti istorinių kobalto pigmentų analogus, jų mišinius bei glazūras.
2. Susintetinti kobalto pigmentą violetinį šviesųjį CoNH_4PO_4 ir palyginti jo savybes su komerciniu Kremer Pigmente analogu.
3. Sukurti kiekybinę IR spektroskopinės kobalto pigmento smaltos ($\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$) analizės metodiką.
4. Susintetinti zolių-gelių metodu ir visapusiškai ištirti naujus kobalto pigmentus: špinelio struktūros kobalto aliuminatą ir chromatą bei neodimiu pakeistus ($\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4) junginius.
5. Susintetinti zolių-gelių metodu ir visapusiškai ištirti naujus kobalto pigmentus: perovskito struktūros neodimio ir neodimio-itrio kobaltatus bei kobaltatus-aliuminatus.
6. Ištirti zolių-gelių metodo galimybes perovskitiniam erbio kobaltatui sintetinti.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

- 1) Parodyta, kad kobalto pigmentų istoriniai analogai, jų mišiniai bei glazūros gali būti sėkmingai apibūdinti Rentgeno spindulių difrakcijos ir IR spektroskopijos metodais.
- 2) Susintetinto istorinio kobalto pigmento violetinio šviesiojo CoNH_4PO_4 savybės yra labai artimos komercinio jo analogo iš Kremer Pigmente savybėms.
- 3) Pirmą kartą parodyta, kad IR spektroskopija gali būti panaudota kiekybinėje kobalto pigmento smaltos ($\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$) analizėje.
- 4) Pirmą kartą parodyta, kad zolių-gelių sintezės metodas sėkmingai gali būti panaudotas naujiems kobalto pigmentams (špinelio struktūros $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4 , perovskito struktūros NdCoO_3 , $\text{NdCo}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{CoO}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$) sintetinti. Tačiau erbio kobaltato (ErCoO_3) sintezė tomis pačiomis sąlygomis yra problematiška.

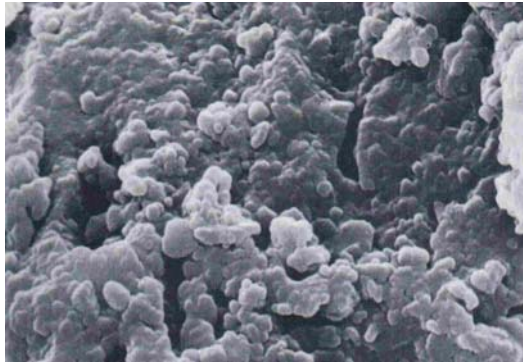
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Neorganinių pigmentų bendroji apžvalga

Neorganiniai pigmentai - tai gamtinės kilmės (metalų oksidai, hidroksidai bei druskos, žemės geologinių procesų metu prisijungę prie mineralinių uolienu) ir žmogaus susintetintos medžiagos, pasižyminčios tam tikromis savybėmis: spalva, spalvos intensyvumu ir grynumu, dengiamąja geba, dispersiškumu, imlumu rišikliui, atsparumu šviesai ir aplinkai ir kt., kurias nulemia cheminė sudėtis, kristalinės struktūros, dalelių dydis ir kiti paviršiaus morfologiniai ypatumai. Pigmento spalva priklauso nuo optinių medžiagos savybių: sugertų ir atspindėtų matomos šviesos elektromagnetinių bangų spektro dalies [1, 3, 26]. Dar senųjų akmens amžiaus kultūrų žmonės mokėjo panaudoti neorganinius mineralinius gamtinės kilmės pigmentus, atskirdami priemaišines uolienas ir sumaldami medžiagas į atitinkamo rupumo miltelius: stambius 30-20 μm , vidutinius 20-10 μm , smulkius 10 μm . Smulkiau sumalti akmens milteliai nebetenka spalvos, bet amorfinės struktūros pigmentus, vadinamus žemėmis, galima sutrinti dar smulkiau. Mineraliniai pigmentai yra vienos iš seniausių medžiagų, kurioms būdavo suteikiamas nanokristalo dydis (100 nm ar mažesnis) [27]. Mineraliniai sudėtingos cheminės sandaros pigmentai paprastai turi tik vieną chromoforą, t.y. spalvą suteikiantį joną. Pavyzdžiui ochrų, žaliųjų žemių chromoforas dažniausiai yra geležis Fe^{2+} ir Fe^{3+} , umbros – manganas Mn^{2+} , azurito ir malachito – varis Cu^{2+} [1, 26, 28].

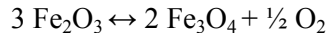
Dailės istorijoje pirmiausia buvo panaudoti juodi ir raudoni geležies bei mangano mineralai, dažnai aptinkami žemės paviršiuje. Jais nutapyti dar paleolito periodo uolų piešiniai, dekoruoti keramikos dirbiniai [29-31] Mineraliniai geležies pigmentai – špinelio formos juodi ir rudi geležies oksidai: magnetitas Fe_3O_4 , maghemitas $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, hercinitas $\text{Fe}\cdot\text{Al}_2\text{O}_4$, taip pat ochras sudarantys raudonas hematitas Fe_2O_3 bei geltonas goetitas $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Kad junginys būtų juodos spalvos, jame turi būti Fe (II ir III), bet abudu jonai aptinkami tik magnetite. Tiesa, jei šiais pigmentais dažomas keraminis

gaminys, būna nelegva nustatyti, koks pradinis mineralas naudotas, nes degimo aukštoje temperatūroje metu, susidaro naujos kristalinių medžiagų fazės (1 pav.) [31-33].

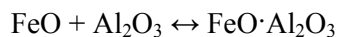


1 pav. Ochrai būdingos sferos formos geležies oksido dalelės juodame keramikos puošybos sluoksnyje, Mesopotamija, 4-3 tūkstantmetis prieš Kr., REM nuotrauka, 1cm - 1 μm [31].

Pavyzdžiui, hematitu išdažytą gaminį degant 600 °C temperatūroje susidaro magnetitas:



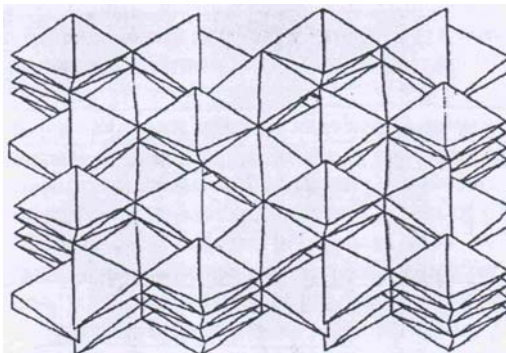
Keliant temperatūrą iki 850 – 900 °C, magnetitas suskyla ir prasideda FeO reakcija su gaminio moliu, palaiptiui susidaro hercinitas:



Hercinito kiekis auga, keliant temperatūrą iki 1000 °C. Todėl, tyrinėjant redukciniėje ir turtingoje aliuminiu aplinkoje išdegtų gaminių juodus geležies pigmentus, daugiausia aptinkama hercinito, arba jam artimų mišrių špinelio formos kristalų [31].

Senuosiuose rankraščiuose minimas ankstyvas spalvos perkeitimo tikslu išdegtų mineralų, vadinamų pusiau sintetiniais pigmentais, panaudojimas. Teofrastas (IV-III a. pr.m.e.) aprašo geltonos ochros goetito perkeitimą į raudoną hematitą išdegant 400 - 600 °C. Išdegti geležies bei mangano raudoni ir juodi pusiau sintetiniai pigmentai analiziniais būdais nustatomi neolito akmens, sienų tapyboje, o ne vien keramikoje, kuri degama krosnyje. [29 31].

Mineraliniai mangano juodieji - įvairių formų mangano oksidai, priklausomai nuo cheminės sudėties, turi skirtingo oksidacijos laipsnio Mn (II, III, IV, arba mišinius) ir skirtingą kristalinę sandarą (2 pav.).



2 pav. Hausmanito Mn₃O₄ špinelio sandaros kristalų, išsidėsčiusių sluoksniais, schema [30].

Šie mineralai priskiriami dviem šeimoms: mangano oksidai be kitų katjonų (manganitas MnOOH, pirolusitas MnO₂, biksbijitas (hematito fazės) Mn₂O₃, hausmanitas (špinelio fazės) Mn₃O₄) ir mangano oksidai su kitais katjonais (MnO·Fe₂O₃ jakobsitas, romanechitas Ba₂Mn₂O₁₀·xH₂O, holanditas BaMn₈O₁₆·xH₂O, kriptomelanas (K,Ba)Mn₈O₁₆·xH₂O, todorokitas (Ba,Ca,K,Na)Mn₆O₁₂·xH₂O) [31, 34].

Natūralios mangano žemės juodai spalvai išgauti naudotos dar priešistorinių laikų uolų piešiniuose ir 6–1 tūkstantmetyje prieš Kristų keramikos puošyboje Egipte, Irane, Indo slėnio bei Etruskų kultūrose. MnO₂ buvo gaunamas ir išdeginant įvairių gyvulių kaulus. Mūsų laikais dailėje, restauravime, buityje naudojamas ir sintetinis mangano juodasis MnO₂ [11]. E.Chalmin ir kt. TEM metodu tyrinėjo Lascaux (Prancūzija) uoloje esančio paleolitinio piešinio (17000m. prieš Kristų) "Mirusio vyro strėlė" juodus pigmentus ir nustatė mangano pigmentų mišinius su įvairiais kiekiais K, Ba, Ca, Na. Stebėtina, kad skirtingos kompozicijos figūros buvo nupieštos įvairiais mišiniais: pirmame buvo daug holandito ir negausiai kriptomelano, antrame daug kriptomelano ir negausiai todorokito [35].

Literatūros duomenimis mangano juoduosius tyrinėti XRD metodu nėra paprasta dėl žemo jų kristališkumo laipsnio [35]. Tai patvirtino J. Senvaitienė ir

kt., tyrinėję Kremer firmos sintetinį mangano juodąjį [36]. Neabejotinai svarbūs juodi pigmentai yra anglis ir įvairios cheminės formos anglies junginiai: suodžiai, medžio anglis, vynuogių juodasis ($C+K_2CO_3$), kaulų anglis ($C+CaCO_3+Ca_3(PO_4)_2+Mg_3(PO_4)_2$) - žinomi ankstyvojo paleolito uolų, akmens piešiniuose. Išdegtos keramikos puošyboje jie reti [31, 37].

Ankstyvojoje dailėje ir ypač keramikoje rečiau aptinkami sieros chromoforą S^{2-} turintys natūralūs mineraliniai pigmentai sulfidai: raudoni cinoberis HgS ir realgaras As_4S_4 bei geltonas auripigmentas As_2S_3 (3 pav.) [31].

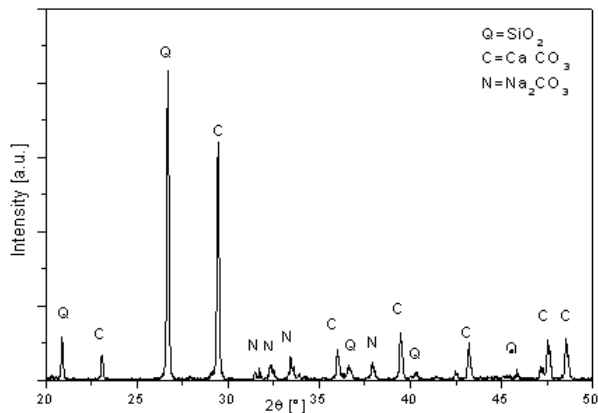


3 pav. Natūralus arseno sulfidas, auripigmentas As_2S_3 [38].

Egipte, nuo 16a. prieš Kristų, akmeninių faraonų sarkofagų tapyboje rituališkai naudotas auripigmentas. Įdomu, kad piramidžių sienų tapyboje dažniausiai identifikuojami auripigmento mišiniai su geltona ochra [39]. Realgaras dar retesnis, jis nustatytas mišiniuose su auripigmentu. Tiesa, yra žinoma, kad realgaras dienos šviesoje virsta geltonu auripigmentu As_2S_3 . Cinoberis buvo nustatytas ant paleolito laikotarpio keraminės šukės, bet dažnai aptinkamas antikinių graikiškų vazų puošyboje [31]. Apskritai cinoberis ir auripigmentas - pagrindiniai miniatiūrų ir freskų, senosios molbertinės tapybos, polichrominės skulptūros pigmentai Europoje, Centrinėje Azijoje, Tolimuosiuose Rytuose [40].

Kalcio jonų turinčių pigmentų paminėjimas dažniausiai primena sienų tapybos technikas, bet kreida, kalcitas, marmuro miltai $CaCO_3$, gipsas $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, huntitas $CaMg_3(CO_3)_4$ taikyti daugelyje polichromijos technikų. Naudoti kaip baltas, šviesą reflektuojantis fonas, kaip intensyvią kitų pigmentų

spalvą šviesinantis užpildas, kaip savotiškas dažų užpildas - rišiklis. Gaminant baltas keramines glazūras, seniausiai ir plačiausiai naudojamas kalcio karbonatas, kalcitas, kuris dažnai gamtoje randamas mišinyje su moliu. Būtent toks mišinys labiau tinkamas patvarių keraminių glazūrų gamybai, o jį išdegus, susidaro patvarus įvairios kiekybinės sudėties kalcio-magnio-silikatas, baltas pigmentas identifiкуotas Egipto keramikoje [31]. Tradicinės baltos glazūros, aprašytos Irano mokslininkų, pigmentas yra kalcio-natrio-silikatas (4 pav.) [41].



4 pav. Tradicinės Irano keramikoje baltos natrio-kalcio-silicio glazūros XRD difraktograma [41].

Svarbūs ir kiti du balti silikatai: kaolinas, aliuminio silikatas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir talkas (steatitas), magnio silikatas $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$. Išdegtas talkas netenka vandens ir susidaro MgSiO_3 . Talkas kaip pigmentas pirmiausia panaudotas Kretoje, o kaolinas nustatytas ant graikų juodomis figūromis dekoruotų vazų [31], Fajumo portretų tapybiniame sluoksnyje [42], buvo pamėgtas gruntas olandų tapyboje [11].

Natūraliame lazurite yra mėlynas S^{3-} ir geltonas S^{2-} jonas, kuris kiek praskiedžia ryškų mėlynumą, o kartais suteikia ypatingai vertinamo žalsvumo [43, 119]. Istoriskai žinomiausia lazurito radimvietė yra Badakshanas Afganistane. Dideli jo telkiniai prie Baikalo Sibire, Čilės Anduose, mažesni Italijoje, Argentinoje, Birmoje, Pakistane, Angoloje, Kanadoje, JAV. Jis svarbus dailės istorijoje, naudotas visose tapybos rūšyse, skulptūroje, keramikos, akmenų puošyboje ir viso pasaulio kultūrinėje geografijoje.

Ankstyviausiai lazuritas panaudotas 1800m. prieš Kristų egiptietiško sarkofago tapyboje [28, 44, 45]. A.Brysbart MRS būdu jį nustatė bronzos amžiaus (13a. prieš Kristų) freskos fragmentuose iš antikinio graikų miesto Gla [46]. Tyrinėdamos prašmatnią Islamiškos kultūros Alhambros (Granada, Ispanija) rūmų sienų stiuko tapybą SEM-EDX metodu, greta aukso, cinoberio, azurito, malachito, mokslininkės aptiko ir lazuritą, kuriuo buvo tapoma plonu, vietomis tik $\sim 15\mu\text{m}$ sluoksnėliu ant švino baltojo padažio. PLM būdu nustatytas pigmento kristalų dydis – $10\ \mu\text{m}$ [47]. Prancūzų tyrinėtojas Ph.Colomban mikro Raman spektroskopijos būdu 13-14a. Irano keraminėse glazūrose taipogi nustatė lazuritą [5]. Sintetinis ultramarinas pagamintas 1828m. Prancūzijoje, jo struktūra identiška natūraliam, bet spektrai skiriasi, mat dėl išskirtinio medžiagos grynumo, neaptinkamos kvarco ir piritro priemaišos [48].

Azuritas – bazinis vario karbonatas $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, natūralus mineralas, atrinktas ir sumaltas, priklausomai nuo pigmento grūdelių dydžio, būna tamsiai arba šviesiai mėlynos spalvos. Azuritas naudotas jau antikos mene, nors gana anksti jį pakeitė pigesnis ir patogesnis dirbtinis Egipto mėlynasis. Viduramžių Europos sieninėje, molbertinėje bei miniatiūrų tapyboje taip pat Kinijos, Japonijos tapyboje bei prabangos dirbinių puošyboje buvo svarbiausias mėlynas dažas. Žymiausi telkiniai Europoje yra Vengrijoje, Prancūzijoje ir Sardinijos saloje Italijoje. Stabilus šviesai ir atmosferos poveikiui, bet neatsparus karščiui, 300°C temperatūroje, prarasdamas vandenį ir anglies dioksidą, virsta juodu vario oksidu CuO . Dažnai uolienose azurito ir malachito $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ gyslos aptinkamos kartu [49].

Malachitas taip pat neatsparus karščiui, 200°C temperatūroje praranda vandenį, anglies dioksidą, ir 600°C temperatūroje virsta juodu vario oksidu tenoritu, CuO . Azurito ir malachito IR spektrai yra panašūs ir skiriasi tik žemiau $600\ \text{cm}^{-1}$ ribos. IR spindulių absorbcijos spektre karbonato grupės virpesių absorbcijos juostos matomos ties $1490, 1415, 1090, 837$ ir $817\ \text{cm}^{-1}$, O-H virpesių juostos ties 3425 ir $952\ \text{cm}^{-1}$, o molekulės pagrindą sudarančio Cu-O virpesių juostos matomos žemiau $600\ \text{cm}^{-1}$ ribos, ties $495, 455, 400, 345$ ir $305\ \text{cm}^{-1}$ [49-52].

Nors ne taip plačiai, bet naudota daug kitų natūralių mineralų: raudoni jaspis SiO_2 ir vivianitas - geležies fosfatas $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, žali seladonitas $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, chrisokolas Cu_4SiO_3 , brochantitas $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, volkonskoitas $(\text{CrFeAl})_4(\text{OH})_8 \cdot [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, posnjakitas $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, glaukonitas $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2[(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]$, violetinis fluoritas CaF_2 , metalai auksas, sidabras, varis [11, 28, 38, 54].

Archeometriniai senųjų civilizacijų artefaktų tyrinėjimai įtikinamai parodė, kad mineralai pradėti modifikuoti, o dirbtiniai neorganiniai pigmentai gaminti kur kas anksčiau, negu buvo įsivaizduojama [53]. Vienas seniausių mineralinių sintetinių pigmentų švino baltasis $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, priešdinastiniame Egipte gaminamas nuo 3 tūkstantmečio pr. Kristų. Tai pagrindinis baltas pigmentas visose tapybos rūšyse iki pat 19a. antros pusės, kai pradėtas naudoti cinko baltasis ZnO . Išdegus švino baltąjį gaunamas geltonas masikotas, švino(II) oksidas PbO , žinomas nuo 2800m. pr. Kristų ir raudonas švino oksidas, švino minija arba surikas Pb_3O_4 , Egipte žinomas nuo 1200m. pr. Kristų. Masikotas, karališkas geltonas pamėgtas metalo ir medžio polichromijoje, surikas akmens, sienų tapyboje, abu naudoti kaip fliusai stiklo ir keraminių glazūrų gamyboje. Visi trys švino pigmentai dažnai nustatomi graikų ir romėnų mene, viduramžių knygų miniatiūrose, molbertinėje tapyboje nuo 1300 iki 1900m. [1, 28].

Egipto mėlynasis - vaiskiai mėlynas kalcio vario silikatas $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, pradėtas gaminti pirmosios Egipto dinastijos metu, 3100m. pr. Kristų, kartu kaitinant kalkakmenį, malachitą, kvarcinį smėlį apie 850°C temperatūroje [43]. Egipto mėlynasis dažnai naudotas antikinėje dailėje: Egipte - sarkofagų medžio, akmens, sieninėje tapyboje, taip pat Vakarų Azijos šalyse, Viduržemio jūros regione, kai kuriose centrinės Europos dalyse. Tarp mėlynų pigmentų dominavo iki 4-6 amžiaus. Šiuo metu gaminamas Prancūzijoje, Vokietijoje [43, 53-55]. J. Forbes nuomone šis mėlynas stiklas pirmiausia buvo panaudotas molio ir akmens dirbiniams glazūruoti, o tik vėliau imtas gaminti kaip pigmentas. Bet keramikos ir stiko puošyboje jį anksti pakeitė kobaltas [56, 57].

Žinoma ir žalia Egipto mėlynojo modifikacija, gaunama ilgiau krosnyje kaitinant minėtą mišinį [58-60].

Kiniškąjį analogą, Hanų mėlynąjį aprašė E.W.FitzHug ir L.A.Zycherman [61]. Hanų mėlynasis ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (5 pav.) ir Hanų purpurinis $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ buvo nustatyti ant senovinių kiniškos keramikos ir bronzos gaminių (475m. prieš Kristų - 220m.) [51]. Kinijoje Hanų mėlynasis retas, nes dažniausiai naudotas azuritas. Hanų purpurinis – dažnai kinų dailėje aptinkamas, juo dekoruota ir garsioji Terakotinė kariuomenė, atkasta Lingtonge [51, 61, 62].

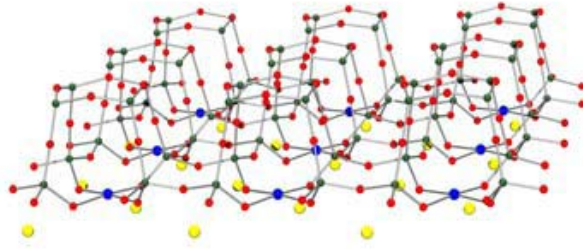


5 pav. Hanų mėlynojo plokštelinio kristalo vaizdas Raman mikroskopu. Didinimas 50x. Pigmento pavyzdys nuo fajansinio karoliuko glazūros mišinio (6-4a. prieš Kristų, Linzi, Kinija) [51].

Antikiniai dirbtiniai vario silikatiniai pigmentai Egipto mėlynasis ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), Hanų mėlynasis ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) ir Hanų purpurinis ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) yra chemiškai giminingi. Egipto mėlynasis $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ir Hanų mėlynasis $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ yra izostrukūriniai, priklauso tai pačiai cheminei tetragoninių sluoksniuotų plokštelinių silikatų klasei (6 pav.) [43, 63].

Hanų purpurinis $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ sandara ir savybėmis, o pirmiausia spalva, skiriasi nuo mėlynujų. Jį sudaro Cu-Cu jungtimis susijungę plokštuminiai $(\text{SiO}_3)_4^{8-}$ žiedai [64]. Tyrinėjant septyniolika puošnių keraminių glazūruotų 8-4a. prieš Kristų karoliukų, iškastų senovinėje Kinijos sostinėje Linzi, Raman mikroskopijos, Raman spektroskopijos, SEM-EDX metodais padaryti netikėti atradimai. 8a. prieš Kristų fajansinio karoliuko SEM-EDX analizė parodė, kad glazūrą sudaro $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CuO}$ mišinys. Raman mikroskopijos būdu

buvo nustatyti glazūrai spalvą suteikiantys pigmentai: Hanų purpurinis $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ir lazuritas $(\text{NaCa})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$. Tai seniausi fiksuoti pigmentų ultramarino ir Hanų purpurinio panaudojimai kinų artefaktuose [44, 51].



6 pav. Pigmentų $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) struktūra: Cu^{2+} jonai (mėlyni) kvadratinių žiedų (SiO_4) apsuptyje (O raudoni, Si žali). M^{2+} jonai (geltoni) koordinuoti keturiais kvadratiniais žiedais [43].

Egipto palaidojimų sienų tapyboje dažnai nustatomi įvairių fazių vario baziniai chloridai $(\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl})$ ir $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$ [31, 57]. Pastarasis turi labai retų gamtoje mineralų analogų: klinoatakamitą, atakamitą ir paratakamitą. Austrų mokslininkai, tyrinėję 13a. Kremso miesto pilies išlikusius sienų tapybos fragmentus, žaliuose dažuose nustatė azuritą ir vario bazinį chloridą $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Raudonam dažui čia buvo panaudota švino minija [65].

Vario žaliasis, verdigris, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ turi dvi atmainas - žydą bei žalią, ir yra sudarytas iš neutralaus vario acetato monohidrato ir įvairių bazinių vario acetato kristalų. Šio pigmento gamyba plačiai aprašoma antikinių autorių. Analiziniiais metodais antikios artefaktuose nustatomas rečiau nei vario hidrochloridas. Plačiai paplitęs 13-19a. tapyboje kaip lesiruojantis dažas [25, 28, 31].

Naujų pigmentų sintezės bumai prasidėjo 18–19a., buvo sukurti sintetiniai brangių mineralų analogai ir visai naujos, geromis spalvinėmis

savybėmis pasižyminčios junginių grupės: cinko baltasis ZnO, cinko geltonasis ZnCrO₄, litoponas ZnS+BaSO₄; bario geltonasis BaCrO₄ ir baritas BaSO₄; stroncio geltonasis SrCrO₄, chromo geltonasis 2PbSO₄·PbCrO₄, chromo žaliasis Cr₂O₃, chromo fosfatas CrPO₄·2H₂O, smaragdo žaliasis polimorfinis Cr₂O₃·(xH₂O)-Cr₃BO₆, kadmio geltonasis CdS, sintetinis ultramarinas (3Na₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·2Na₂S), įvairūs kobalto pigmentai ir kt. [28, 37, 50]. Nūdienos pigmentų pramonė išaugo į didelę gamybos šaką, tiesa, tik maža dalis gaminamų produktų yra skiriama dailininkų reikmėms.

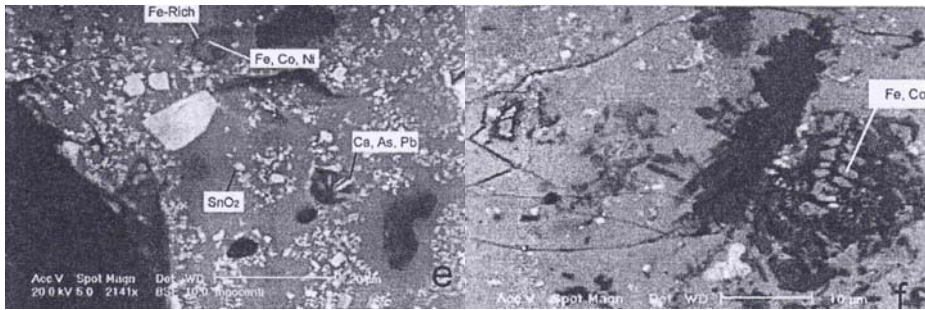
1.2 Istorinių kobalto pigmentų cheminė sandara ir jų panaudojimas dailės kūrinuose.

Kobalto junginiai plačiai naudojami kaip pigmentai, o spalvinė paletė išties plati: mėlyni, žalsvi, geltoni, rudi, juodi, violetiniai. Pagrindinis veiksnys, nulemiantis kobalto pigmentų spalvą, yra junginio cheminė sudėtis ir kobalto jono koordinacija junginyje [25, 66]. Chromoforai - tetraedrinės, oktaedrinės, retai kubinės koordinacijos kobalto jonai Co(II, III) [67]. Mėlyną spalvą junginiams suteikia tetraedrinės koordinacijos Co²⁺ jonai, o oktaedrinės koordinacijos Co²⁺ jonai - žalią arba rausvą spalvas [68]. Šie pigmentai pasižymi didelio intensyvumo ir grynumo spalvomis, yra labai atsparūs chemiškai ir termiškai, todėl dauguma jų buvo pritaikyti arba specialiai pagaminti stiklo, keraminių glazūrų ir porceliano puošybai.

Nors kobaltas išskirtas tik 1735m. švedų chemiko Georgo Brandto, dar senovės kultūrų meistrai mokėjo panaudoti jo mineralus stiklo ir keraminių glazūrų gamyboje. Mėlynas kobalto stiklas Antikos laikais gamintas Egipte, [69-76] Mesopotamijoje, [23] Romoje, [75, 76] Persijoje, Kinijoje [77, 78]. Mėlyna spalva ypatingai artimai susijusi su kobalto rūdų gavybos, perdirbimo ir pigmentų, pirmiausia kobalto mėlynojo CoO·Al₂O₃ gamybos istorija [73]. Antikoje mėlynų stiklų gamybai naudoti kobalto mineralai trianitas, kobaltitas, skuteruditas ir kt. [80].

Y.Porter pastebėjo, kad keramikos dirbiniuose, kitaip nei stiklo, po antikinio laikotarpio kobalto pigmentai nebenaudoti, o iš naujo paplito Abasidų Irake (4a.), vėliau Persijoje (6a.), Kinijoje (7a.) Konstantinopolyje (11a.), Italijoje (12-13a.) [79]. Kobaltatai tapo ypač reikšmingi italų Renesanso laikotarpiu stiklo, skulptūros, fajanso gamyboje [69, 81, 82]. Iki 12a. minimos tik dvi eksploatuojamos kobalto rūdų radimvietės: Kamsaro bei Anarako regionai Persijoje ir Harco kalnai Saksonijoje (Vokietija). Ispanijos ir Kinijos kobalto rūdynai pradėti eksploatuoti tik 14-15a. [79]. B. Gratuze pastebėjo, kad kobalto stikle, pagamintame Europoje, randama švino ir cinko priemaišų [83]. Šios priemaišos aptinkamos ir 12-14a. Islamo kultūrų stikle, tačiau manyti, kad Europoje naudotos Centrinės Azijos rūdos nėra tvirto pagrindo [76]. Italų mokslininkai, kompleksiškai ištyrinėję 55 Della Robia, garsiausių Italų renesanso skulptūros meistrų, kūrinius, įtikinamai parodė, kad 1422–1550m. sukurtų skulptūrų glazūros buvo pagamintos naudojant Harco kalnų mineralus [84–88]. Saksonijos ir Bohemijos rūdynuose randami mineralai yra: skuteruditas CoAs_3 , eritritas $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, safloritais $(\text{CoFe})\text{As}_2$, kobaltitas CoAsS , sferokobaltitas CoCO_3 , siegenitas $(\text{NiCo})_3\text{S}_4$, lineaistas Co_3S_4 , roselitas $\text{Ca}_2(\text{CoMg})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, neretai turintys piritą, hematitą, cinko priemaišų [89].

Prieš naudojant rūdas, jos būdavo stropiai atrenkamos, išrūšiuojamos ir sumalamos. Peter'is Weidenhammer'is 1520m. pagamino naują produktą skirtą puodžiams bei stikliams, pavadintą *zaffre* arba *zaffera* (taip pat Damasko pigmentu). Atrinkti mineralai buvo iškaitinti krosnyje, kad išgaruotų arsenas ir siera, o likęs kobalto-nikelio-geležies oksidas sumaltas ir sumaišytas su smėliu ir/ar potašu [79, 90-92]. Italų mokslininkai lygindami SEM-EDX analizės duomenis, parodžiusius As ir Co išsidėstymą mikroskopinėse glazūrų struktūrose (7 pav.), nustatė, kad pigmentuose, panauduose skulptūrose, sukurtose po 1520m., akivaizdžiai mažiau arseno, o tai reiškia, kad buvo panaudota *zaffera*. Ankstyvesnių skulptūrų glazūrose atsekami Harco kalnų kobalto mineralai. [86-88].



7 pav. SEM nuotraukos, kuriose matomos Della Robbia skulptūrų (1422 – 1520m.) glazūrų morfologija ir išskiriamos natūralaus mineralinio kobalto pigmento turtingos sritys: e) Fe-Co-Ni turtinga sritis; f) Fe-Co turtinga sritis, ~10 µm dydžio grūdeliai [86].

Kinų mokslininkai tyrė mineraliniais kobalto pigmentais ornamentuotą Yuanų ir Mingų dinastijų laikotarpio porcelianą. Jiems pavyko nustatyti, kad didelę magnetito Fe_3O_4 fazę turinčius mineralus iš Persijos rūdinių, Mingų dinastijos Cuande periodo metu (1426 – 1435m.) pakeitė Kinijos radimviečių natūralūs kobalto mineraliniai pigmentai, kurių sudėtyje yra daug mangano ferato $MnFe_2O_4$ [93]. Du skirtingus mineralinius kobalto pigmentus Mingų porceliane nustatė ir portugalų mokslininkai tyrinėję archeologines indų šukes, datuojamas 1506-1619m. [94].

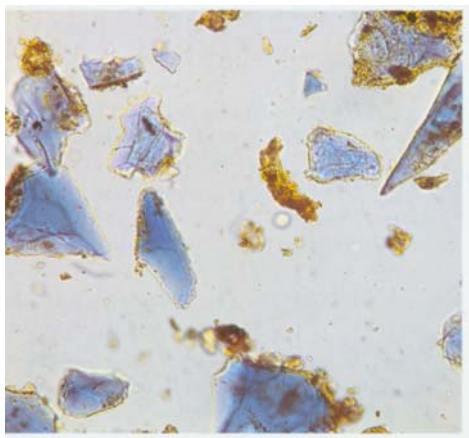
Netrukus po *zafferos* buvo sukurta ir smalta [95]. Jos gamybos būdas gana paprastas: kobalto rūda iškaitinama, gautas kobalto oksidas (CoO) sumalamas su kvarcu bei potašu arba su stiklo milteliais, mišinys išlydomas ir supilamas į šaltą vandenį. Sutrupėję mažos dalelės, sumalamos vandens malūne ir išplaunamos. Smaltos pirmtaku reikėtų laikyti Egipto mėlynąjį pigmentą. Egipto mėlynajam spalvą suteikia varis, smaltai – kobaltas [96 – 101]. Smaltos grūdeliai skaidrūs, dengiamoji geba maža, mažesnė už kobalto mėlynojo (kobalto aluminato). Įprastinis dalelių dydis svyruoja iki 10-20 mikronų, bet J. Townstead dailininko Ternerio tapybos darbe yra aptikusi net 70 µm dydžio [92]. Smalta lydosi aukštoje temperatūroje (raudona kaitra) ir tuo skiriasi nuo nelydaus kobalto mėlynojo (kobalto aluminato). Smaltos XPS analizė parodė, kad stiklo matricoje $Co(II)$ yra tetraedrinėje koordinacijoje [102]. Smaltos sudėtis gali būti gana įvairi, nes ją gaminant naudotas tiek kalio, tiek ir natrio

stiklas, be to ji priklauso ir nuo kobalto mineralų sudėties (1 lentelė) [92, 96, 103].

1 lentelė. Cheminė smaltos sudėtis masės procentais.

SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	As ₂ O ₃	CoO	Priemaišos	Šaltinis
66-72	10-21	-	-	0-8	2-18	Ba, Ca, Na, Mg, Ni, Fe, Cu, Mn oksidai	A.F.Wincler, (1959) [96]
60	18	2	5,4	5,3	3,9	Ni, Bi, Cu, Pb, Fe, Mg, Al oksidai, P, Cl	P.Santopadre, M.Veritá (2006) [103]
67	5	10	3	4,1	3,8	Ni, Bi, Cu, Pb, Fe, Mg, Al oksidai, P, Cl	P.Santopadre, M.Veritá (2006) [103]

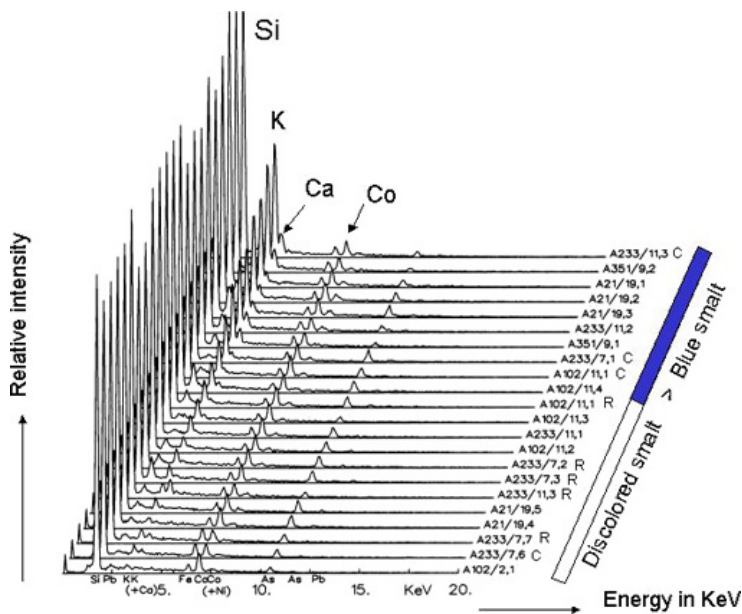
Nežinia ar smalta buvo pagaminta kaip tapybos pigmentas, bet aptikta dar vienuolikto – dvylikto amžiaus sienų tapybos fragmente iš antikinio miesto Kara Kotoje, Vidinėje Mongolijoje (fragmentas saugomas Freer Gallery of Art, Vašingtone) (8 pav.) bei to paties laikotarpio sultono Sandžaro mauzoliejuje Turkmėnijoje [11].



8 pav. Smaltos pigmento dalelės, paimtos nuo XI-XII amžiaus sieninės tapybos fragmento, rasto Kara- Kotoje, (Vidinė Mongolija). Pavyzdys panardintas Kanados balzame, C. 335x. W.C.Chase nuotrauka [92].

Rusų ikoninėje tapyboje šis pigmentas anksčiausiai nustatytas 15a. [104]. Nors keturiolikto – penkiolikto amžiaus freskose Kome, Sienoje, Florencijoje, Katanijoje (Italija), Kipre smalta taip pat aptikta [105–107], tuo metu ji dar nebuvo labai populiari. 16a. plinta Olandijoje, Anglijoje, Prancūzijoje, o pirmoje 17a. pusėje Venecijos stikliai Darduin ir Brunoro, naudodami *zaffera* iš Saksonijos, jau gamino daug smaltos [103]. Gettens identifikavo smaltą vėlyvesnėje 16-18a. kinų bei japonų tapyboje, japoniškų lako skrynelių puošyboje [97]. Tuo metu pagrindiniai mėlyni pigmentai – ultramarinas bei azuritas tapo reti ir brangūs, juos pakeitė smalta. [92, 108]. Ji buvo pagrindinis mėlynas pigmentas iki Berlyno mėlynojo 1790m. ir sintetinio ultramarino 1828m. atsiradimo [109], bet neretai nustatoma ir 19a. tapyboje [110]. Net mūsų laikais *zaffera* bei smalta naudojamos ne vien restauravime, bet stiklo, keraminių glazūrų, emalės gamyboje.

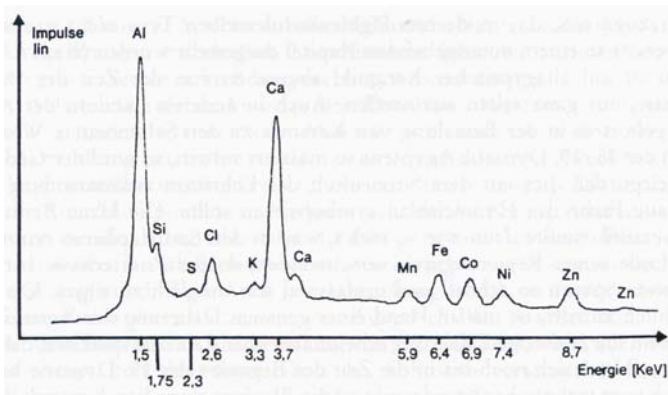
Senuosiuose tapybos darbuose dažnai pastebimas smaltos pigmento pilkėjimas ar rusvėjimas. Šį reiškinį tyrinėję J.J. Boon ir kt. išaiškino, kad smalta aliejaus rišiklyje blunka palaipsniui, yrant stiklo matricai (9 pav.).



9 pav. Mėlynos ir išblukusios smaltos SEM/EDX duomenys tapybos mikrošlifų pavyzdžiuose. Kintant K kiekiui smaltoje, pigmentas praranda mėlyną spalvą (perėjimas fiksuojamas, kai Co ir K santykis 1:1) [111].

Aliejus yra silpnai rūgštus. Jame esantys nedideli kiekiai riebiųjų rūgščių, drėgnoje alinkoje, reaguoja su smaltos sudėtyje esančiu kalio potašu K_2CO_3 . Mažėjant kalio stikle, jis palaipsniui suyra ir kobalto jonai netenka matricos. Todėl pigmentas praranda mėlyną spalvą [102, 111-105].

Kobalto aluminatas – kobalto(II) aliuminio špinelis ($CoO \cdot Al_2O_3$, $CoAl_2O_4$), kurio elementariąją gardelę sudaro 32 O^{2-} jonai, 16 Al^{3+} jonų oktaedrinėse ir 8 Co^{2+} jonai tetraedrinėse padėtyse. Tyrimai rodo, kad kobalto aluminatas buvo naudotas antikinės Egipto keramikos dirbinių, pagamintų Tell El Amarnoje 1500-1100m. prieš Kristų, puošyboje [31, 54, 116–118] bei stiklo gamyboje [73, 75, 116]. Egiptiečiai gamino net šių laikų požiūriu labai geros kokybės pigmentą, kurį sudarė sferinės keliasdešimties mikrometrų dydžio dalelės. Antikinio kobalto mėlynojo EDX spektras (10 pav.) rodo per didelį pagal špinelio formulę aliuminio kiekį. Be to, šalia kobalto matome ir kitų metalų: geležies, nikelio, cinko ir mangano pėdsakus.



10 pav. Antikinio kobalto mėlynojo EDX spektras. Pavyzdys nuo indo šukės iš Tell El Amarnos, (1500-1100 p.m.e.) [31].

T.Rehren nuomone senovės egiptiečiai iš vandeninių tirpalų mokėjo nusodinti kobaltą ir kitus giminingus metalus. Susidaręs koncentratas būdavo iškaitinamas aukštoje temperatūroje ir gaunamas kobalto-aliuminio špinelis. H.Warachim ir kt. bandymai, kurių metu buvo ištyrinėtas Co, Al, Mg hidroksidų nusodinimas iš vandeninių tirpalų stipriai amoniaku pašarminoje terpėje ir kobalto aliuminio špinelio formavimosi mechanizmai, eksperimentiškai pagrindžia T.Rehren nuomonę [120]. Netiesiogiai šią

hipotezę patvirtina ir prancūzų mokslininkų paskelbtas darbas apie kalcio antimonato $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ kristalų sintezę aukštoje temperatūroje Egipte 1570-1292m. pr. Kristų [121]. Kinijoje porceliano puošyboje kobalto aliuminatas naudotas Tangų dinastijos metu (618-906m.), Persijoje dar keliais šimtmečiais anksčiau. Šis pigmentas gana ilgą laiką buvo pamirštas [122, 123].

A.Eibner'io duomenimis, kobalto aluminatą Vienos porceliano fabrike 1795m. pagamino Joseph Leitner. Beveik tuo pačiu metu jį atrado ir švedų chemikai J.G.Gahn ir C.F.Wenzel, o pramoniniu būdu jis imtas gaminti prancūzo Thènard'o iš kobalto fosfato $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei aliuminio oksido (molžemio) Al_2O_3 ir dažnai vadinamas jo vardu [124]. Vėliau kobalto aliuminatas, vadinamas kobalto mėlynuoju arba kobalto ultramarinu kaip meninis pigmentas išplito Prancūzijoje, Vokietijoje, Anglijoje, kitose Europos šalyse [11, 123]. Nors buvo sukurtas kaip pigmentas porcelianui, plačiai panaudotas aliejinių dažų bei akvarelės gamyboje [123, 125].

Ištyrus 262 paveikslus iš Miuncheno Schack galerijos rinkinių, sukurtus antroje 19a. pusėje, 150 buvo nustatytas kobalto aliuminio oksidas [126]. 20a. pradžios garsių dailininkų E. Mane [127], C. Mone [128], Van Gogho [129] P. Gogeno, P. Sezano [130], E. Muncho [131, 132] kūrinių tapybos sluoksnyje SEM, XRD, XRF, FTIR metodais nustatytas kobalto mėlynasis, taip pat ir ceruleumas.

Ceruleumą 1789m. susintetino Hoepfner'is, bet, kobalto stanatu ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$), kaip tapybos dažais imta prekiauti vėliau, 19a. viduryje. Kobalto aliuminio špinelis ir ceruleumas brangūs pigmentai, bet vertinami dėl intensyvios spalvos ir patvarumo [123]. Daugelis kobalto pigmentų buvo sukurti tik 19a. pradžioje ir pirmiausia skirti porceliano puošybai, bet visuose 20a. vidurio tapybos technikų žinyuose jau randami jų aprašymai [123]. Be kobalto mėlynojo ir ceruleumo plačiau naudoti kobalto žaliasis ir skirtingos cheminės sudėties kobalto violetiniai. Kobalto žalsvai mėlynas, kobalto-cinko špinelis (Co_2ZnO_4) dar žinomas kaip Rinnman'o žaliasis. Švedų chemikas Rinnman'as jį susintetino 1778m. Pigmentas nenuodingas ir atsparus šviesai. Tinkamas visoms tapybos technikoms. 19a. antroje pusėje buvo vienas iš

populiariausių žaliųjų, bet po pirmo pasaulinio karo retai vartojamas ir tik nedaugelis firmų jį išlaiko savo asortimente. Šiuolaikinis kobalto žaliasis, atsiradęs 1979m., yra kobalto-titano špinelis, jame yra nikelis ir cinkas ((Co,Ni,Zn)₂TiO₄) [25, 123].

Kobalto melsvai žalsvas, chromo kobalto aliuminio oksidas (Co(Al,Cr)₂O₄), mišrus špinelių junginys. Šio mišinio spalva kinta nuo melsvai žalios iki žaliai mėlynos, priklausomai nuo molinio oksidų santykio. Pirmą kartą jis buvo pagamintas 19a. viduryje ir pirmiausiai panaudotas kaip porceliano dažas [127, 133].

Pigmentų literatūroje aprašomi keli kobalto violetiniai: tamsus kobalto violetinis – kobalto fosfatas (Co₃(PO₄)₂), šviesus kobalto violetinis – kobalto arsenatas (Co₃(AsO₄)₂) ir/arba magnio kobalto arsenatas (Mg₂Co₃(AsO₄)₂), šviesus švytintis kobalto violetinis – kobalto amonio fosfatas hidratas (CoNH₄PO₄·H₂O) [97, 133, 134]. Tamsus violetinis kobalto fosfatas (Co₃(PO₄)₂) pagamintas porceliano manufaktūroje ir pirmą kartą buvo aprašytas Salvétat 1859m. Kobalto amonio fosfatą hidratą kaip pigmentą 1894m. paskelbė Bèraud. Kobalto fosfatas EDX analizės būdu nustatytas N.S. Gončiarovos, kobalto amonio fosfatas hidratas M. Bekmano tapybos darbuose [123]. Vieni autoriai teigia, kad kobalto arsenatas dėl nuodingumo dažams buvo naudotas neilgai [133-135]. Kiti tvirtina, kad iki šiol tapyboje identifikuotas tik magnio kobalto arsenatas (Mg₂Co₃(AsO₄)₂) [136, 137]. Nors kobalto arsenatas yra minimas Winsor&Newton (1928m.) ir Lefranc (1930m.) dailininkų dažų firmų kataloguose, M.-C. Corbeil ir kt., EDS, XRD, FTIR analizės metodais tyrinėję nemažą rinkinį kobalto violetinių pigmentų, jo nenustatė ir pastebėjo, kad neretai dažus parduodančios firmos netiksliai nurodo pigmentų sudėtį. Neseniai šveicarų mokslininkai paskelbė, kad ir 19-20a. avangardistų tapyboje naudoto pigmento smaragdo žaliojo, laikyto Cr₂O₃, reali sudėtis yra Cr₂O₃·(xH₂O)-Cr₃BO₆. [138].

Aukščiau minėta Kanados mokslininkų grupė identifikavo dar du, paprastai pigmentų literatūroje neminimus junginius: kobalto fosfatą – oktahidratą (Co₃(PO₄)₂·8H₂O) ir kobalto-ličio fosfatą (CoLiPO₄) [136].

Kobalto geltonasis, dar vadintas aureolinu, yra kalioheksanitrokobaltas ($[K_3(Co(NO_2)_6) \cdot 3H_2O]$). Pagal XRD tyrimų duomenis, aureoliną sudaro kubinės formos kristalai. Pirmas 1831m. jį susintetino N.W. Fischer'is [123]. Kobaltatų reakcija su kalio nitritu buvo panaudota ne tik pigmento sintezei, bet ir kobalto atskyrimui nuo kitų metalų priemaišų, ypač nikelio [137]. Aureolinas naudojamas stiklo, porceliano tapyboje nedegant, nes jau 200° C temperatūroje skyla, ir geltona spalva pasikeičia į mėlyną. Panaudotas vandeningose suspensijose kaip akvarelinis dažas, nėra atsparus atmosferos poveikiui, bet šviesa jo neveikia. Aliejaus rišiklyje gali paruduoti. Nors yra gaminamas iki šiol, aureolinas nebuvo plačiai naudojamas dėl didelių gamybos kaštų ir dėl to, kad 18a. pradžioje sukurta daug įvairių geltonų pigmentų: chromo geltonasis ($PbCrO_4$), geltonas kalcio chromatas ($CaCrO_4$), cinko geltonasis ($ZnCrO_4$), bario geltonasis ($BaCrO_4$), stroncio geltonasis ($SrCrO_4$), kadmio geltonasis (CdS) [11].

Kobalto cinko ortosilikatas ($CoZn(SiO_4)$) – violetiškai mėlynas pigmentas, kubinis špinelio tipo kristalas, sukurtas pagal natūralaus kristalo vilemito $Zn_2(SiO_4)$ gardelės modelį, kobaltu pakeitus vieną cinko atomą. Šis pigmentas yra nurodytas Lefranc dailininkų dažų firmos kataloge (1930m.) ir apie 1950 m. gamintas Rusijoje Duljevo dažų fabrike kaip dažas fajansui [11].

1.3 Keraminių glazūrų technologijos ir istorinio panaudojimo apžvalga.

Glazūrų gaminimo menas gyvuoja jau šešis - septynis tūkstančius metų. Šio amato tradicija nuolat kintanti, prarandama, bet ir vėl atkuriama naujų amatininkų kartų, pasiekė ir mūsų laikus. Jau neolito periodo pabaigos (4200 – 3700m. prieš Kristų) keraminių indų šukių, iškastų Sušoje (Mesopotamija), paviršius buvo padengtas aukštoje temperatūroje išdegtomis spalvotomis glazūromis. Tyrinėjant jų mikrostruktūras SEM, EDX, XRD metodais, nustatyta elementinė sudėtis (geležis, silicis, kalis ir aliuminis) ir įsitikinta, kad siekiant dekoratyvumo, buvo panaudota sudėtinga gamybos technologija [32]. Ir egiptiečiai 5-4 tūkstantmetyje prieš Kristų gamino glazūras, nors seniausia datuota glazūruota šukė, išdažyta sudėtinga technika, yra priskiriama Egipto

faraono Mena laikotarpiui (apie 3300m. prieš Kristų) [139]. Ankstyviausi radiniai yra ketvirto tūkstantmečio palaidojimuose randamos vabalo formos figūrėlės, vėlyvesni skarabėjai, amuletai, statulėlės, glazūruoti švino arba natrio-kalio glazūra, kuriai šviesią žalsvai - mėlyną spalvą suteikia kalcio-vario silikatas, vadinamas Egipto mėlynuoju pigmentu, o tamsiai mėlyną spalvą – kobalto silikatas, iki šiol tebenaudojamas kaip pigmentas smalta, arba kobalto aluminatas, vadinamas kobalto mėlynuoju pigmentu [57, 139-141]. Didesni gaminiai - steatitinės vazos ar statulėlės - atsiranda apie 2000m. prieš Kristų. Indijoje ir Mesopotamijoje trečiajame tūkstantmetyje taip pat jau randami molio dirbiniai, kurių formos ir glazūros yra visiškai identiškai egiptietiškam fajansui [31, 139, 142, 143]. Galzūruoti gaminiai iš Egipto pateko į Kretą ir Egėjų jūros salas, tačiau Graikijoje ir Romoje plačiau nepaplito [31, 142]. P.R.S. Moorey ir kt., tyrinėję Centrinėje Azijoje antrojo-pirmojo tūkstantmečio prieš Kristų stiklo pavidalo glazūras nustatė, kad glazūros buvo išdegamos apie 1000 °C temperatūroje. Jas reikėtų laikyti istorinių laikų glazūrų pirmtakėmis [144-148]. 8-7a. prieš Kristų Asirijoje ir Babilone buvo išvystytos puikios glazūravimo technikos, naudotos smulkių gaminių ir monumentalių pastatų puošybai [31, 149-151]. Plačiai žinomi Sargono rūmai, netoli Mosulo, Irake, 722-705m. prieš Kristų buvę pastatyti ir dekoruoti įvairių gyvūnų bareljefiniais atvaizdais, sukomponuoti iš spalvingomis glazūromis padengtų molio plytelių. Kitas didelį įspūdį darantis senojo pasaulio statinys yra Babilono procesijų kelias su garsiaisiais Ištaros vartais (11 pav.). Įdomiausia, kad atradus Asirijos karaliaus Ashurbanipalo 668-626m. prieš Kristų biblioteką, buvo perskaitytos molio plokštelėse detalai aprašytos šių statinių glazūrų sudėtys bei gamavimo procedūros [152].

Nėra žinoma kada ir kur glazūroms pradėtas naudoti švinas. Tyrimų duomenimis, 1a prieš Kristų jį naudojo egiptiečiai [31, 117, 141], romėnai 1-5a. gamino mažiausiai dviejų tipų švino glazūras, 7-9a. jos randamos Bizantijoje, 10a. islamo kultūros šalyse [156], Italijoje [154], Ispanijoje [139, 154], Kinijoje [154]. Kadangi Europoje švino metalurgija buvo gerai žinoma ir plačiai paplitusi dar prieš krikščionišką erą, o švino rūdas, pavyzdžiui švino

sulfidą, kuris kaip tik ir naudojamas puodininkystėje, mokėta išgauti daugelyje Europos regionų, logiška būtų manyti, kad šios glazūros imtos naudoti ne vienoje šalyje. Argumentuoti galima ir tuo, kad kinai švino glazūras taip pat mokėjo gaminti kur kas anksčiau, 6-4a. prieš Kristų [139, 150, 155].

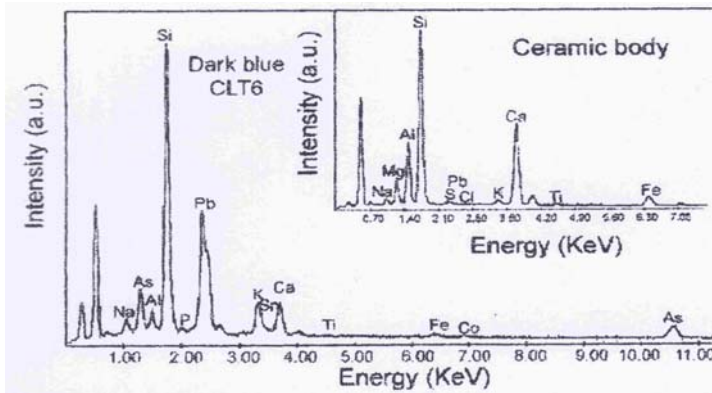


11 pav. Ištaros rūmų puošybos fragmentas, 668-626m. prieš Kr., spalvota švino glazūra padengtos plytelės. Pergamo muziejus, Berlynas [153].

Archeometriniai duomenys patvirtina kad vėlyvaisiais viduramžiais švino glazūros tapo bene dažniausiai naudojamu glazūrų tipu Europoje [150, 156-161]. SEM-EDS metodu tyrinėjant Toskanos regione (Italija) iškastų 10-14a. glazūrotų keraminių indų šukes, nustatyta, kad jų glazūra buvo pagaminta iš turtingomis švino glazūroms būdingiausių medžiagų: SiO_2 , PbO , Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 bei juodą ir žalią spalvą suteikiančių FeO , CuO , o gelsvai rudą FeO [157].

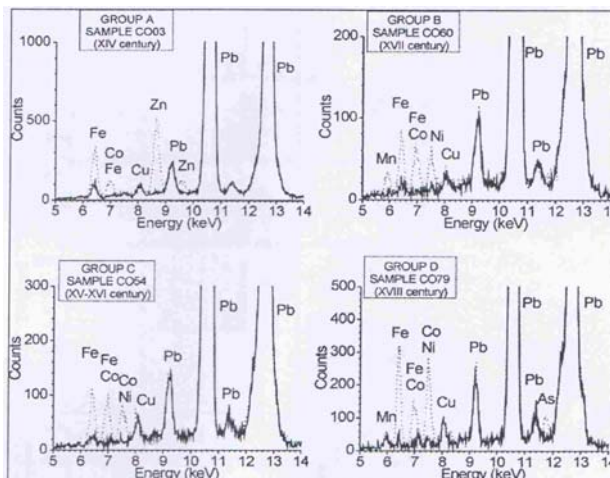
Kaltagironėje, jau antikinėje Romoje pagarsėjusiame puodininkystės centre Sicilijoje, iškastų 16a. indų, išpuoštų mėlyna ir skaidria glazūra, šukių SEM-EDX analizė (12 pav.) atskleidė įdomią kokybinę sudėtį: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , PbO_2 , SnO_2 , K_2O , CaO , ir mėlyną spalvą suteikiančių metalų

oksidų derinys: CoO, NiO, Fe₂O₃, As₂O₃ ir Ti₂O. Tai rodo, kad buvo naudotas pigmentas smalta su titanu, sušvelninančiu ryškiai mėlyną spalvą [158].



12 pav. Tamsiai mėlynos kobalto - švino glazūros ir keraminės šukės, pagamintos 16a. Kaltagironeje Sicilijoje SEM/EDX spektrai [158].

Ispanijos tyrėjai, naudodami EDXRF analizę, nustatė, kad 73 keraminių indų fragmentų iš Valensijos, Katalonijos, Alkoros ir Persijos, datuojamų nuo 14 iki 17a., paviršius taipogi buvo padengtas artimos itališkiems pavyzdžiams elementinės sudėties švino glazūra (13 pav.). Aptikti priskirtini glazūrai K, Ca, Fe, Sn, Pb, pigmentui Co, Ni, Zn, As ir priklausantys keraminei šukei Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu [159, 160].



13 pav. EDXRF spektrai, paimti nuo 14-17a. keraminių indų švino glazūrų, nuspalvintų smaltos pigmentu. Ištininė linija atspindi mišrius glazūros ir keraminės šukės pavyzdžius; punktyrinė - mišrius glazūros, pigmento ir keraminio kūno pavyzdžius [159, 160].

Kaip rodo pastaraisiais metais atliktų archeologinių keramikos šukių, iškastų Lietuvoje, archeometriniai tyrimai, švino glazūros buvo populiariausios ir LDK rūmų, pilių, gyvenamų namų puošyboje. AES analizės metodu tyrinėjant Vilniaus gyvenamo namo Malūnų g. 6 bei Biržų ir Bauskės pilių teritorijose iškastas krosnių koklių šukes, buvo nustatyta, kad jos glazūruotos skirtingą švino kiekį turinčiomis glazūromis [162].

Kitas keraminių glazūrų tipas buvo balta alavo, arba alavo–švino emalė vadinama fajansu bei majolika, turėjusi labai didelę reikšmę keramikos vystymuisi Europoje. Ji iš persų, per Maljorkos salą 8a. atkeliavo į Ispaniją, vėliau, apie 1330m., tradiciją perėmė italų meistrai. Tiesa, į Italiją majolika galėjo atkelti ir tiesiai iš Persijos, kur buvo gaminama jau apie 500m. prieš Kristų [139, 141, 142, 149, 163]. Vėliau, 1503m. apsilankęs Italijoje, Hirschvogel gamybos technologiją parvežė į Vokietiją, o 1542m. B. Palissy į Prancūziją [139]. Fajanso mada plačiai paplito indų, interjero elementų, koklių gamyboje (14 pav.).



14 pav. Anglijos karaliaus Čarlio II-jo ir Katerinos iš Bragancos portretai, baltai mėlynas fajansas, Anglija, 1662m. 16x12 cm kokliai, Nacionalinis Azulejo muziejus, Lisabona [164].

Kalbant apie glazūrų gamybos tradicijas, būtina paminėti porcelianą. Žinomas minkštasis, Tolimuosiuose Rytuose išrastas porcelianas ir kietasis, kaulinis porcelianas, sukurtas Vokietijoje. Kietąjį Meiseno porcelianą, nežinodamas tikslios kinų minkštojo porceliano sudėties, 1708m. išrado J. F. Biotgeris. Nuo kiniškojo jis skiriasi ne vien sudėtimi, bet ir gamybos technologija. Jo degimo temperatūra yra žymiai aukštesnė - 1380-1410 °C [139, 141, 142]. Kinijoje porceliano gamyba pradėta 7a. Tangu dinastijos valdymo metu (618-907 m.). Molio masei formuoti naudotas pietų Kinijoje randamas porceliano akmuo, kurio pagrindą sudaro sericitas ir kvarcas. Vėliau pritaikytas kaolinas bei geležies neturintis lauko špatas ir pegmatitas [139, 165]. Tada pavyko gauti baltos šukės keraminius dirbinius, išdegamus 1200-1350 °C. Įdomus yra Yuan (1280-1368 m.) ir vėlesnės Mingų dinastijos (1368-1644m.) laikotarpio mėlynai baltas porcelianas (15 pav.).



15 pav. Puodynė, mėlynai baltas porcelianas, Kinija, Mingų dinastija, Chuande periodas, 1426–1435m., Metropoliteno meno muziejus, Njujorkas [168].

Jis eksportuotas į Europos šalis dėl išskirtinio grožio ir mūsų dienomis laikomas pasaulio muziejų bei privačių rinkinių vertybe. Šio porceliano puošybai būdinga skaidri lauko špato glazūra ir po ja esanti mėlyno ornamento poglazūrė, ištapyta kobalto pigmentais - smulkiai sutrintais mineralais arba kobalto mėlynuoju, kobalto aliuminatu (8 pav.) [165-167]. Technologiškai

panaši prabangių indų puošyba viduramžiais klestėjo ir Vakarų Azijos tradicijoje, kur iškasama gausiai kobalto turinčių rūdų [165].

Naudojant tuos pačius medžiagų mišinius, bet skirtingas gamybos technologijas, gaunamos skirtingos glazūros. Netgi jei gamybos būdas vienodas, bet žaliavų pagaminimo technologija skiriasi, gaunama jau kitokia glazūra. Be to, skirtingai technologiškai pagamintos dangos, turėdamos visiškai skirtingas mikro - nano struktūras, vizualiai arba liečiant kartais atrodo visiškai identiškoms [169-172].

Glazūros - tai plonos silikatinės dangos, sušildytos iš stiklادario, flisų bei spalvą suteikiančių medžiagų ant molio dirbinių paviršių. Savo fizikine ir chemine prigimtimi jos yra kietas, netirpus, išskyrus stiprias rūgštis ir bazes, nepralaidus skysčiams ir dujoms skaidrus stiklas. Jų paviršius dažniausia blizgus ir atspindintis, kartais drumstas arba matinis. Stiklai paprastai neturi matomų struktūrų. Blizgios glazūros taip pat, bet matinėse gausu mikroskopinių kristalitų, kartais išsiskiria net akimi matomi makroskopiniai kristalai [173, 174].

Analizuojant keramiką, randamos kristalinės fazės nurodo ne tiksliai sudėtį, bet ir degimo temperatūrą. Stiklas ir glazūros lydomi nuo $\sim 700^{\circ}\text{C}$ iki $\sim 1450^{\circ}\text{C}$ temperatūros [171]. Keraminis gaminys dažniausiai glazūruojamas išdegtas ir tik retais atvejais prieš degant; tada dirbinys gerai išdžiovinamas. Glazūros neretai dengiamos kelias sluoksniais, tuomet ir gaminys degamas kelis kartus. Be abejo, labai svarbu, kad dirbinio molio masės ir glazūros kohezija būtų gera, priešingu atveju danga nebus mechaniškai patvari ir neturės nei gražios spalvos, nei tekstūros. Abiejų sluoksnių gerą koheziją laiduoja glazūros mišinyje esantys švinas ar aliuminis, nes jie degimo metu suformuoja kristalinės struktūros tarp sluoksnių, neleidžiantį lydalui per giliai susigerti į molio paviršių. Alavas taip pat sudaro tam tikrą tarp sluoksnių. Naudojant kitokius glazūrų mišinius, neretai ant jau išdegtos molio gaminių buvo formuojamas baltas ar spalvotas engobo, emalės ar kitoks tarp sluoksnis ir tik tada glazūruojama [157, 174, 175]. Emale vadinama molio gaminių danga, savo savybėmis artima glazūroms. Skirtumas tik tas, kad ši yra visiškai matinė

ir tas puikiai matoma, stebint įtrūkimus pažeistame jos sluoksnyje. Emalė būna balta ir spalvota. Šios keraminės emalės nereikėtų painioti su vadinama „porceliano“ emale, skirta metalo dekoravimui ir spalvoto stiklo danga, naudojama stiklo puošyboje. Engobas gali būti naudojamas ir kaip glazūros pagrindas, ir kaip savarankiška danga. Jam nebūdingas pilnai išsilydžiusio stiklo vaizdas, jis panašus į porceliano apdailą. Engobas yra naudojamas norint išlyginti molio gaminio paviršių, paslėpti defektus, neretai dar dengiamas ir glazūra [139].

Kaip minėta, glazūros būna spalvotos ar bespalvės, skaidrios, peršviečiamos ar drumstos bei matinės. Jos turi iš esmės dvi pagrindines funkcijas: padaryti keraminį gaminį nepralaidų skysčiams bei dujoms ir dekoratyvių efektų dėka suteikti gaminiui estetinio patrauklumo. Vadinama dengiamoji glazūra yra švytinti skaidri danga. Bet, panaudoti dažantys oksidai, drumstikliai, balikliai, išsilydę paprastai sudaro tam tikrą keramikos dangą. Taigi, glazūrose gali būti nežymūs neištirpusių medžiagų kiekiai ar stikle panirusių kristalų, dažniausiai nusėdusių ant glazūros ir molio ribos. Net ir tokioms glazūroms tinka terminas „dengiamoji glazūra“. Glazūrų storis svyruoja nuo 10-50 iki 100-2000 μm [170, 171].

Glazūrų įvairovė tokia didelė, kad jas klasifikuoti yra sudėtinga. Seniau jas buvo bandyta grupuoti tiek pagal gaminius, kuriems glazūruoti yra skirtos, tiek pagal cheminę sudėtį. Gana aiškią silicio glazūrų klasifikaciją pasiūlė C. W. Parmelee [139]:

1. Neapdirbtos (žalios) glazūros

1.1. Švino turinčios glazūros: 1.1.1. Glazūros be aliuminio (švinas vienintelė bazė; kompozicija su įvairiomis bazėmis); 1.1.2. Glazūros su aliuminiu ir įvairiomis bazėmis (su dideliu švino kiekiu ($\geq 0,5$ mol %); su mažu švino kiekiu ($\leq 0,5$ mol %); su boro oksidu (nefrituotoji); be šarmų ir su boro oksidu (nefrituotoji)).

1.2. Glazūros be švino, su aliuminiu ir įvairiomis bazėmis: 1.2.1. Su šarminėmis žemėmis, bet be šarmų; 1.2.2. Su šarminėmis žemėmis ir su šarmais; 1.2.3. Natūralių molio uolienu; 1.2.4. Sintetiniai mineralų mišiniai;

1.2.5. Su šarminėmis žemėmis, šarmais ir cinko oksidu; 1.2.6. Su boro oksidu;
1.2.7. Druskų glazūros.

2. Glazūros su fritais

2.1. Švino ir kitų bazių priedą turinčios glazūros: 2.1.1. Be aliuminio ir boro oksido; 2.1.2. Su aliuminiu arba boro oksidu; 2.1.3. Be šarmų; 2.1.4. Su šarmais.

2.2. Glazūros be švino: 2.2.1. Su boro oksidu; 2.2.2. Be boro oksido; 2.2.3. Vienintelės bazės šarmai; 2.2.4. Su šarmais, šarminėmis žemėmis, su arba be cinko; 2.2.5. Turinčios nemažą kiekį bario.

Būdingų savybių glazūroms suteikia dominuojančios medžiagos, todėl jos dažniausiai vadinamos dominuojančios medžiagos vardu: švino, boro, kalcio, šarminė [176]. A. Lukas nurodė ankstyviausią jam žinomą švino silikatinę glazūrą, priskiriamą dvidešimt antrajai dinastijai pagal Egipto chronologiją (975-945m. prieš Kr.) [177]. J. N. Collie apibūdino švino silikatinę glazūrą, žaliai nuspalvintą vario oksidu, ant egiptietiškos 4000-3000m. prieš Kr. datuojamos šukės. Jis taip pat pažymėjo, kad Kinijoje šios rūšies glazūros buvo naudojamos jau 2a., o nuo 9a. pradžios pradėtos naudoti ir jų kompozicijos su lauko špatu [178]. Be to, šukės, padengtos švino glazūra, datuojamos pirmu mūsų eros amžiumi, randamos Aleksandrijoje, Mažojoje Azijoje ir kt. Šios glazūros kompozicijų įvairovė labai didelė, nes ji naudojama labai skirtingose temperatūrose išdegamiems gaminiams padengti. Pačios paprasčiausios sudėties yra šios švino glazūros: $1 \text{ PbO} : 1,5 \text{ SiO}_2$; $1 \text{ PbO} : 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ SiO}_2$. Jos lydosi jau 650°C temperatūroje. Žinoma, papildžius kompozicijas šarminių žemių metalų ar cinko oksidais, išgaunamos specifinės glazūrų savybės. Papildyta sudėtis gali atrodyti maždaug taip: $0,3\text{-}0,7 \text{ PbO} : 0,1\text{-}0,4 \text{ CaO}$; $0,0\text{-}0,4 \text{ SrO} : 0,1\text{-}0,35 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,7\text{-}3,5 \text{ SiO}_2$; $0,0\text{-}0,1 \text{ BaO}$; $0,0\text{-}0,1 \text{ MgO}$; $0,0\text{-}0,3 \text{ ZnO}$.

Kartais naudojami ir drumstikliai, tokie kaip cirkonio ar alavo oksidai. Galimas įvairus švino žaliavos pasirinkimas. Keramikoje šimtmečiais naudotas mineralinis švino sulfidas. Dažniau panaudojamas švino karbonatas-hidroksidas ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), švino monoksidas (PbO), raudona švino

minija (Pb_3O_4), dirbtiniai švino silikatai. Pirmenybė buvo teikiama ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) dėl jo santykinio grynumo ir lėto nusėdimo vandens suspensijose. Abudu oksidai, PbO ir Pb_3O_4 , vertinti labai panašiai. Iš visų švino oksidų pagaminti lydiniai turi vienodą takumą bet savitą klampumą [139].

Kalcis kompozicijose naudojamas kaip baliklis, magnis gali pakoreguoti glazūros atspalvį, bario karbonatas įvedamas norint gauti matinę, o nedidelis kiekis cinko skaisčiai spindinčią glazūrą. Švino glazūros gali būti nešarminės arba šarminės. Pirmu atveju jos sudaromos iš oksidų, pavyzdžiui: 0,4-0,6 PbO ; 0,2-0,3 CaO ; 0,1-0,35 Al_2O_3 ; 0,7-1,8 SiO_2 ; 0,0-0,3 BaO ; 0,0-0,3 ZnO . Šarminėse švino glazūrose panaudojamas lauko špatas. Šarminės medžiagos kiekis priklauso nuo aliuminio kiekio glazūroje. Naudojant aliuminio silicio junginius galima sumažinti santykinį švino kiekį kompozicijoje. Aliuminis gali būti įvedamas lauko špato, aliuminio oksido, aliuminio hidroksido ar kt. forma. Aliuminio ir silicio santykis didele dalimi apsprendžia kompozicijos klampumą, skaidrumą ir tekstūrą. Jis kinta nuo $\text{Al}_2\text{O}_3 : 7 \text{SiO}_2$ iki 1:13 ar net 15 – blizgioms glazūroms. Matinė glazūra išgaunama masę papildžius aliuminio komponentais [179].

Galutinė glazūros spalva priklauso nuo to, koks spalvą suteikiantis jonas buvo panaudotas, nuo degimo temperatūros ir kiek kartų glazūra buvo išdegta, nuo degimo atmosferos. Kad pavyktų išgauti geras spalvas, naudojami dažantys kristalai turi būti ryškios spalvos, stabilūs degant. Spalvos kokybę gali nulemti ir glazūros mišinio homogeniškumas [150]. Ph. Colomban spalvą suteikiančias daleles suskirstė į keturias grupes [170]:

1. Pereinamųjų metalų jonai Cu^{2+} , Co^{2+} ar $3+$, Mn^{2+} ar $3+$. Juos naudojant, gaunamos įvairių atspalvių skaidrios žalios ir mėlynos glazūros.

2. “Maži” spalvoti kristalai: kasiteritas SnO_2 , rutilas TiO_2 , cirkonio silikatas ZrSiO_4 , cirkonijus ZrO_2 . Tai drumstikliai, skaidrią stiklo matricą verčiantys matinė. Augdami šie kristalai gali įgyti spalvą, nes gali absorbuoti kitus matricoje esančius elementus, pavyzdžiui geležį.

3. Netirpūs spalvoti kristalai (pigmentai), sudarantys dispersijas stiklo matricoje: kobalto mėlynasis (CoAl_2O_4), lazuritas

$(\text{NaCa})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$, Neapolio geltonasis ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$), Viktorijos žaliasis $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ ir daugelis kitų.

4. Metalų: vario, sidabro, aukso – dalelės, disperguotos stiko masėje.

Daugelis cheminių elementų, kurie sukuria spalvas, priklauso pereinamiesiems metalams. Jie sudaro kompleksus, kurių savybės visiškai skiriasi nuo juos sudarančių jonų savybių [157, 159, 160, 180].

Švino glazūroms būdinga labai didelė spalvų įvairovė. Tiesa, glazūros nenuspalvinamos tada, kai naudojama per žema lydymo temperatūra. Pavyzdžiui chromo oksidas, palyginus su kitais yra mažiau lydus, tad, degant gaminį nepakankamai aukštoje temperatūroje, nepavyksta išgauti gražios žalios spalvos. Paprastai imamas spalvą suteikiančių oksidų tam tikras molinis kiekis, o reikiama spalva išgaunama, pasirenkant reikiamą oksidą ar kitą pigmentą, aliuminio bei silicio kiekį ir degimo temperatūrą [139].

Glazūrose naudojami pigmentai plačiau aprašyti kituose literatūros apžvalgos skyriuose (1.1, 1.2, 1.4), todėl čia paminėsime tik pagrindinius oksidus, suteikiančius spalvą aukštoje temperatūroje lydomoms keraminėms dangoms. Žalią spalvą suteikia vario oksidas. Sumaišius kobalto ir urano oksidus taipogi gaunama žalia spalva. Naudojant chromo oksidą, išgaunama gelsvo atspalvio žalia. Bet, kai sudėtyje yra aliuminio, cinko, bario oksidų, spalva įgauna rusvumo, o pridėjus alavo oksido, spalva keičiasi nuo rausvos iki raudonos, priklausomai nuo jo kiekio. Geležies oksidas švino silikatuose naudojamas norint gauti švelniai gelsvą spalvą, tokia glazūra buvo ypač plačiai paplitusi Kinijoje 7a. Bet geležis, kaip ir manganas aptinkamas taip pat juodose, tamsiai rudose, tamsiai mėlynose glazūrose. Urano oksido glazūros gali būti nuo šviesiai geltonos iki tamsiai oranžinės spalvos, priklausomai nuo to, kokios bazės yra kompozicijoje. Molibdeno oksidas, priklausomai nuo jo kiekio, suteikia įvairaus intensyvumo geltoną spalvą. Mėlyna glazūra gaunama naudojant kobalto oksidą, pasižymintį labai didele dažančia geba. Nikelio oksido mėlyna dulksva, o nikelio oksidą lydant su švino bei cinko arba su švino, cinko oksidais ir šarmais gaunama „gera“ mėlyna spalva. [139, 146, 147, 150].

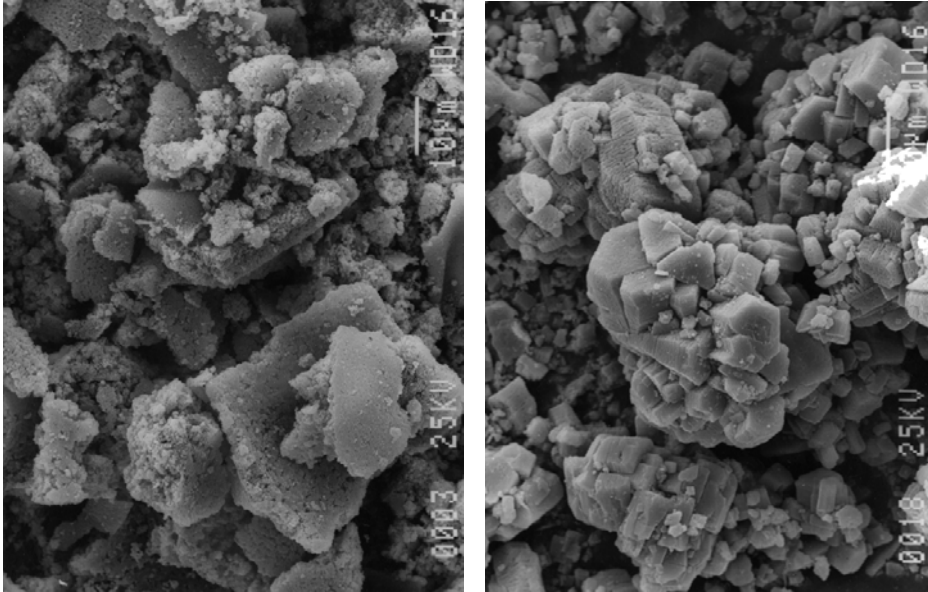
Kobalto jonų savybė suteikti intensyvią spalvą visuomet domino keramikus, porceliano meistrus, chemikus technologus. Buvo siekiama neapsiriboti vien mėlyna ir sukurti kitų spalvų kobalto glazūras. Iliojaus universiteto keramikos laboratorijose, naudojant oksidų mišinius įvairiomis proporcijomis: 0,2 Na₂O; 0,6 MgO; 0,0-1,4 Bi₂O₃; 0,5-4 SiO₂; 0,2 CoO, išgautos violetinių – rausvų atspalvių porceliano glazūrų spalvos [181].

1.4 Šiuolaikiniai sintetiniai kobalto pigmentai.

Dabartinėje gamyboje sienų bei grindų kokliams, porcelianizuotiems akmens masės gaminiams, indų ir meninės keramikos dirbiniams mėlyną spalvą dažniausia suteikia pigmentai, turintys tradicinį ir nepakeičiamą kobalto chromoforą [182-190]. Kadangi CoO praktiškai nesudaro dispersijų su glazūromis, norint panaudoti kobaltą keramikoje, reikėjo kurti lydžius stikle kobalto junginius: mišrius metalų oksidus, fosfatus, silikatus. DCMA (Dry Colours Manufacturers Association) 1982m. mišrių metalų oksidų klasifikacijoje nurodyti šie kobalto pigmentai: kobalto alyvinis (gelsvai žalias) (Co₂(SiO₄)) (DCMA 5-08-2), mėlynas kobalto vilemitas ((CoZn)₂(SiO₄)) (DCMA 7-10-2), kobalto špineliai: mėlynas kobalto aluminatas (CoAl₂O₄) (DCMA 13-26-2), mėlynas kobalto stanatas (Co₂SnO₄) (DCMA 13-27-2), mėlynas kobalto cinko aluminatas ((CoZn)Al₂O₄) (DCMA 13-28-2), mėlynai žalias kobalto chromatas (Co(AlCr)₂O₄) (DCMA 13-29-2), žalias kobalto chromatas (CoCr₂O₄) (DCMA 13-30-3), mėlynas kobalto titanatas (Co₂TiO₄) (DCMA 13-31-3), violetinis kobalto fosfatas (Co₃(PO₄)₂) (DCMA 8-12-1), violetinis kobalto ličio fosfatas (CoLiPO₄) (DCMA 8-12-1) [187, 188, 190].

Kobalto aliuminio špinelis nepraranda savo reikšmės ir įvairiais metodais, iš įvairių medžiagų, įvairiomis sąlygomis tebėra sintetinamas ir tyrinėjamas bei pritaikomas ne tik kaip įprastas pigmentas [191-193]. Kobalto aliuminio špinelį Ciuricho universitete sintetino Bruelmann, turėdama tikslą gauti istorinį pigmentą ir palyginti skirtingos sintezės junginių morfologiją, optines savybes bei kitus (FTIR, XRD, XRF/REM) duomenis. Iš įvairių

pradinių medžiagų: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ir Co_3O_4 , CoCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - įprastiniu aukštatemperatūros sintezės metodu buvo pagamintas labai giliai spalvą laužiantis špinelis (16 pav.) [114].



16 pav. Kobalto aliuminio špineliai iš skirtingų išeitinių medžiagų: kairėje $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$, dešinėje $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CoCO}_3$, XRF/REM, 1000 x [114].

Aktuali bei įdomi yra ne vien mėlynos, bet ir kitų spalvų kobalto junginių sintezė. T.Mimani ir S.Ghosh pateikia visą eilę įvairių spalvų $\text{Co}(\text{II})$ kompleksų (2 lentelė). Mažinant gamybos kaštus ir atsižvelgiant į gamybos proceso ekologinius aspektus, kobalto pigmentų technologijoje pastebima tendencija kobalto jonus dalinai pakeisti kitų artimų metalų: Zn^{2+} , Sn^{2+} , Mg^{2+} jonais. Bendrojo nusodinimo metodu susintetinti idiochromatinis mėlynas kobalto aluminatas (CoAl_2O_4) bei purpurinis piroboratas ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$) ir alochromatinis Zn pakeistas mėlynas kobalto aluminatas ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $x=0,03$) bei rausvas ($\text{Co}_x\text{Mg}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5$, $x=0,03$). Vėliau šį metodą autoriai panaudojo kitų pigmentų sintezei (3 lentelė) [183].

2 lentelė. Įvairių spalvų Co(II) kompleksai.

Co(II) kompleksas	Spalva	Co(II) koordinacinė padėtis
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Rausva	Oktaedrinė
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	Rausva	Oktaedrinė
$[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	Raudona	Oktaedrinė
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	Raudona	Oktaedrinė
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	Mėlyna	Tetraedrinė
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	Mėlyna	Tetraedrinė
$[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$	Mėlyna	Tetraedrinė
$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}]\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$	Mėlyna	Tetraedrinė
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$	Tamsiai žalia	Tetragoninė piramidė

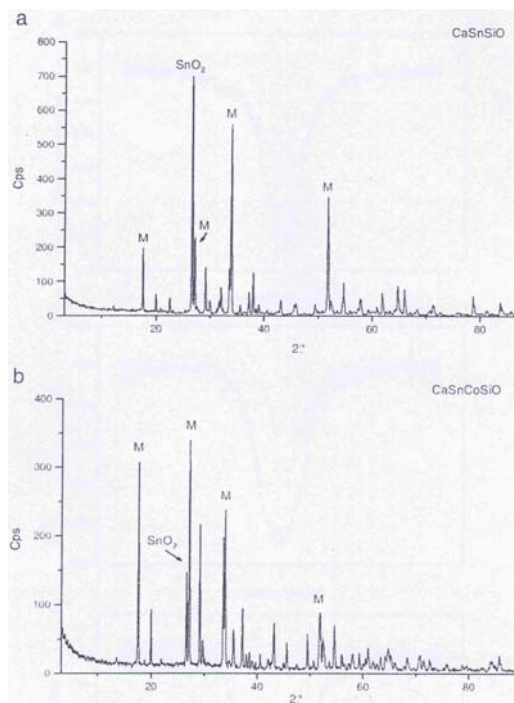
3 lentelė. T.Mimani ir S.Ghosh susintetinti Co pigmentai

Pigmentai (Kristalų klasė)	Spalva	Co(II) koordinacinė padėtis
$\text{Co}^{2+} : \text{ZnB}_4\text{O}_7$ (metaboratas)	Violetinė	Tetraedrinė
CoAl_2O_4 špinelis	Indigo	Tetraedrinė
$\text{Co}^{2+} : \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ špinelis	Mėlyna	Tetraedrinė
$\text{Co}^{2+} : \text{ZnSiO}_4$ fenacitas	Lavandos	Tetraedrinė
CoCr_2O_4 špinelis	Mėlynai žalia	Tetraedrinė
$\text{Co}^{2+} : \text{ZnO}$ viurcitas	Žalia	Tetraedrinė
$\text{Co}^{2+} : \text{MgB}_4\text{O}_7$ piroboratas	Rausva	Oktaedrinė
$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ piroboratas	Purpurinė	Oktaedrinė

Siekdami optimizuoti sintezę, bulgarų mokslininkai kobalto silikato bazės ($2\text{CoO}-2\text{ZnO}-\text{SiO}_2$) pigmentą sintetino aukštatemperatūrinės sintezės ir zolių-gelių metodais. Pradinės medžiagos buvo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, SiO_2 ,

SiO₂ zolis, Co₃O₄, ZnO. Buvo įsitikinta, kad zolių-gelių metodu sintetinant pigmentą, kristalinės fazės Zn₂SiO₄ ir Co₂SiO₄ - susiformuoja žemesnėje nei 1000 °C temperatūroje, o naudojant įprastinį keramikoje aukštatemperatūrinės sintezės būdą, šioje temperatūroje jos tik pradeda formuotis. Buvo akivaizdžiai parodyta galimybė taikyti zolių-gelių metodą pigmentų sintezėje [184].

C. Pina ir kt. susintetino kalcio alavo silikato (CaSnSiO₅), vadinamo malajatu, bazės alavo - kobalto rausvą pigmentą. Pirmiausia zolių-gelių metodu buvo atlikta kalcio alavo malajato sintezė iš CaCO₃, SnO₂, SiO₂. Vėliau pradinės sintezės medžiagos buvo papildytos CoCl₂·6H₂O ir gautas malajato kobalto pigmentas (CaSnSiO₅-Co(II)). Junginiai buvo ištirti XRD (17 pav.) ir Mösbauerio spektroskopijos metodais [185].



17 pav. XRD difraktogramos a) malajato CaSnSiO₅, b) malajato kobalto pigmento (CaSnSiO₅-Co(II)). Abiejuose spektruose matoma kasiterito SnO₂ smailė [185].

Ispanijos mokslininkų grupė pigmentuose kobalto alyviniame (Co₂(SiO₄)) ir kobalto vilemite ((CoZn)₂(SiO₄)) kobalto Co²⁺ jonus pakeitė į

Zn^{2+} . Susintetinti šios sudėties pigmentai ($Co_2(SiO_4)$), ($Co_{1,95}Zn_{0,05}(SiO_4)$), ($Co_{1,5}Zn_{0,5}(SiO_4)$), ($CoZn(SiO_4)$), ($Co_{0,9}Zn_{1,1}(SiO_4)$), ($Co_{0,5}Zn_{1,5}(SiO_4)$), ($Co_{0,05}Zn_{1,95}(SiO_4)$), ($Zn_2(SiO_4)$) buvo charakterizuoti XRD, SEM/EDX, UV-VIS-NIR metodais, o spalvos parametrai CIE- $L^*a^*b^*$ metodu. Įsitikinta, kad pakankamas mėlynos spalvos intensyvumas gaunamas kobalto vilemite esant vos 25 mol% kobalto ($Co_{0,5}Zn_{1,5}(SiO_4)$) [186]. M. Llusar ir kt. toliau tyrinėjo kobalto pakeitimą klasikiniuose pigmentuose: vilemite ($Zn_2(SiO_4)$) kobaltu ($Co_{0,05}Zn_{1,95}(SiO_4)$) ir kobalto aliuminio špinelyje ($CoAl_2O_4$) magniu ($Mg_{0,2}Co_{0,8}Al_2O_4$). Nauji pigmentai paruošti tradicine keramikoje procedūra, mechaniškai sumaišant pradinius oksidus Co_3O_4 , ZnO , SiO_2 ir atitinkamai Co_3O_4 , $AlO(OH)$, MgO , iškaitinant vilemitą $1300\text{ }^\circ\text{C}$, špinelį $1400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Kaitinimo laikas 1 arba 3 val.. Gauti pigmentai ir iš jų pagamintos glazūros charakterizuoti XRD bei SEM/EDS metodais, o palyginimui naudotas taip pat autorių susintetintas Co-alyvinis ($Co_2(SiO_4)$). Įsitikinta, kad visų trijų pigmentų glazūrose Co^{2+} jonai difundavo iš oktaedrinių ar tetraedrinių koordinacijų pigmente padėčių į tetraedrinės padėties stiklo matricoje. Intensyviausia spalva pasižymėjo Co-alyvinis ($Co_2(SiO_4)$), mažiau intensyvia kobalto vilemitas ($Co_{0,05}Zn_{1,95}(SiO_4)$) ir mažiausio spalvos intensyvumo špinelis ($Mg_{0,2}Co_{0,8}Al_2O_4$) [187]. Ispanijos mokslininkai tęsė keraminių pigmentų tyrimus su kobalto fosfatais. Bendro nusodinimo metodu jie susintetino ($Co_{3-3x}Fe_xP_2O_{8+x/2}$) ir ($Fe_{1-x}Co_xPO_{4-x/2}$), iš pradinių medžiagų $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, bei H_3PO_4 . Tyrinėjant naujas medžiagas įsitikinta, kad ($Co_{3-3x}Fe_xP_2O_{8+x/2}$) kompozicijos kai ($0 \leq x \leq 1,0$) ir ($Fe_{1-x}Co_xPO_{4-x/2}$) kompozicija kai $x \leq 0,30$ yra medžiagos, suteikiančios violetinę arba mėlyną spalvas ir tai susiję su kristalinės fazės evoliucija. ($Co_{3-3x}Fe_xP_2O_{8+x/2}$) darosi mėlynai juodos, arba rudos kai $x \geq 0,30$, nes XRD aptinkamas Fe_2O_3 . ($Fe_{1-x}Co_xPO_{4-x/2}$) medžiagose, kai ($0 \leq x \leq 0,5$), aptinkami kintantys kiekiai geltono ($FePO_4$) ir mėlyno ($Co_2P_2O_7$) [190].

Net mūsų informacijos amžiuje ne visuomet žinoma dailininkams parduodamų dažų cheminė sudėtis, todėl ir šiuolaikinių kūrinių mikrostruktūrų tyrinėjimai labai aktualūs meno specialistams ir restauratoriams.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1 Reagentai ir tirpalai

Disertacinio darbo eksperimentiniuose tyrimuose naudoti istorinių pigmentų grupės kobalto pigmentai: $[K_3(Co(NO_2)_6)] \cdot 3H_2O$ (aureolinas), $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (kobalto šviesiai violetinis), $Co_3(PO_4)_2$ (kobalto tamsiai violetinis), $CoO \cdot Al_2O_3$ (kobalto mėlynasis tamsus), $CoO \cdot Al_2O_3$ (kobalto mėlynasis šviesus), $CoO \cdot nSnO_2$ (ceruleumas), $CoO \cdot ZnO$ (kobalto žalsvai mėlynas), $Cr_2O_3 \cdot CoO \cdot Al_2O_3$ (kobalto melsvai žalias), $CoO \cdot nSiO_2$ (smalta, skirtingo malimo: 120μ ir 80μ), Kremer Pigmente (Vokietija). Glazūroms paruošti naudoti minėtieji kobalto pigmentai, o taip pat Pb_3O_4 ir SiO_2 (Kremer Pigmente) bei lietuviškas molis, gautas Vilniaus Dailės Akademijos Keramikos katedroje.

Kobalto pigmento kobalto violetinio šviesaus ($CoNH_4PO_4$) sintezėje naudoti analizinio grynumo kobalto karbonatas $CoCO_3$, fosforo rūgštis H_3PO_4 ir amonio fosfatas $(NH_4)_3PO_4$. Istorinio kobalto pigmento smaltos ($CoO \cdot nSiO_2$) sintezėje naudoti silicio oksidas $SiO_2 \cdot nH_2O$ ir kobalto nitratas heksahidratas $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Kobalto aluminato $CoAl_2O_4$, kobalto chromato $CoCr_2O_4$ ir $CoAl_{1,75}Nd_{0,25}O_4$, $CoAl_{1,5}Nd_{0,5}O_4$, $CoAlNdO_4$ sintezės pradinėmis medžiagomis buvo naudota: aliuminio trinitratas nonahidratas $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, chromo nitratas nonahidratas $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, kobalto dinitratas heksahidratas $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ir neodimio oksidas Nd_2O_3 .

Kobalto pigmentų $NdCoO_3$, $NdCo_{0,75}Al_{0,25}O_3$, $NdCo_{0,5}Al_{0,5}O_3$, $NdCo_{0,25}Al_{0,75}O_3$, $(Nd_{0,5}Y_{0,5})CoO_3$, $(Nd_{0,5}Y_{0,5})Co_{0,75}Al_{0,25}O_3$, $(Nd_{0,5}Y_{0,5})Co_{0,5}Al_{0,5}O_3$, $(Nd_{0,5}Y_{0,5})Co_{0,25}Al_{0,75}O_3$ bei erbio kobalto oksido $ErCoO_3$ sintezėje naudoti kobalto dinitratas heksahidratas $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, kobalto acetatas tetrahidratas $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, aliuminio trinitratas nonahidratas $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, itrio oksidas Y_2O_3 , neodimio oksidas Nd_2O_3 ir erbio oksidas Er_2O_3 . Taip pat naudoti distiliuotas vanduo, 99,9 % grynumo acto rūgštis (CH_3COOH), 99,9 % grynumo koncentruota azoto rūgštis HNO_3 , 1,2-

etandiolis ($C_2H_6O_2$), citrinų rūgštis ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), vyno rūgštis ($C_4H_6O_6$), ir EDTA ($C_{10}H_{16}O_8$).

2.2 Sintezės metodai

Kobalto glazūrų detaliam charakterizavimui pagamintos modelinės glazūros, kurių cheminė sudėtis pateikta 4 lentelėje.

4 lentelė. Tiriamųjų glazūrų mišinių cheminė sudėtis (moliniai santykiai).

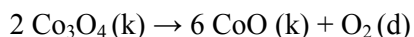
Eil. Nr.	Pb ₃ O ₄	SiO ₂	Pigmentas	Pigmento pavadinimas
1	2,85	1,9	0,25	Aureolinas
2	2,85	1,9	0,25	Kobalto šviesiai violetinis
3	2,85	1,9	0,25	Kobalto tamsiai violetinis
4	2,85	1,9	0,25	Ceruleumas
5	2,85	1,9	0,25	Kobalto mėlynasis tamsus
6	2,85	1,9	0,25	Kobalto mėlynasis šviesus
7	2,85	1,9	0,25	Kobalto melsvai žalias
8	2,85	1,9	0,25	Kobalto žalsvai mėlynas
9	2,85	1,9	0,25	Smalta 120μ
10	2,85	1,9	0,25	Smalta 80μ

Glazūroms suformuoti specialiai pagamintos ir išdegtos 3x2 cm dydžio terakotos plokštelės. Kiekvienos glazūros komponentai, lentelėje nurodytais kiekiais, kruopščiai išmaišyti nedideliame kiekyje vandens ir tirštas mišinys, teptuku tolygiai užteptas ant terakotos plokštelės, 10 val. džiovintas kambario temperatūroje. Glazūros išlydytos kaitinimo krosnyje, 1000 °C temperatūroje 2,5 val. tolygiai keliant temperatūrą ir leidžiant glazūroms ataušti krosnyje.

Kobalto violetinio šviesaus ($CoNH_4PO_4$) sintezė: 0,02 mol (2,38 g) $CoCO_3$ ištirpinta 40 ml 0,5 M H_3PO_4 ir gautas rausvos spalvos tirpalas. Kitoje stiklinėje minimaliame kiekyje vandens, 40 °C temperatūroje ištirpinta 0,03355 mol (5g) $(NH_4)_3PO_4$. Gautas skaidrus tirpalas, intensyviai maišant supiltas į pirmąjį tirpalą. Abiejų tirpalų mišinys, su iškritusiomis intensyviai violetinės spalvos nuosėdomis, maišomas šildant. Pasiekus 65 °C temperatūrą, tirpalas ir

nuosėdos tampa švelniai violetinės. Mišinys atšaldomas ledo vonioje, nufiltruojamas per Biuchnerio piltuvą, nuosėdos kruopščiai praplauamos distiliuotu vandeniu ir išdžiovinamos. Gautas grynos šviesiai violetinės spalvos junginys sutrinamas agato grūstuvėlėje.

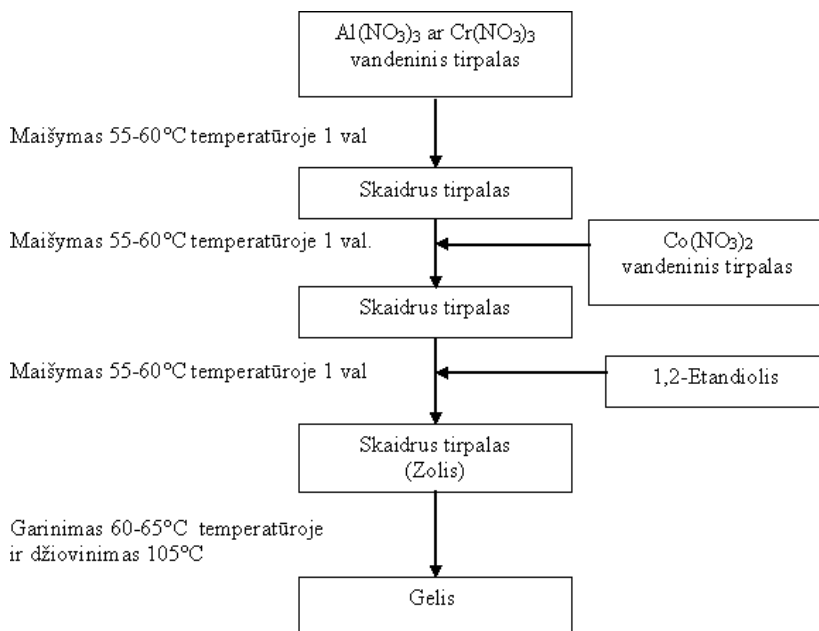
Smaltos ($\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$) sintezės pradžioje atskirai viena nuo kitos iškaitinamos pradinės medžiagos: $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 950 °C temperatūroje, 6 val., 5 °C per 1 min. žingsniu keliant temperatūrą, atvėsinama ir sutrinama grūstuvėlėje; atitinkamai $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 700 °C temperatūroje, 2 val., 5 °C per 1 min. žingsniu keliant temperatūrą. Gaunamas pilkai žalias su įvairiais atspalviais kobalto oksidų mišinys atšaldomas ir sutrinamas grūstuvėlėje. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 700 °C temperatūroje skyla į tris skirtingus oksidus: CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , o smaltos gamyboje reikalingas tik CoO , tad kaitinama antrą kartą 930 °C temperatūroje. Gaunami tamsiai juodos spalvos milteliai. Vykstančios reakcijos:



Gauti kobalto oksido milteliai maišomi su silicio oksido milteliais tam tikrais moliniais santykiais $\text{CoO} : \text{SiO}_2 = 1:0, 1:0,1, 1:0,25, 1:0,5, 1:0,75, 1:1$. Padaromi penki kiekvieno mišinio pavyzdžiai. Keturi atitinkamai kaitinami skirtingose temperatūrose kaitinimo krosnyje 3 val., pasiekus atitinkamą 850 °C, 950 °C, 1000 °C ir 1050 °C temperatūrą, 5 °C per 1 min. žingsniu keliant temperatūrą, vienas pavyzdys nėra kaitinamas. Atkaitinti pavyzdžiai dar kartą sutrinami agato grūstuvėlėje.

Kobalto aluminato CoAl_2O_4 , kobalto chromato CoCr_2O_4 geliai sintetinti iš stochiometrinių pradinių medžiagų $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, arba $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Medžiagos ištirpintos distiliuotame vandenyje 55-60 °C temperatūroje, gauti skaidrūs tirpalai. Į aliuminio ir chromo nitratų tirpalus supiltas kobalto nitrato tirpalas ir gauti mišiniai 1 val. maišomi toje pačioje temperatūroje. Nenutraukiant maišymo įpilami 2 ml kompleksus sudarančio reagento 1,2- etandiolio, susidarę zoliai uždengtose stiklinėse maišomi dar 1 val. Skaidrūs bespalviai tirpalai koncentruojami atvirose stiklinėse 60-65 °C

temperatūroje. CoAl_2O_4 ir CoCr_2O_4 sintezės schematinis vaizdas pateiktas 18 pav.



18 pav. CoAl_2O_4 ir CoCr_2O_4 sintezės bendroji schema.

Neodimiu ir itriu pakeistų kobalto aluminatų sintezė atlikta zolių-gelių metodu ir buvo analogiška kaip kobalto mėlynojo bei kobalto chromato, tik pradžioje 0,2 M acto rūgšties tirpale ištirpinti atitinkamai neodimio (III) arba itrio oksidai. Po 2 valandų intensyvaus maišymo uždengtoje laboratorinėje stiklinėje, šildomoje 55-60 °C temperatūroje, gauti skaidrūs tirpalai. Tada į tirpalus pilami vandenyje ištirpinti kobalto ir aliuminio nitratai. Gauti violetiniai, mėlyni arba juodi purūs geliai buvo džiovinti 10 val. 105 °C temperatūroje džiovinimo spintoje ir kruopščiai sutrinti agato grūstuvėlėje. Išdžiovinti geliai kaitinti krosnyje, 700 °C temperatūroje, temperatūros kėlimo greitis 1°C/min. Sausos kietos medžiagos sutrintos agato grūstuvėlėje ir vėl kaitintos 10 val. 1000 °C temperatūroje krosnyje. Po kaitinimo dar kartą sugrūstos agato grūstuvėlėje.

Erbiu pakeisto kobalto aluminato ErCoO_3 , sintezė taip pat atlikta zolių gelių metodu. Nepavykus ištirpinti Er_2O_3 0,2 M acto rūgštyje, erbio oksidas buvo ištirpintas koncentruotoje azoto rūgštyje ir sumaišytas su vandenyje ištirpintu kobalto acetatu tetrahidratu. Po pusvalandžio intensyvaus maišymo, įpilti 2 ml kompleksus sudarančio reagento 1,2- etandiolio, atitinkamai 100 ml citrinų rūgšties, vyno rūgšties arba EDTA tirpalo, uždengtoje stiklinėje toliai maišoma dar 1/2 val. Gauti tamsiai mėlyni geliai buvo džiovinti 10 val. 105 °C temperatūroje džiovinimo spintoje ir kruopščiai sutrinti agato grūstuvėlėje. Išdžiovinti geliai kaitinti krosnyje, 700 °C temperatūroje, temperatūros kėlimo greitis 1°C/min. Sausos kietos medžiagos sutrintos agato grūstuvėlėje ir vėl kaitintos 10 val. 800, 900, 1000, 1100 ir 1200 °C temperatūroje.

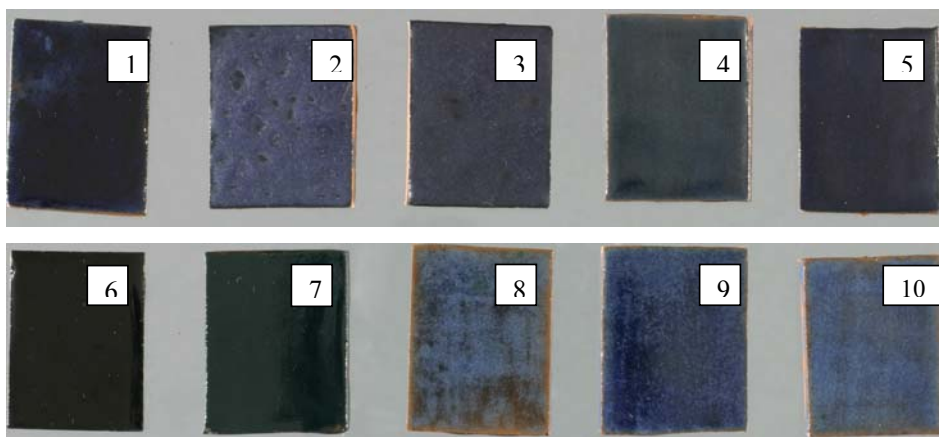
2.3 Aparatūra

Pigmentų, išdegtų glazūrų mišinių bei susintetintų junginių infraraudonosios spektroskopijos (FTIR) tyrimai atlikti Perkin-Elmer FT-IR Spectrum BX II spektroskopu. Pavyzdžiai FTIR analizei buvo presuojami su KBr (1,5%). Nustatyti šie FTIR spektroskopinio tyrimo parametrai: pralaidumas (%), sritis nuo 4000-3700 cm^{-1} iki 400 cm^{-1} , 20 skenavimų, geba $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, skenavimo greitis 0,3 cm/s, temperatūra 25 °C. Pigmentų, išdegtų glazūrų mišinių, susintetintų junginių ir tarpinių sintezės produktų faziniam gryniumi įvertinti panaudoti Rentgeno spindulių difraktometrai DS Bruker AXS (Vokietija) ir Siemens D-500 ($\text{CuK}\alpha_1$ spinduliuotė: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Pigmentų, keramikos pavyzdžių, susintetintų junginių morfologija ir mikrostruktūra tirta skleidžiamaisiais elektroniniais mikroskopais (SEM) EVO 50 XVP ir CamScan su Rentgeno spindulių detektavimo sistema PV 7723 28 ME (EDX) modelis CamScan S-3000, 123-10. Keramikos pavyzdžių morfologijos ir mikrostruktūros tyrimui panaudotas atominės jėgos mikroskopas (AFM) (Veeco Bioscop II). Mūsų susintetinto ir etaloninio kobalto violetinio šviesaus pigmento spalvų palyginimui Spektrofotometrais SF-56 ir Perkin Elmer Lambda 35 UV VIS užrašyti atspindžio spektrai. Visi išdegti keraminių glazūrų pavyzdžiai buvo nufotografuoti skaitmeniniu fotoaparatu Canon EOS 300 D ir optiniu Leitz mikroskopu.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Istorinių kobalto pigmentų analogų bei jų švino glazūrų tyrimas ir apibūdinimas.

Prieš atliekant tyrimus, visos pagamintos glazūros buvo nufotografuotos skaitmeniniu fotoaparatu. 19 pav. pateiktos švino oksido pagrindu pagamintų ir 1000 °C temperatūroje išdegtų kobalto glazūrų nuotraukos. Glazūrų mišiniuose buvo panaudota dešimt skirtingų kobalto pigmentų, gamintojo Kremer Pigmente priskiriamų istorinių pigmentų grupei. Matome, kad visais atvejais buvo gautos pakankamai aukštos kokybės kobalto glazūros.

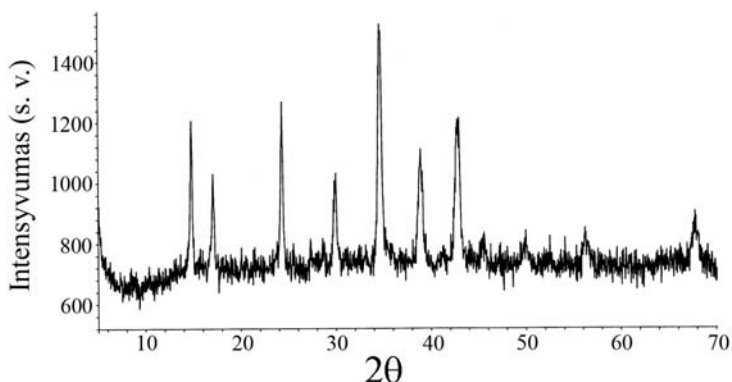


19 pav. Švino oksido pagrindu pagamintų ir 1000 °C temperatūroje išdegtų kobalto glazūrų, nuspalvintų Kremer Pigmente pigmentais: $[K_3(Co(NO_2)_6) \cdot 3H_2O]$ (1), $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (2), $Co_3(PO_4)_2$ (3), $CoO \cdot Al_2O_3$ (4), $CoO \cdot Al_2O_3$ (5), $CoO \cdot nSnO_2$ (6), $CoO \cdot ZnO$ (7), $Cr_2O_3 \cdot CoO \cdot Al_2O_3$ (8), $CoO \cdot nSiO_2$ (120 μ) (9) ir $CoO \cdot nSiO_2$ (80 μ) (10) - pavyzdžiai.

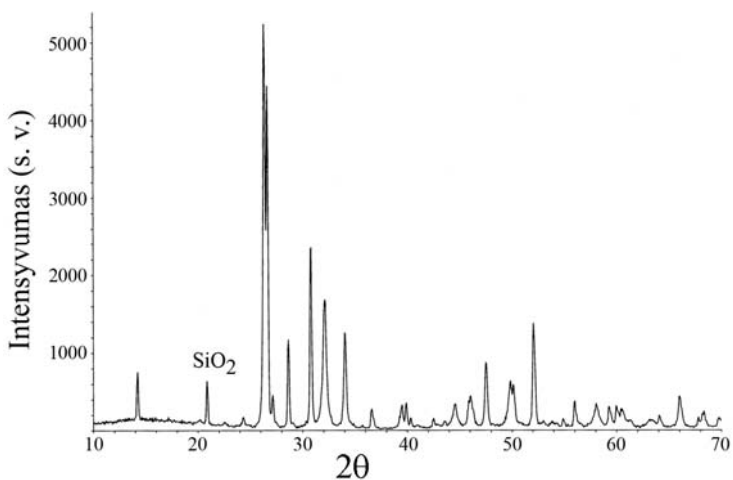
3.1.1 Pigmentų ir jų glazūrų tyrimas Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu.

Šios disertacinio darbo dalies pagrindiniai tikslai buvo Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu apibūdinti istorinius kobalto pigmentus, o taip pat įvertinti, ar šis metodas gali būti taikomas identifikuojant kobalto pigmentus jų švino glazūrose. 20 ir 21 pav. pateiktos aureolino bei jo švino glazūros Rentgeno spindulių difraktogramos. Aureolino difraktograma atitinka PDF duomenų bazėje pateiktą standartinę $K_3[(Co(NO_2)_6)]$ difraktogramą (PDF [9-404]), tačiau aureolino švino glazūros difraktogramoje (21 pav.) dominuoja

Pb₃O₄ fazės smailės (PDF [41-1493]), be to išskiriama ir pakankamai ryški silicio dioksido smailė prie $2\theta \approx 20,8^\circ$ (PDF [34-717]). Deja šios glazūros difraktogramoje visiškai nėra matoma kobalto geltonajam (aureolinui) būdingų intensyviausių smailių prie $2\theta \approx 34,6^\circ$, $24,5^\circ$ ir $42,8^\circ$.



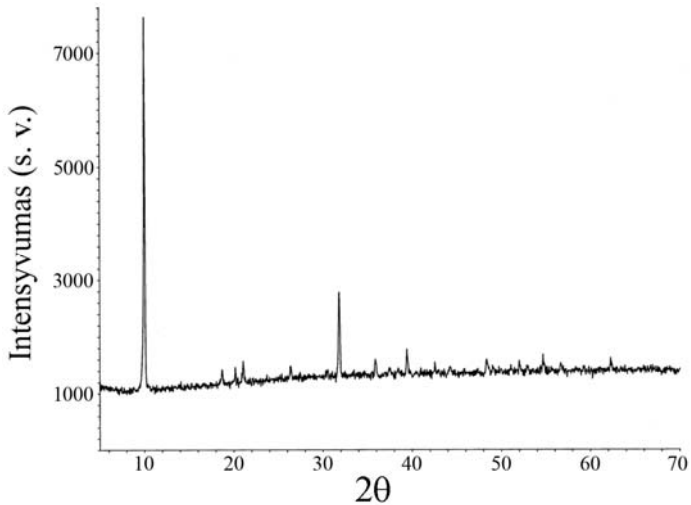
20 pav. Aureolino Rentgeno spindulių difraktograma.



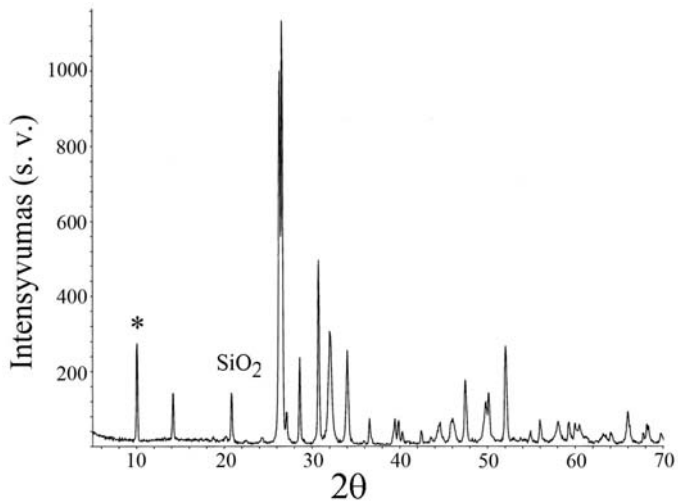
21 pav. Aureolino švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma.

Kobalto violetinio šviesaus pigmento Rentgeno spindulių difraktograma 22 pav. atitinka standartinę CoNH₄PO₄·H₂O difraktogramą (PDF [21-793]). Kobalto violetinio šviesaus glazūros difraktogramoje 23 pav. taip pat gerai matoma pigmentui CoNH₄PO₄·H₂O būdinga smailė prie $2\theta \approx 10,0^\circ$ (paveiksle pažymėta *). Taigi matome, kad priešingai nei aureolino atveju, Rentgeno

spindulių difrakcija tinka kobalto violetinio šviesaus, esančio keraminėje glazūroje, charakterizavimui.



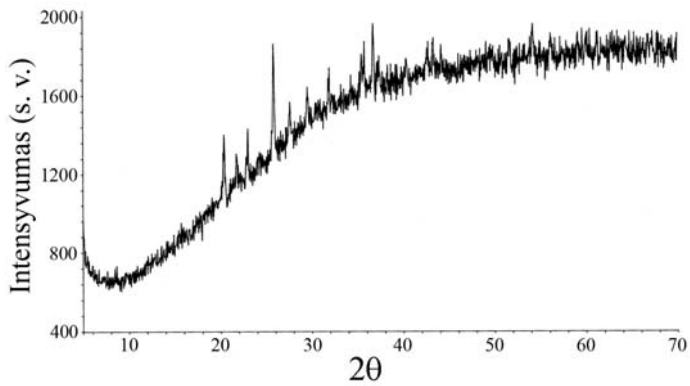
22 pav. Kobalto violetinio šviesaus Rentgeno spindulių difraktograma.



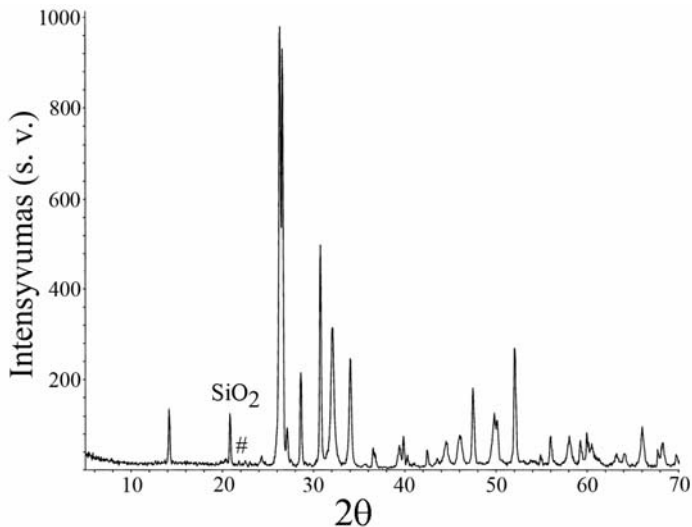
23 pav. Kobalto violetinio šviesaus švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma.

Kobalto violetinio tamsus difraktograma, vaizduojama 24 pav., labai gerai atitinka standartinę $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ difraktogramą (PDF [13-503]). Tačiau kobalto violetinio tamsus švino glazūros difraktogramoje 25 pav. smailės ties

$2\theta \approx 21,7^\circ$ ir $23,0^\circ$ išskiriamos labai sunkiai. Taigi glazūroje šio pigmento XRD metodas charakterizuoti negali.



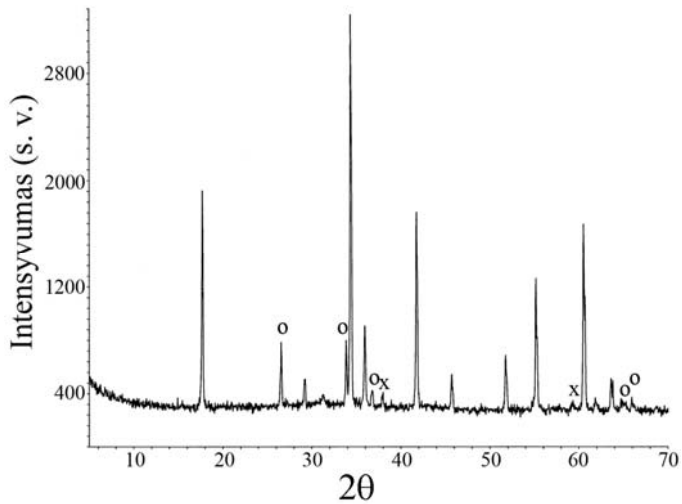
24 pav. Kobalto violetinio tamsaus Rentgeno spindulių difraktograma.



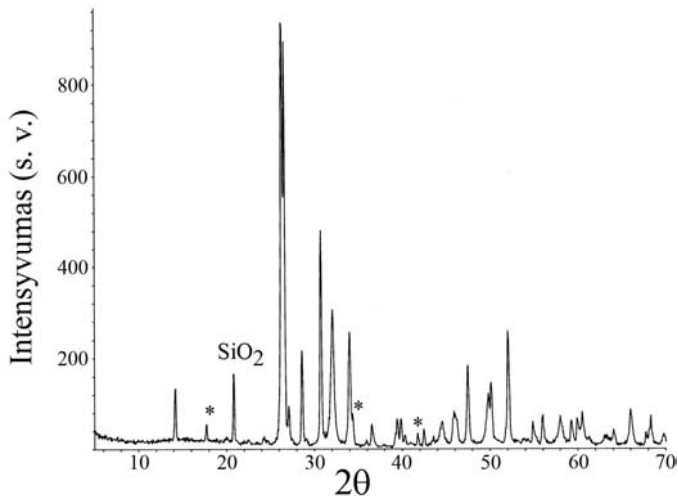
25 pav. Kobalto violetinio tamsaus švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma.

Ceruleumo formulė Kremer Pigmente kataloge pateikiama kaip $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$, tačiau difraktogramoje (26 pav.) matome dominuojančias špinelio struktūros kobalto stanato Co_2SnO_4 (PDF [29-514]) bei atskirų oksidinių fazių SnO_2 (PDF [41-1445]) ir Co_3O_4 (PDF [42-1467]) smailes. Ceruleumo švino glazūros difraktogramoje (27 pav.) trys intensyviausios smailės ties $2\theta \approx 34,4^\circ$, $17,8^\circ$,

41,8 ° priskirtinos kobalto stanato špineliui Co_2SnO_4 , o tai reiškia, kad XRD metodas puikiai tinka ceruleumo nustatymui švino glazūrose.



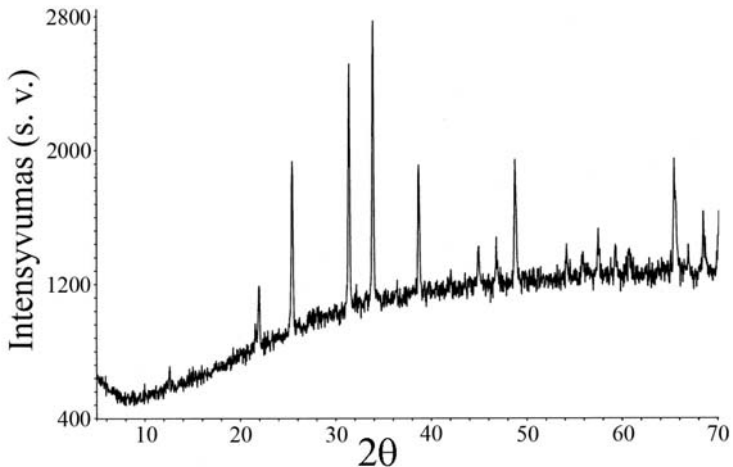
26 pav. Ceruleumo Rentgeno spindulių difraktograma. (o) - SnO_2 ir (x) - Co_3O_4



27 pav. Ceruleumo švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma. (*) – Co_2SnO_4

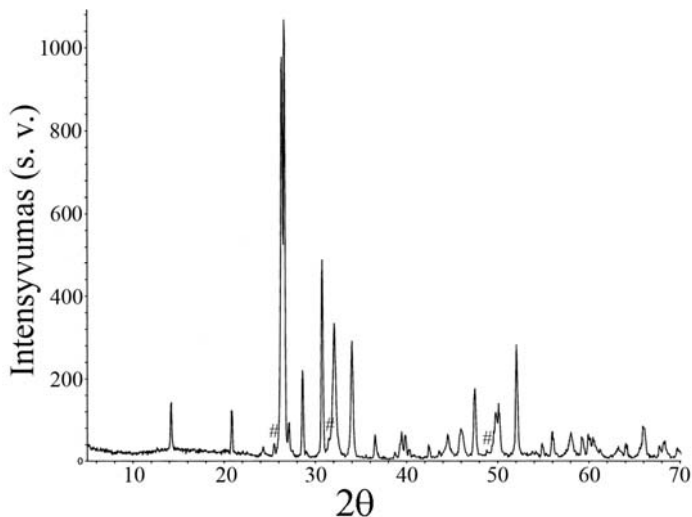
Kremer Pigmente kataloge du pigmentai, kobalto mėlynasis tamsus ir kobalto mėlynasis šviesus, nurodyti esantys vienodos cheminės sudėties junginiai, $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Tačiau jų Rentgeno spindulių difraktogramos netikėtai

pasirodė esančios visiškai skirtingos. Kobalto mėlynojo tamsaus 28 pav. pavaizduotoje difraktogramoje neaptikome jokių žinomų kobalto arba aliuminio neorganinių fazių atspindžių, ir šio pigmento fazinė sudėtis nebuvo identifikuota.



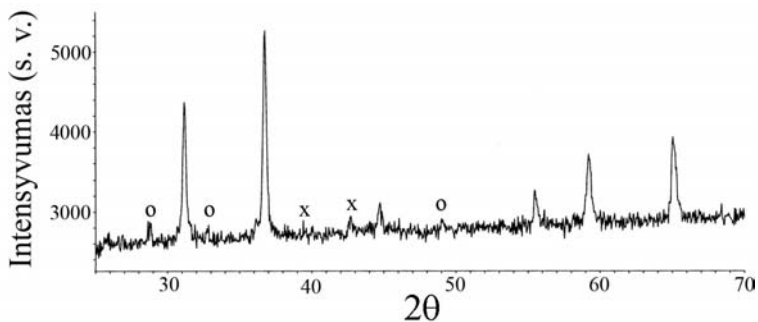
28 pav. Kobalto mėlynojo tamsaus Rentgeno spindulių difraktograma.

Taigi akivaizdu, kad kataloge buvo nurodyta klaidinga aptariamojo pigmento cheminė sudėtis. Kobalto mėlynojo tamsaus švino glazūros Rentgeno spindulių difraktogramoje neintensyvios, bet visgi ties $2\theta \approx 31,3^\circ$, $25,8^\circ$ ir $49,0^\circ$ išsiskiriančios smailės priskirtinos pigmento fazėms (29 pav.)

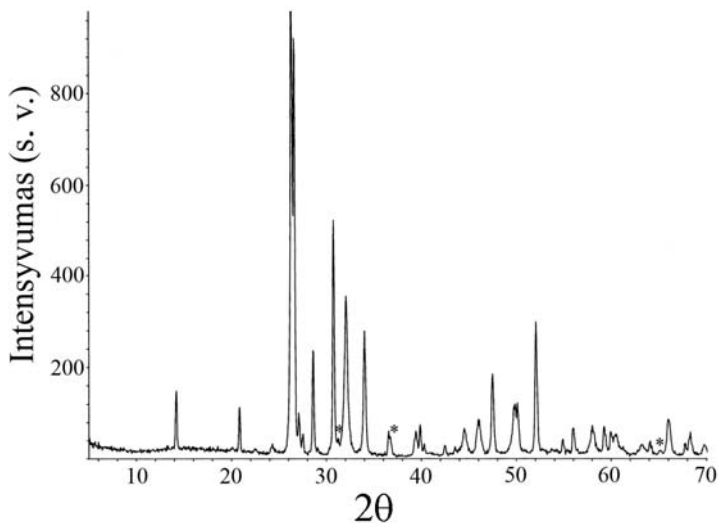


29 pav. Kobalto mėlynojo tamsaus švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma. (#) - kobalto mėlynasis tamsus pigmentas.

Kobalto mėlynojo šviesaus Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (30 pav.) patvirtino pigmente dominuojančią kobalto aluminato špinelio CoAl_2O_4 (PDF [38-814]) ir antrines metalų oksidų Al_2O_3 (PDF [35-1121]) bei CoO (PDF [9-402]) fazes. Kobalto mėlynojo šviesaus švino glazūros Rentgeno spindulių difraktogramoje (31 pav.) tarp dviejų ryškių Pb_3O_4 ir SiO_2 fazių smailių, ties $2\theta \approx 36,9^\circ$, $31,3^\circ$ ir $65,3^\circ$ gerai išskiriama CoAl_2O_4 smailė. Darome išvadą, kad XRD analizė gerai tinka kobalto mėlynajam šviesiam arba kobalto aluminato špineliui CoAl_2O_4 , esančiam švino glazūros sudėtyje, nustatyti.

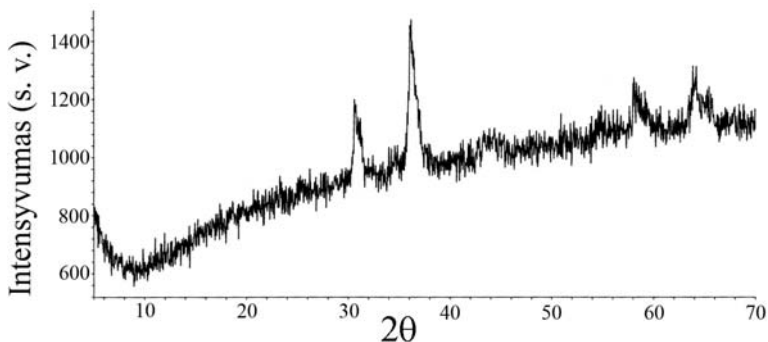


30 pav. Kobalto mėlynojo šviesaus Rentgeno spindulių difraktograma. (o) - Al_2O_3 , (x)- CoO



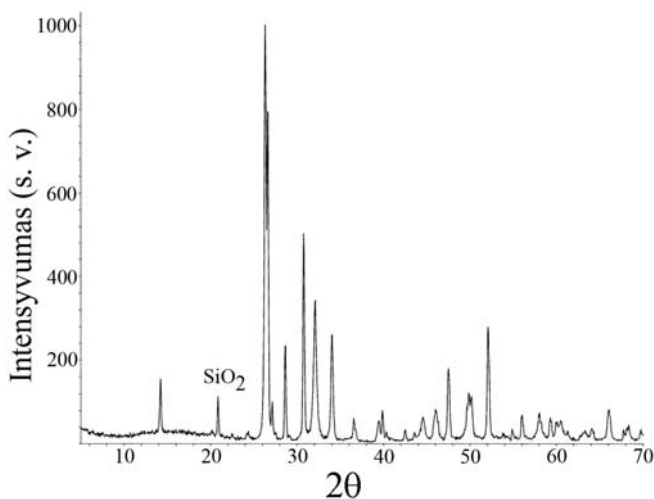
31 pav. Kobalto mėlynojo šviesaus švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma. (*) - kobalto mėlynasis šviesus pigmentas.

Kobalto melsvai žalio pigmento difraktograma pavaizduota 32 pav. Joje vietoje Kremer Pigmente kataloge nurodyto metalų oksidų mišinio $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ aptinkame kobalto chromato špinelį CoCr_2O_4 (PDF [22-1084]). Dar daugiau, jokia aliuminio fazė neišryškėjo, tačiau, negalima paneigti, kad amorfinė aliuminio oksido fazė visgi egzistuoja. Šią prielaidą darome atsižvelgdami į didelį virpesių foninį triukšmą, matomą 32 pav.



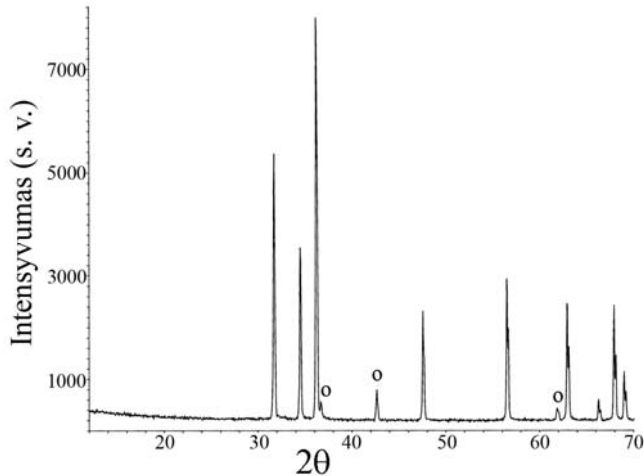
32 pav. Kobalto melsvai žalio Rentgeno spindulių difraktograma.

Kobalto melsvai žalio pigmento švino glazūros Rentgeno spindulių difraktogramoje (33 pav.) neįmanoma aptikti jokių kobalto chromato špinelio pėdsakų.

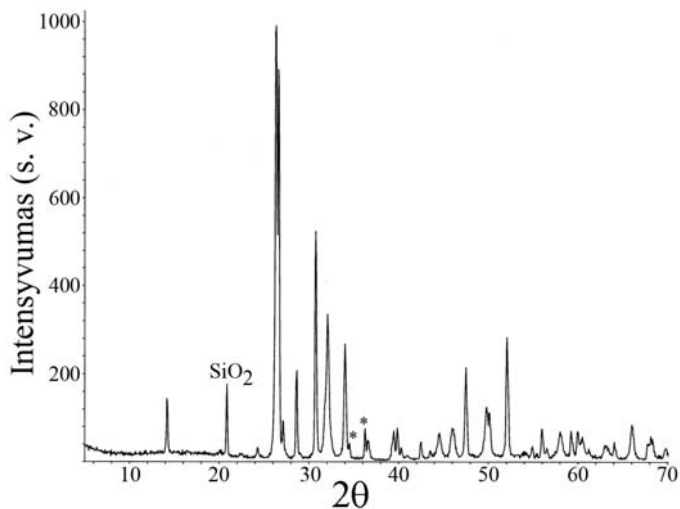


33 pav. Kobalto melsvai žalio švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma.

Kobalto žalsvai mėlyno XRD (34 pav.) gerai išskiriamos ZnO (PDF [36-1451]) smailės, esančios greta mažesnio intensyvumo CoO (PDF [43-1004]) smailių ir tai pilnai atitinka pigmento, kataloge nurodyto kaip CoO·ZnO, fazinę sudėtį. Kobalto žalsvai mėlyno švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma pavaizduota 35 pav. Smailės pažymėtos ties $2\theta \approx 36,3^\circ$ ir $34,4^\circ$ yra priskiriamos ZnO. Jų dėka kobalto žalsvai mėlynas pigmentas gali būti identifikuojamas švino glazūroje XRD metodu.

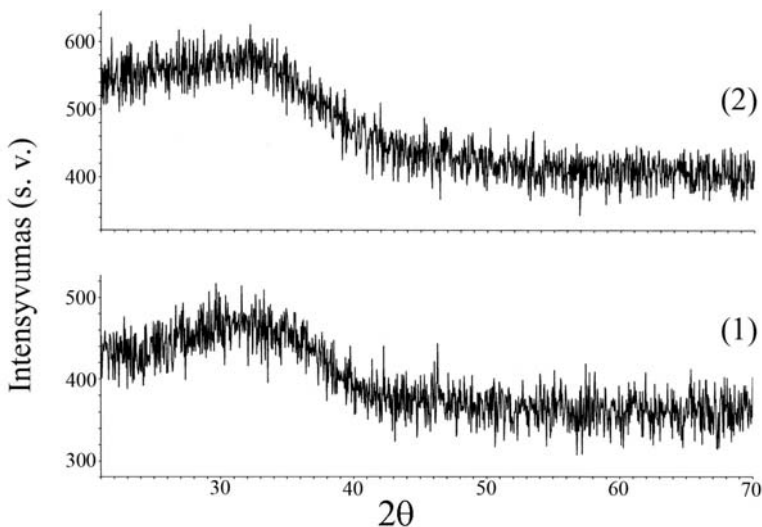


34 pav. Kobalto žalsvai mėlyno Rentgeno spindulių difraktograma. (o) - CoO



35 pav. Kobalto žalsvai mėlyno švino glazūros Rentgeno spindulių difraktograma. (*) – ZnO

Kalbant apie kobalto pigmento smaltos $\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$, turinčio skirtingo dydžio daleles (120 μm ir 80 μm) tyrimą Rentgeno spindulių difrakcijos metodu, reikia pasakyti, kad gaunamos difraktogramos, nepriklausomai nuo dalelių dydžio, liudija grynai amorfinio charakterio fazės egzistavimą ir jokios kristalinės fazės jose neišskiriamos (36 pav.). Dėl šios priežasties švino glazūros, pagamintos kobalto pigmento smaltos pagrindu, XRD metodu tiriamos nebuvo.

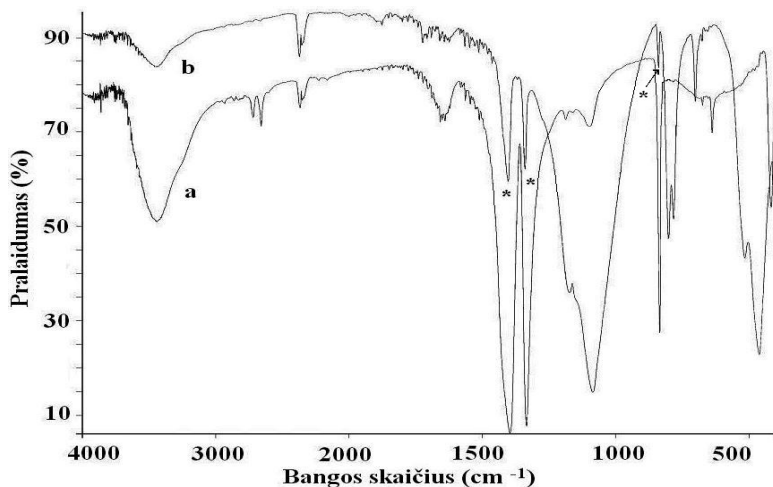


36 pav. Kobalto pigmento smaltos, skirtingų malimo frakcijų Rentgeno spindulių difraktogramos: (1) - 120 μm ir (2) - 80 μm .

3.1.2 Pigmentų ir glazūrų tyrimas IR spektroskopijos metodu.

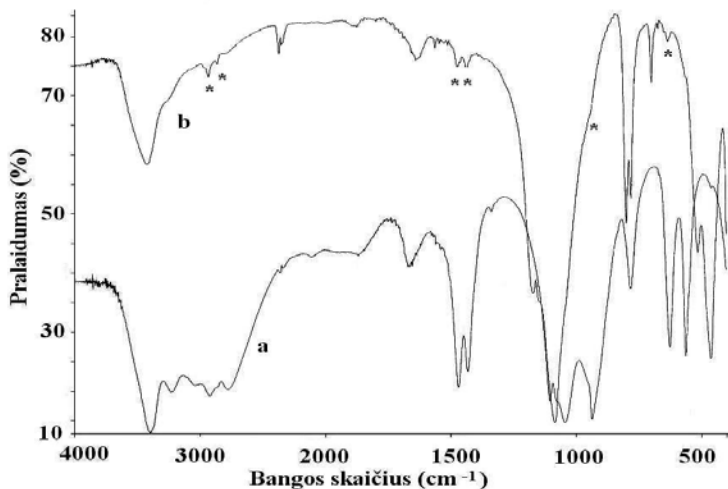
Kobalto pigmentai ir švino oksido pagrindu pagamintos glazūros buvo tiriami infraraudonosios spektroskopijos metodu. Aureolino (gryno pigmento) ir glazūros mišinio, atitinkančio 1 pavyzdžio sudėtį ($\text{Pb}_3\text{O}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot [\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), IR spektrai pateikiami 37 pav. Aureolino spektre išskiriamos absorbcijos juostos, atsiradusios dėl N-O virpesių pigmente aureoline (1396 cm^{-1} , 1333 cm^{-1} , 832 cm^{-1} , 633 cm^{-1} ir 413 cm^{-1}). Absorbuoto arba kristalizacinio vandens O-H virpesiams priskirtinos plačios absorbcijos juostos, esančios šio IR spektro 4000-3000 cm^{-1} intervale ir smailė, esanti ties 1651 cm^{-1} . Glazūros mišinio spektre nesunkiai išskiriamos pigmento aureolino

charakteringosios smailės, kurios pažymėtos žvaigždutėmis. Taigi, IR spektroskopija gerai tinka aureolinui charakterizuot švino glazūrų mišiniuose ir gali sėkmingai pakeisti analogiškas atvejais neinformatyvų XRD metodą (tuoj šitiktinome skyriuje 3.1.1.).



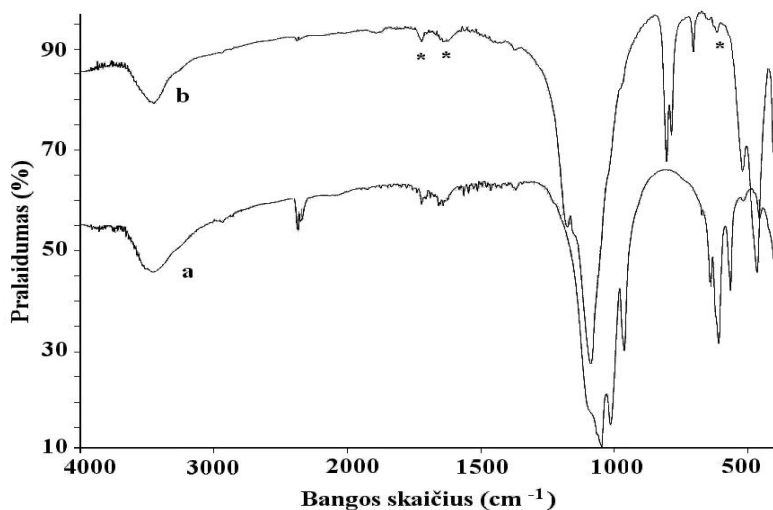
37 pav. Aureolino (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.

Kobalto šviesiai violetinio pigmento ir jo glazūros mišinio, atitinkančio 2 pavyzdį 4 lentelėje ($\text{Pb}_3\text{O}_4\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CoNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) ir kobalto tamsiai violetinio ir jo glazūros mišinio, atitinkančio 3 pavyzdį ($\text{Pb}_3\text{O}_4\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$), IR spektrai matomi 38 ir 39 pav..



38 pav. Kobalto šviesiai violetinio pigmento (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.

Kobalto šviesiai violetinio pigmento spektre galima stebėti charakteringuosius N-H virpesius. Juos atitinka absorbcijos juostos ties 2922 cm^{-1} , 1469 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 781 cm^{-1} .

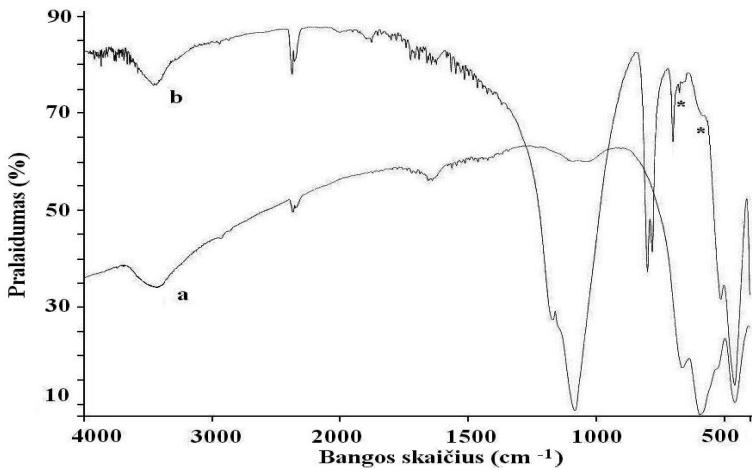


39 pav. Kobalto tamsiai violetinio pigmento (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.

Šios smailės neaptinkamos kobalto tamsiai violetinio IR spektre, bet charakteringuosius P-O virpesius atitinkančios smailės panašios tiek šviesiai, tiek tamsiai violetinių pigmentų spektruose: kobalto šviesiai violetinio ties 1044 cm^{-1} , 1103 cm^{-1} , 937 cm^{-1} , 625 cm^{-1} , 561 cm^{-1} , o kobalto tamsiai violetinio ties 1044 cm^{-1} , 1011 cm^{-1} , 959 cm^{-1} , 636 cm^{-1} , 606 cm^{-1} ir 561 cm^{-1} . Be to, abiejų, 2 ir 3 pavyzdžio, glazūrų mišinių IR spektruose violetiniams pigmentams charakteringi P-O virpesiai išskiriami aiškiai, tad ir mišiniuose šie pigmentai gali būti identifikuoti.

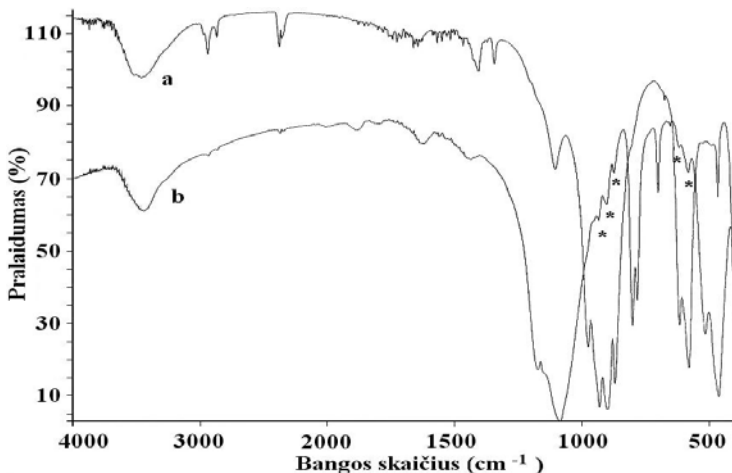
Ceruleumo IR spektre 40 pav. esanti plati juosta ties 3468 cm^{-1} charakterizuoja adsorbuoto ar kristalizacinio vandens H-O virpesius. Co-O ir Sn-O virpesiams galime priskirti intensyviais absorbcijos smailes, esančias ties 663 cm^{-1} , 595 cm^{-1} , 459 cm^{-1} . Ceruleumo glazūros ($\text{Pb}_3\text{O}_4:\text{SiO}_2:\text{CoO}\cdot n\text{SnO}_2$), atitinkančios 4 pavyzdį 4 lentelėje, IR spektre visgi dominuoja Si-O ir Pb-O virpesiai, kai kuriais atvejais persiklojantys su Co-O ir Sn-O virpesiais, todėl charakteringas smailes išskirti sunku. Akivaizdu, kad ceruleumo

identifikavimas jo švino glazūroje IR spektroskopijos metodu yra problematiškas.



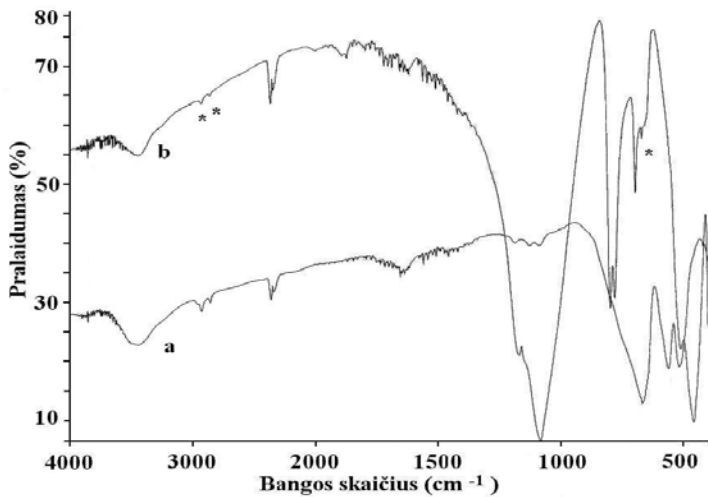
40 pav. Ceruleumo pigmento (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.

Kobalto tamsiai mėlynojo ir jo glazūros mišinio, atitinkančio 5 pavyzdį 4 lentelėje, IR spektras matomas 41 paveiksle. Spektro intervale 1000–500 cm^{-1} daug smailių ir šis spektras nėra tipiškas IR spektras su charateringomis metalas – deguonis virpesiams smailėmis. Taigi ir kobalto tamsiai mėlynojo IR spektras patvirtina XRD duomenis, kad šio pigmento cheminė sudėtis neatitinka kataloge skelbtosios. Glazūros mišinyje šio pigmento tiksliai identifikuoti taip pat negalima.



41 pav. Kobalto tamsiai mėlynojo (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.

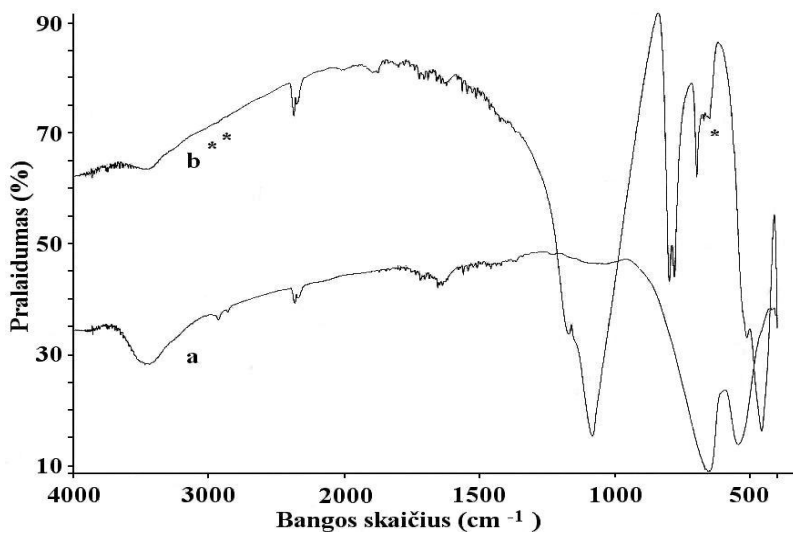
Kobalto šviesiai mėlynojo ir jo glazūros mišinio ($\text{Pb}_3\text{O}_4\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CoAl}_2\text{O}_4$), atitinkančio 6 pavyzdį 4 lentelėje, IR spektrai visiškai skirtingi nuo kobalto tamsiai mėlynojo. Kobalto šviesiai mėlynojo IR spektre, pateiktame 42 (a) pav., Co-O virpesiams priklauso smailė, esanti ties 667 cm^{-1} o Al-O virpesiams smailės ties 561 cm^{-1} ir 518 cm^{-1} . Deja, šio pigmento švino glazūros IR spektre, matomame 40 (b) pav., minėtosios smailės nėra matomos, tad ir kobalto šviesiai mėlynojo identifikavimas švino glazūrose IR spektroskopijos metodu nėra įmanomas.



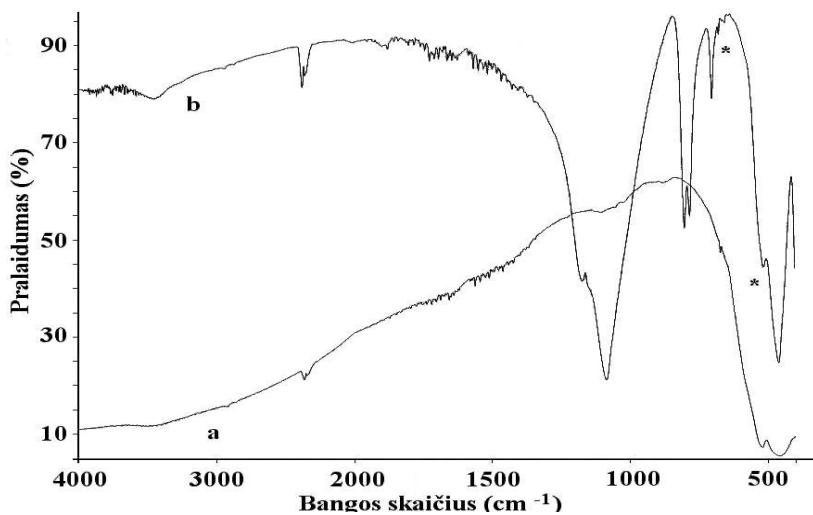
42 pav. Kobalto šviesiai mėlynojo (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.

Kobalto melsvai žalio $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ir kobalto žalsvai mėlyno $\text{CoO}\cdot\text{ZnO}$ pigmentų IR spektruose (43 ir 44 pav. atitinkamai) stebimos vien tik charakteringosios metalas-deguonis virpesiams (Co-O, Al-O ir Zn-O) juostos. Deja, šios juostos beveik visiškai išnyksta arba persikloja abiejų pigmentų švino glazūrų IR spektruose.

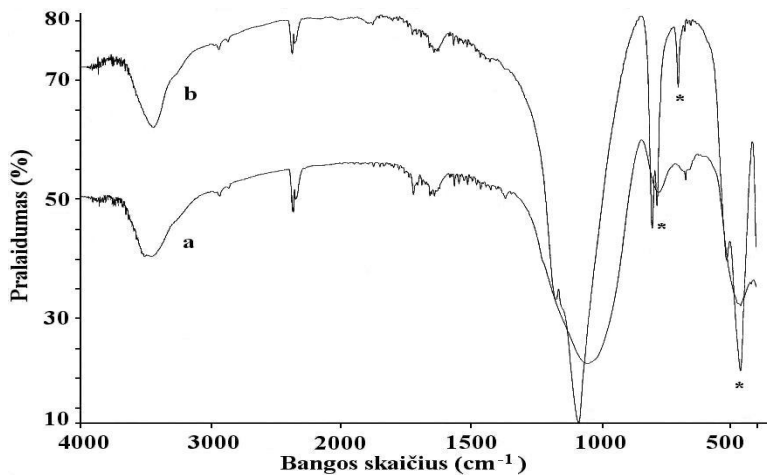
Smaltos pigmentų IR spektrai nedaug tesiskiria nuo jos švino glazūrų mišinių ($\text{Pb}_3\text{O}_4\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CoO}$) spektrų. Skirtingo dalelių dydžio pigmentų spektrai, matomi 45 pav. ir 46 pav., taip pat skiriasi tik labai nežymiai, t.y. nepriklauso nuo smaltos dalelių dydžio.



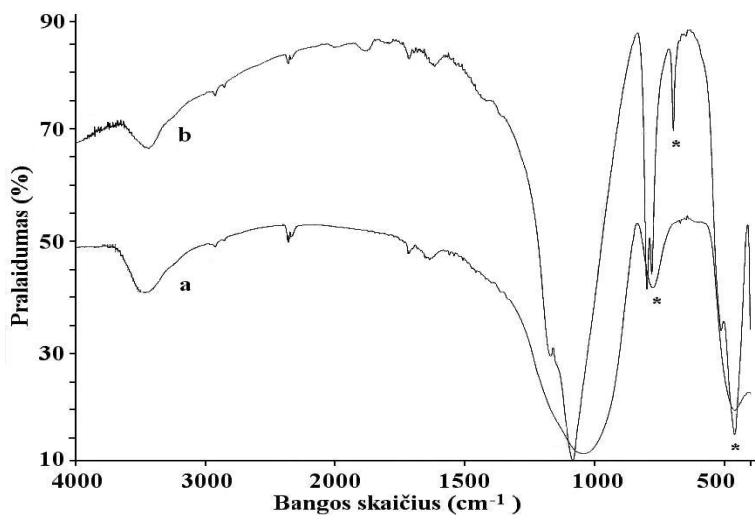
43 pav. Kobalto melsvai žalio (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.



44 pav. Kobalto žalsvai mėlyno (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.



45 pav. 120 μm frakcijos smaltos pigmento (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai

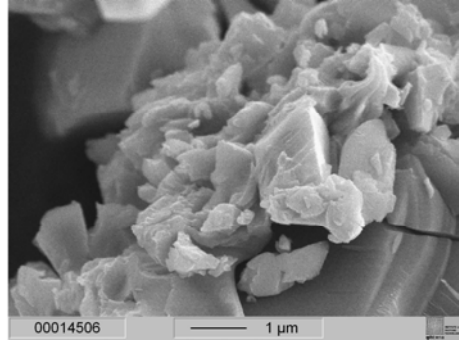
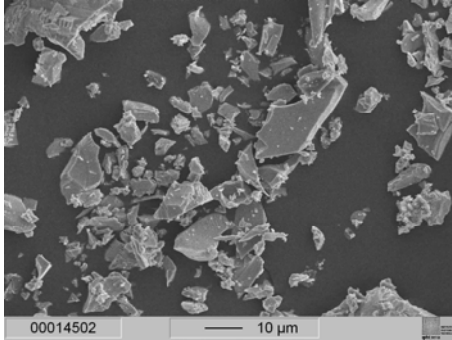


46 pav. 80 μm frakcijos smaltos pigmento (a) ir jo glazūros mišinio (b) IR spektrai.

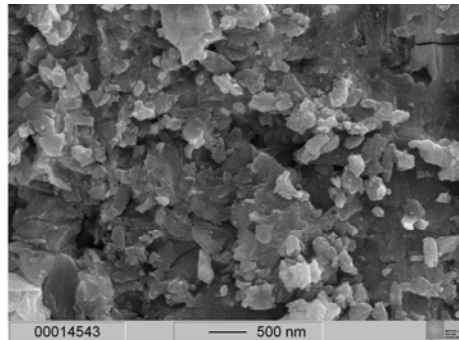
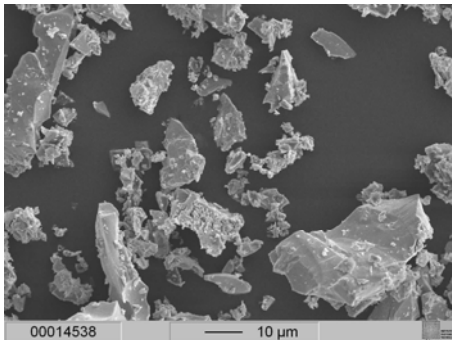
Atlikti IR spektroskopiniai tyrimai parodė, kad šis metodas yra efektyvus, nustatant neoksidinius kobalto pigmentus jų švino glazūrose. Be to įsitikinome, kad IR spektroskopija yra svarbus papildomos informacijos šaltinis, suteikiantis žinių apie specifinių medžiagų buvimą analizuojamuose pigmentuose.

3.1.3 Glazūrų tyrimas SEM metodu

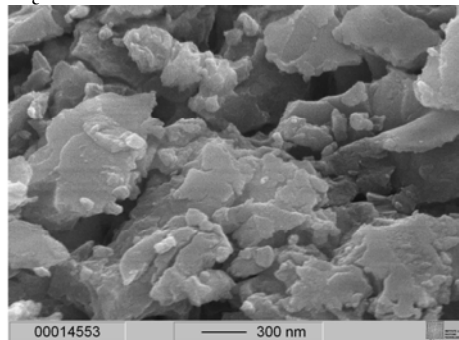
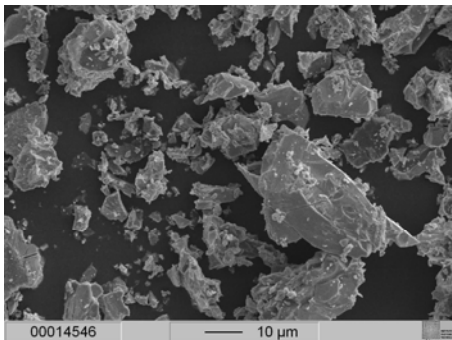
Visos kobalto glazūros, paruoštos su Pb_3O_4 ir SiO_2 , buvo tirtos skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu. Gautos glazūrų paviršiaus SEM nuotraukos yra pavaizduotos 47-55 pav.



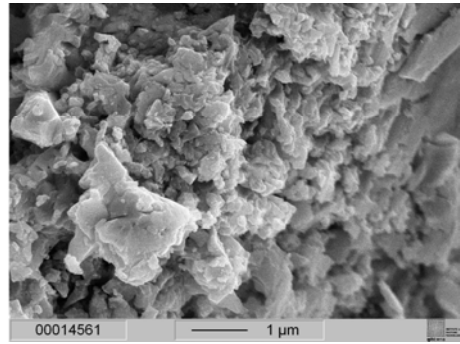
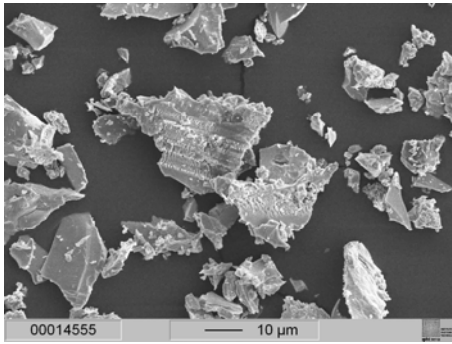
47 pav. Aureolino glazūros SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.



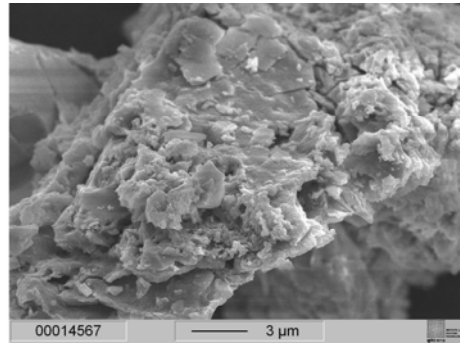
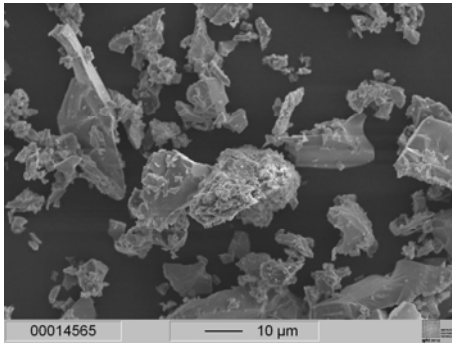
48 pav. Kobalto šviesiai violetinio glazūros SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.



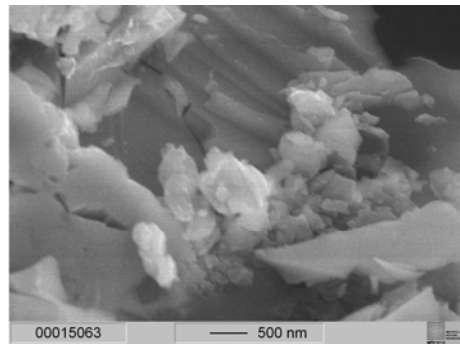
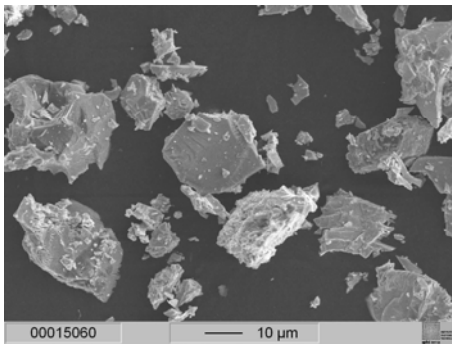
49 pav. Kobalto tamsiai violetinio glazūros SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.



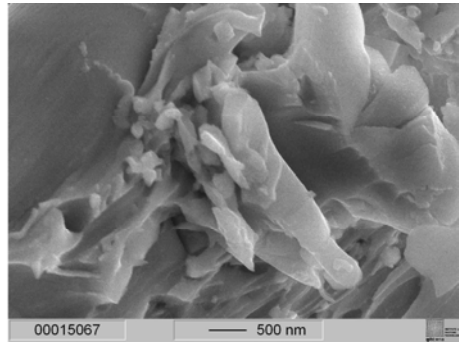
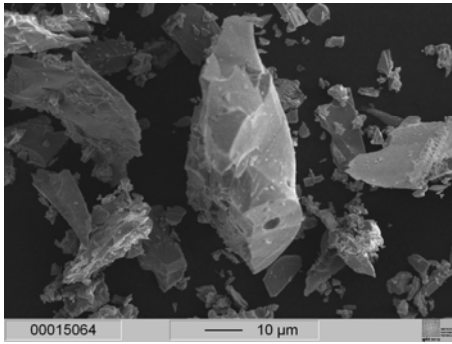
50 pav. Ceruleumo glazūros SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.



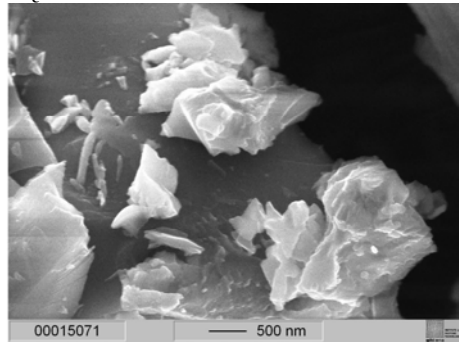
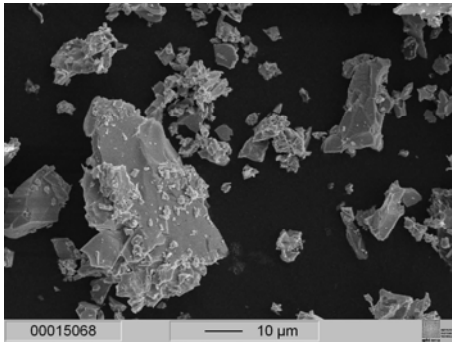
51 pav. Kobalto tamsiai mėlynojo glazūros SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.



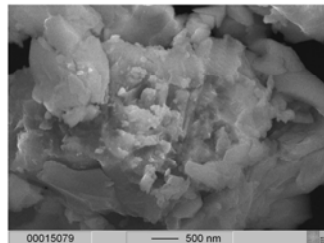
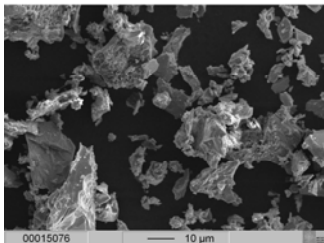
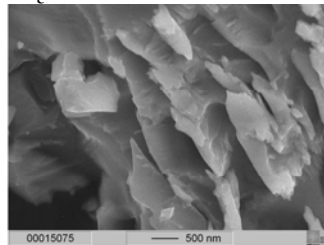
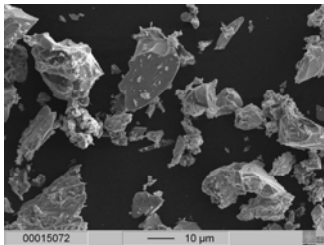
52 pav. Kobalto šviesiai mėlynojo glazūros SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.



53 pav. Kobalto melsvai žalio glazūros SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.



54 pav. Kobalto žalsvai mėlyno glazūros SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.



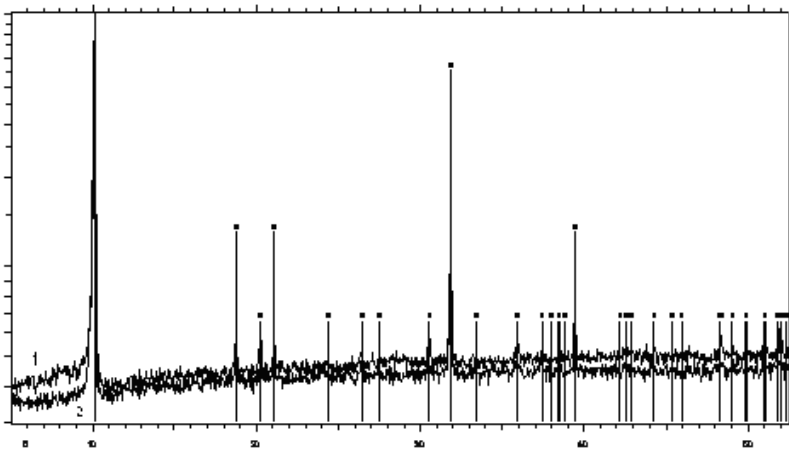
55 pav. Kobalto 120 μm frakcijos smaltos (viršuje) ir 80 μm (apačioje) glazūrų SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.

Iš SEM nuotraukų akivaizdžiai matyti, kad visų kobalto glazūrų paviršiaus morfologija yra labai panaši, nepriklausomai nuo naudojamo kobalto pigmento

prigimties. Visose glazūrose vyrauja plokštuminiai labai įvairaus dydžio kristalitai. Padidinto vaizdo nuotraukose matyti, kad glazūrų mikropaviršius nėra itin lygus, didesni kristalitai yra padengti nanoeilės dydžio dalelėmis. Kristalitų dydis apytiksliai svyruoja nuo 100 nm iki 10 μm. Toks visų glazūrų panašumas leidžia daryti išvadą, kad kobalto glazūrų morfologinius ypatumus apsprendžia ne kobalto pigmentai, bet pagrindinės glazūrų sudedamosios dalys švino ir silicio oksidai. Taip pat, nuimant glazūrą nuo terakotos paviršiaus, galima tikėtis, kad į tiriamąjį pavyzdį patenka ir paties molio pagrindo.

3.2 Kobalto pigmento kobalto violetinio šviesaus CoNH_4PO_4 sintezė ir apibūdinimas.

Kad galėtume geriau interpretuoti sintezės metu pasiektą rezultatą, mūsų susintetintą $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ palyginome su komerciniu kobalto violetiniu šviesiu (Kremer Pigmente). Mūsų susintetinto pigmento amonio kobalto fosfato hidrato $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir Kremer pigmente kobalto violetinio šviesaus Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 56 pav.

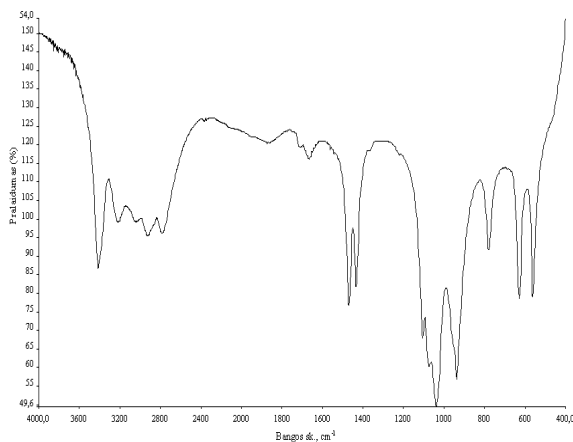
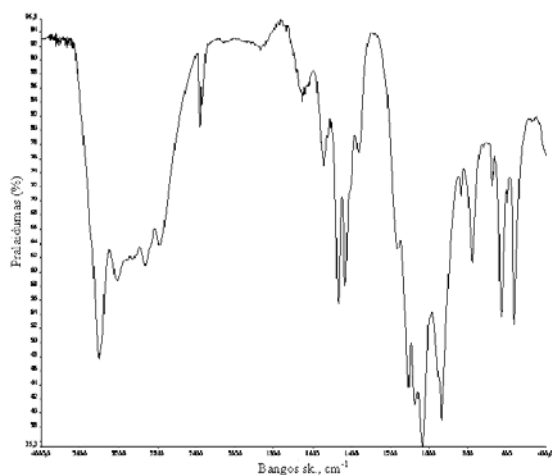


56 pav. $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Rentgeno spindulių difraktogramos: susintetinto - 1, Kremer Pigmente - 2 ir PDF [21-793].

Kaip matome abi Rentgeno spindulių difraktogramos yra beveik identiškos ir puikiai atitinka PDF duomenų bazėje pateikto amonio kobalto fosfato hidrato standarto PDF [21-793]. XRD duomenys leidžia padaryti

išvada, kad paprastu nusodinimo metodu buvo susintetintas vienos fazės kobalto violetinis šviesus pigmentas.

Šiuos rezultatus gražiai papildo IR spektroskopijos duomenys. Abiejų pavyzdžių IR spektrai yra pateikti 57 pav. Nepriklausomai nuo jų pagaminimo būdo jie yra identiški.

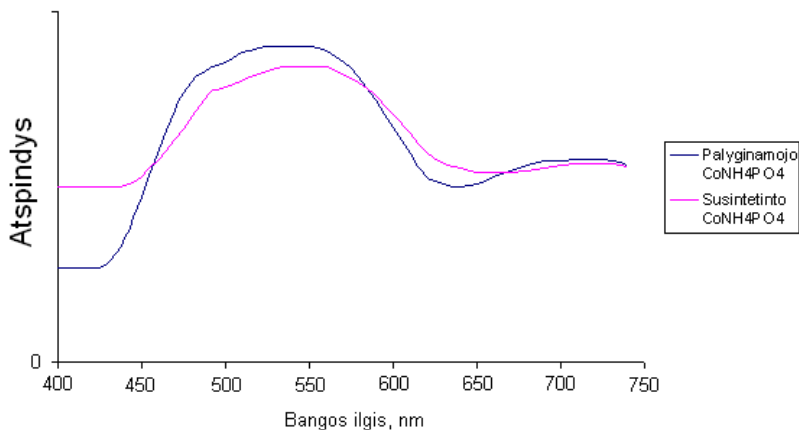


57 pav. $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pigmentų IR spektrai: susintetinto (viršuje), Kremer pigmente (apačioje).

Abiejų pigmentų pavyzdžių IR spektruose matomos juostos ties 3400 cm^{-1} (stiprios) ir ties 1660 cm^{-1} (silpnos) yra priskirtinos absorbuoto arba kristalizacinio vandens O-H virpesiams, o absorbcijos juostos esančios IR spektrų intervale ties $3220\text{-}2775 \text{ cm}^{-1}$ ir ties 1469 cm^{-1} , 1431 cm^{-1} , 781 cm^{-1}

priskirtinos charakteringiems NH_4^+ virpesiams. Absorbcijos juostos, charakterizuojančios P-O virpesius fosfate, yra aiškiai matomos ties $1103\text{-}973\text{ cm}^{-1}$ ir $625\text{-}561\text{ cm}^{-1}$.

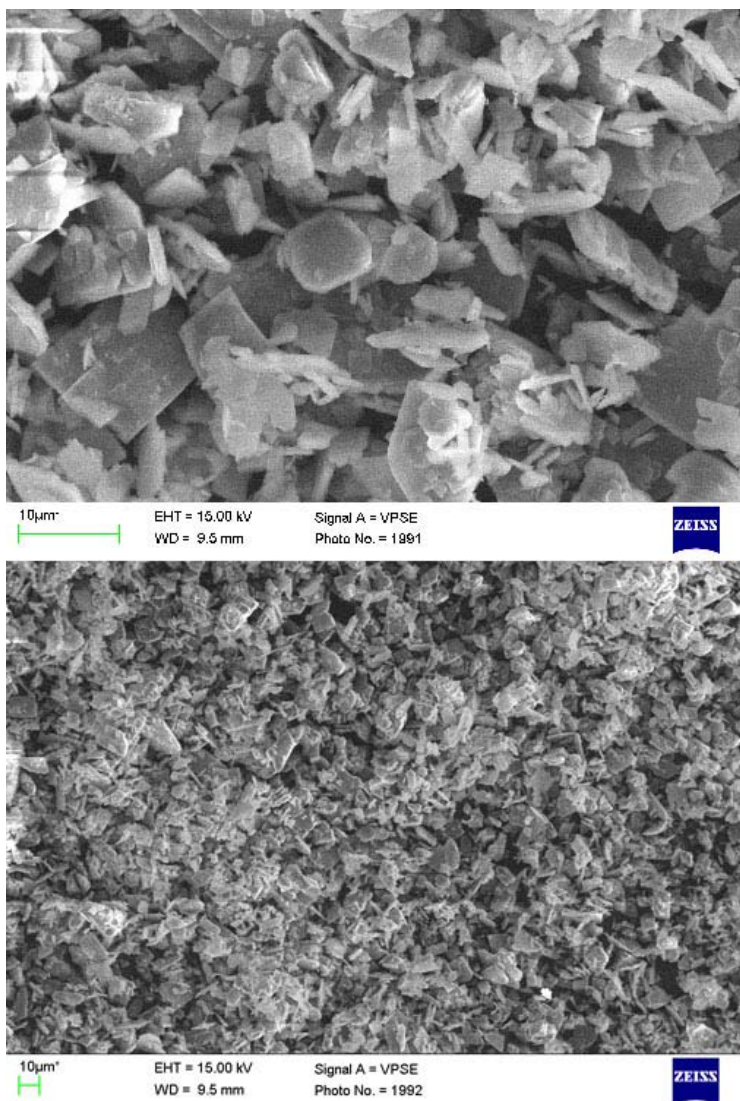
Abiejų $\text{CoNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ pigmentų pavyzdžių šviesos atspindžio spektrai, užrašyti spektrofotometru kambario temperatūroje $4000\text{-}700\text{ nm}$ intervale yra pateikti 58 pav. Matome, kad abudu spektrai yra panašūs, nors spektro pradžioje (nuo 400 nm iki 445 nm ir 430 nm) mūsų susintetinto pavyzdžio atspindys kiek skiriasi nuo Kremer pigmente pavyzdžio atspindžio. Nuo šio taško medžiagos atkartoja viena kitos atspindžio kreives iki 525 nm , kur ir vėl trumpai išsiskiria, bet nuo 555 nm sutampa. Ilgesnių matomos šviesos bangų srityje (nuo $\sim 650\text{ nm}$) šių pigmentų atspindys darosi pastovus ir nepriklausomas nuo bangos ilgio bei artimas dydžiui, kuris įrodo geras pavyzdžių spalvines charakteristikas [194].



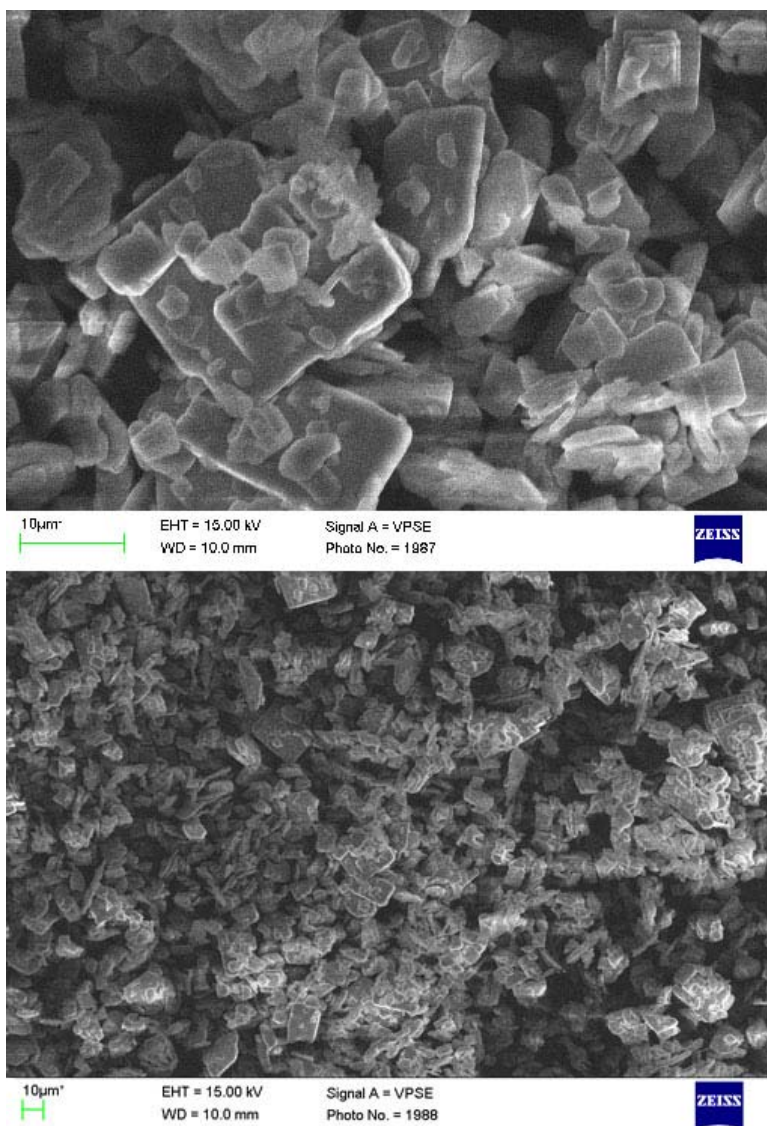
58 pav. $\text{CoNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ pigmentų atspindžio spektrai.

Įdomu pastebėti, kad abiejų pigmentų pavyzdžių dalelių dydis ir paviršiaus mikrostruktūra yra labai panašios (59 ir 60 pav.) Abiem atvejais plokštelių pavidalo dalelės yra sukibę į gerai išreikštus aglomeratus, kas rodo gerą grūdelių sankabumą. Be to, aiškiai matyti, kad abiem atvejais formuojasi mikrodalelių tinklas. Kaip rodo SEM mikronuotraukos, nusodinimo metodu susintetinto pigmento $\text{CoNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ dalelės yra ne didesnės nei $5\text{ }\mu\text{m}$.

Kobalto šviesiai violetinio $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pagaminto Kremer Pigmente, dalelių dydis svyruoja tarp 3-12 μm .



59 pav. Susintetinto pigmento $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ SEM mikronuotraukos prie skirtingų didinimų.

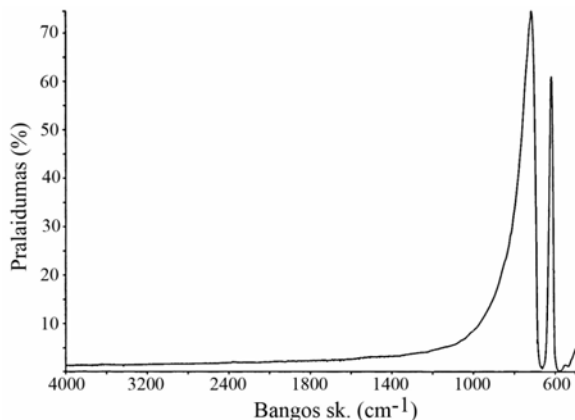


60 pav. Kremer Pigmente susintetinto $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ SEM mikronuotraukos prie skirtingų didinimų.

3.3 Kobalto pigmento smaltos ($\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$) sintezė ir apibūdinimas

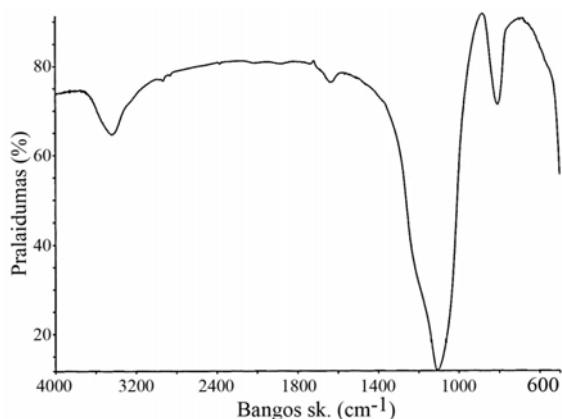
3.3.1 $\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$ mišinių ir kobalto pigmento smaltos sintezė ir charakterizavimas.

Visi susintetinti smaltos pavyzdžiai tirti IR spektroskopinės analizės metodu. CoO , susintetinto $930\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, IR spektras pateikiamas 61 pav.



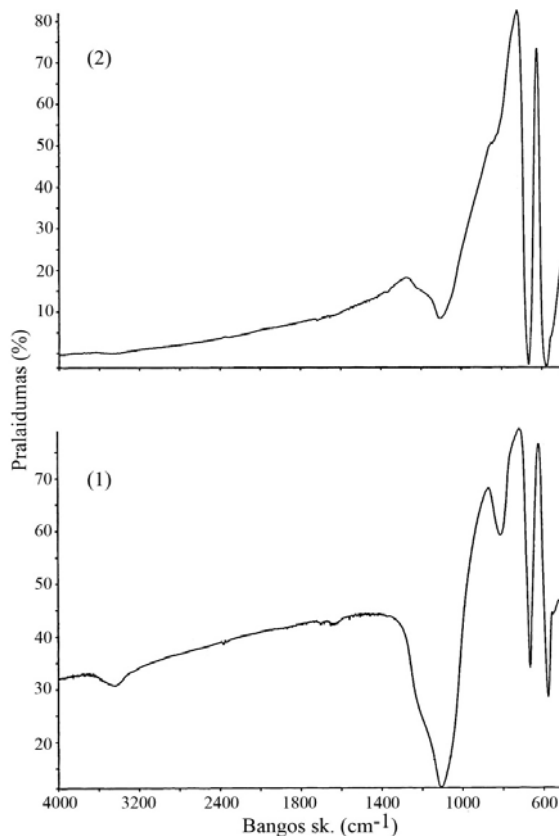
61 pav. CoO IR spektras.

Jame matome labai intensyvias juostas ties 664 ir 571 cm^{-1} , kurios yra būdingos Co-O virpesiams [195]. Šiame IR spektre daugiau absorbcijos smailių nėra. 62 pav. pateiktas ir kitos sudėtinės medžiagos, SiO_2 IR spektras, kuriame ryškios kelios absorbcijos smailės. Dvi jų, ties 3434 ir 1629 cm^{-1} vis dėlto priskirtinos absorbuotam vandeniui, nors SiO_2 ir buvo iškaitintas. Si-O virpesių smailės matomos ties 1108 cm^{-1} (antisimetrinės) ir 804 cm^{-1} (simetrinės). Lygindami spektrus matome, kad smaltą sudarančių medžiagų IR spektruose absorbcijos smailės išsidėstę skirtingose spektro dalyse. Todėl darėme prielaidą, kad charakteringieji CoO bei SiO_2 IR spektrų bruožai gali pasitarnauti šių oksidų kiekybiniam identifikavimui jų mišiniuose ir smaltos pigmente.



62 pav. SiO_2 IR spektras.

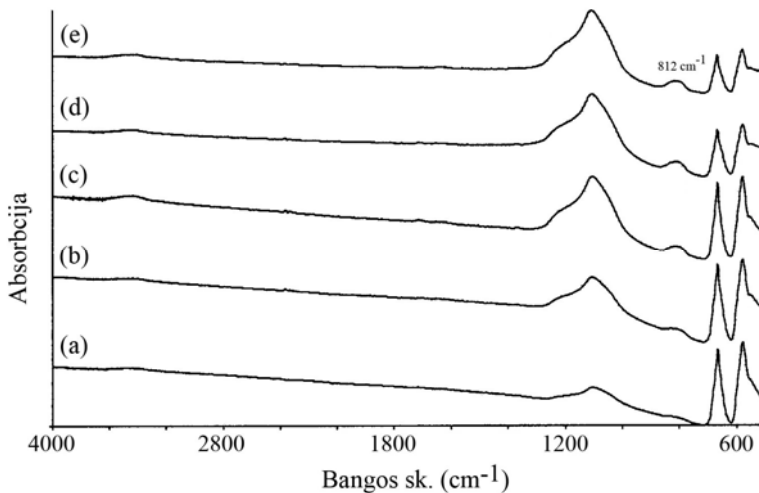
CoO ir SiO₂ mechaninių mišinių su mažiausiu ir didžiausiu SiO₂ kiekiais IR spektrai pateikti 63 paveiksle. Iš jų matyti, kad, lyginant su gryno kobalto oksido IR spektru, mišiniuose Co-O virpesiams būdingos smailės (664 ir 571 cm⁻¹) išlieka nepakitusios. Pastebėtina, kad šių charakteringų smailių intensyvumas mažesnis mišinio, kuriame daugiau SiO₂ IR spektre. Šiuos spektrus palyginę su gryno SiO₂ IR spektru, matome, kad Si-O virpesių antisimetrinės smailės, matomos ties 1108 cm⁻¹ taip pat nekinta ir abiejų medžiagų CoO ir SiO₂ mechaninių mišinių IR spektruose. Tačiau simetrinės smailės, grynos medžiagos IR spektre matomos ties 804 cm⁻¹, nežymiai pasislenka į didesnių bangos skaičių sritį ir matomos ties 812 cm⁻¹. Akivaizdu ir tai, kad Si-O virpesių intensyvumas šioje srityje tiesiogiai priklauso nuo silicio kiekio mišinyje.



63 pav. CoO ir SiO₂ mechaninių mišinių IR spektrai. n(SiO₂): 9,1 mol% (1) ir 5,0 mol% (2).

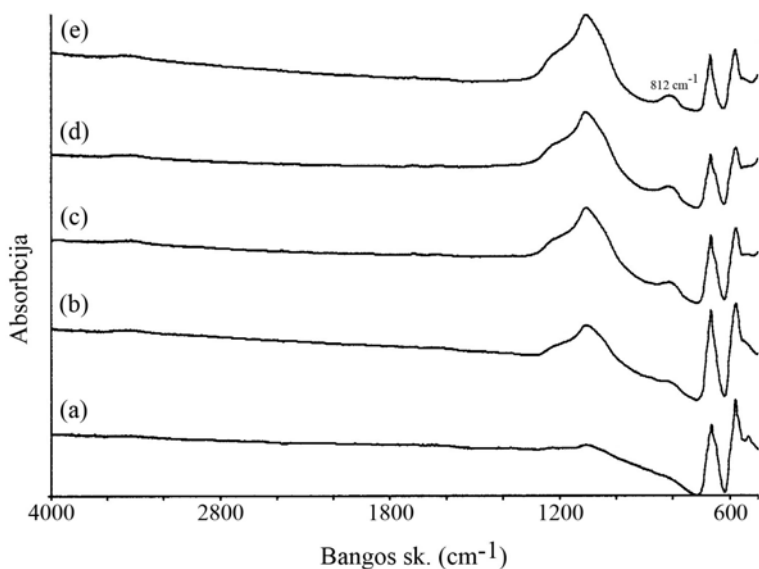
Taigi, keičiant molinę SiO_2 dalį CoO ir SiO_2 mišiniuose, stebimi pokyčiai tik IR spektro dalyje tarp $1600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, todėl į šią IR spektro sritį buvo sutelktas didesnis dėmesys tolimesniuose tyrimuose. Be to, IR absorbcijos spektruose Si-O virpesių smailės pokyčiai dar akivaizdesni, negu pralaidumo režimu matuotuose spektruose. Todėl visus kitus IR spektrus matavome absorbcijos režimu.

64 pav. matome CoO ir SiO_2 mechaninių mišinių, turinčių skirtingą SiO_2 molinį kiekį, IR spektrus. Išskirtinis šių spektrų bruožas yra Si-O virpesių smailės, matomos ties 812 cm^{-1} išryškėjimas ir palaipsnis intensyvumo augimas, priklausantis nuo silicio dioksido kiekio abiejų oksidų mišinyje. Nors Si-O virpesių smailės matomos ties 1108 cm^{-1} žymiai intensyvesnės, ši priklausomybė neatsispindi jų kitimo dinamikoje. Neįmanoma užfiksuoti ir smailių, priskiriamų Co-O charakteringiems virpesiams (ties 664 ir 571 cm^{-1}) pobūdžio kitimo, atsiradusio dėl kintamo mišinio medžiagų molinio santykio.



64 pav. CoO ir SiO_2 mechaninių mišinių, turinčių skirtingą molinį kiekį SiO_2 , IR spektrai: n (SiO_2): 9,1 mol% (a), 20 mol% (b), 33,3 mol% (c), 42,9 mol% (d), 50 mol% (e).

Smaltos pavyzdžių, gautų kaitinant įvairius CoO ir SiO_2 mišinius $850\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, IR spektrai pavaizduoti 65 pav..

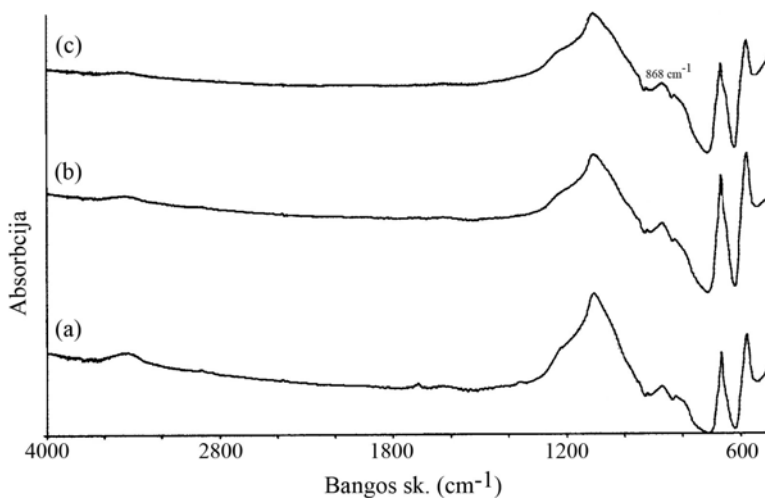


65 pav. Smaltos $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ pavyzdžių, gautų kaitinant skirtingą oksidų molinį kiekį turinčius mišinius $850\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, IR spektrai: 9,1 mol% (a), 20 mol% (b), 33,3 mol% (c) 42,9 mol% (d), 50 mol% (e).

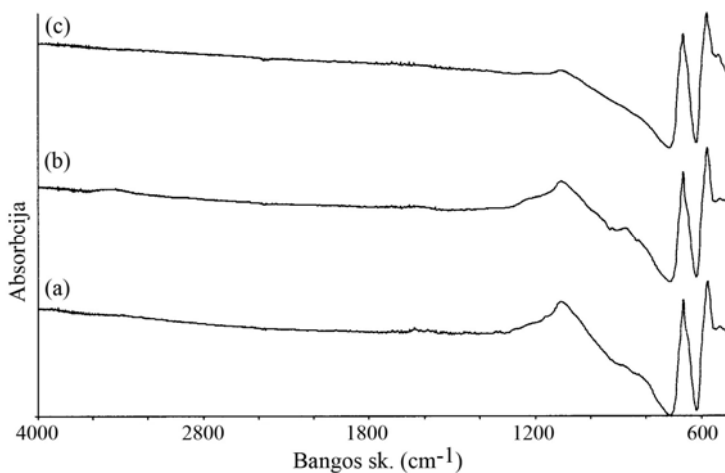
Palyginę pigmentų spektrus, su 64 pav. pavaizduotais CoO ir SiO_2 mechaninių mišinių spektrais, galime įsitikinti, kad ir susintetintų pavyzdžių IR spektruose kinta tik smailės, matomos ties 812 cm^{-1} , intensyvumas. Matome, kad ir šiuo atveju, didėjant susintetinto pigmento sudėtyje SiO_2 molinei daliai nuo 20 iki 50 mol%, akivaizdžiai didėja smailės 812 cm^{-1} intensyvumas bei integruotas plotas. Deja, esant mažiausiai SiO_2 koncentracijai (9,1 mol%), šios smailės IR spektre beveik neįmanoma identifikuoti.

Panašūs FTIR rezultatai gauti ir tyrinėjant kobalto pigmentą smaltą, susintetintą $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Tačiau aukštesnėse temperatūrose ($950\text{ }^\circ\text{C}$ ir $1000\text{ }^\circ\text{C}$) susintetintų $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ pavyzdžių IR spektruose, pateiktuose 66 ir 67 pav., matome ryškius pokyčius Si-O virpesių absorbcijos srityje. Visų smaltos pavyzdžių, susintetintų $950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, IR spektruose atsiranda nauja absorbcijos juosta ties 868 cm^{-1} , lydima dviejų mažesnio intensyvumo smailių (66 pav.) Jos pobūdis visiškai nepriklauso nuo SiO_2 molinio kiekio pigmente. Keliant kobalto pigmento smaltos sintezės temperatūrą iki $1000\text{ }^\circ\text{C}$, Si-O

virpesiams charakteringa smailė ties 812 cm^{-1} nebeišryškėja jokios sudėties $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ pavyzdžių IR spektruose (67 pav.).



66 pav. Smaltes $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ pavyzdžių, gautų kaitinant skirtingą oksidų molinį kiekį turinčius mišinius $950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, IR spektrai: 20 mol% (a), 33,3 mol% (b) ir 50 mol% (c).



67 pav. Smaltes $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ pavyzdžių, gautų kaitinant skirtingą oksidų molinį kiekį turinčius mišinius $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, IR spektrai: 9.1 mol% (a), 42,9 mol% (b) ir 50 mol% (c).

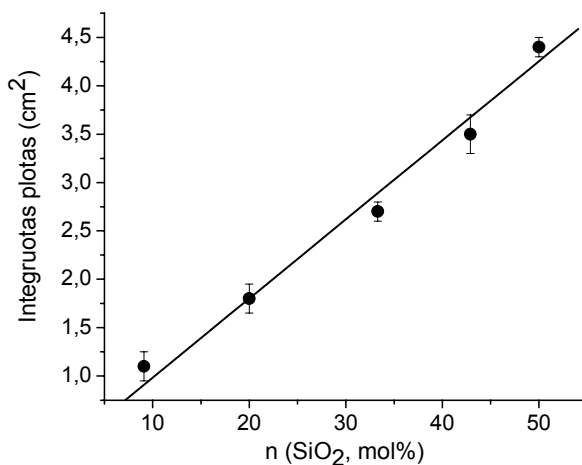
Be to, naujai išryškėjusi smailė su satelitais ties 868 cm^{-1} dažnai persikloja su pagrindine absorbcijos juosta ties 1105 cm^{-1} . Taigi, galime teigti,

kad aukštesnėse sintezės temperatūrose vietoje kobalto pigmento smaltos $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ gaunami kiti įvairios sudėties silikatai (metasilikatas (CoSiO_3), ortosilikatas (Co_2SiO_4), ar polisilikatas ($\text{Co}_{y-2x}\text{Si}_x\text{O}_y$)).

3.3.2 IR spektroskopinis SiO_2 kiekio nustatymas smaltoje ($\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$).

Kaip minėjome, CoO ir SiO_2 mechaninių mišinių ir žemesnėse temperatūrose (850 °C, 900 °C) susintetintų kobalto pigmentų smaltos pavyzdžių IR spektruose atsispindi jų sudėtyje esančio SiO_2 molinio kiekio skirtumas. Jis matomas kaip Si-O virpesių smailės ties 812 cm^{-1} integruoto ploto palaipsnis kitimas, priklausantis nuo silicio molinio kiekio medžiagoje. Šia priklausomybe ir yra pagrįstas toliau aptariamas mūsų naujai pasiūlytas IR spektroskopinio SiO_2 kiekio nustatymo smaltoje ($\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$) metodas.

Si-O virpesiams būdingos smailės ties 812 cm^{-1} integruoto ploto IR spektre priklausomybė nuo SiO_2 molinės dalies CoO ir SiO_2 mechaniniuose mišiniuose pateikta 68 pav.



68 pav. Si-O virpesiams būdingos smailės ties 812 cm^{-1} integruoto ploto IR spektre priklausomybė nuo SiO_2 molinės dalies CoO ir SiO_2 mechaniniuose mišiniuose.

Kaip matome graduotas grafikas rodo tiesinę priklausomybę tarp smailės ploto ir SiO_2 molinės dalies pigmente, ribose tarp 9,1-50 mol%. Šis

rezultatas leidžia padaryti prielaidą, kad IR spektroskopija gali būti sėkmingai panaudota ne tik kokybinei, bet ir kiekybinei CoO ir SiO₂ mechaninių mišinių analizei. Šios prielaidos įrodymui buvo pagaminti du modeliniai CoO ir SiO₂ mišiniai, su žinomais oksidų kiekiais. SiO₂ IR spektroskopinio nustatymo modeliniuose mišiniuose rezultatai pateikti 5 lentelėje.

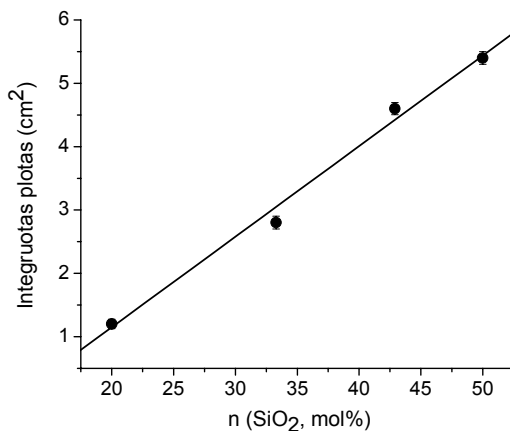
5 lentelė. IR spektroskopinio SiO₂ nustatymo CoO ir SiO₂ mišiniuose rezultatai.

Pavyzdys	Si-O virpesių smailės 812 cm ⁻¹ integruotas plotas (cm ²)	SiO ₂ kiekis mol% Įvesta	SiO ₂ kiekis mol% Rasta	Išgava %
1	2,37	25,9	26,8	103
2	2,72	44,4	43,7	98

Šioje lentelėje pateikti duomenys rodo, kad CoO ir SiO₂ mišiniuose IR spektroskopinis nustatymo metodas gali būti sėkmingai taikomas, kai SiO₂ dalis medžiagoje yra ribose tarp 9,1-50 mol%.

Si-O virpesiams būdingos smailės ties 812 cm⁻¹ integruoto ploto IR spektre priklausomybę nuo SiO₂ molinės dalies pigmento smaltos CoO·nSiO₂ pavyzdžiuose, susintetintuose 850 °C temperatūroje, matome 69 pav. Kai pigmento sudėtyje SiO₂ molinė dalis kinta nuo 20 iki 50 mol%, tarp integruoto smailės ploto ir SiO₂ molinės dalies stebima tiesinė priklausomybė. Spektroskopiniam SiO₂ nustatymui kobalto pigmente smaltoje CoO·nSiO₂ buvo panaudoti smaltos CoO·nSiO₂ pavyzdžių, susintetintų 850 °C temperatūroje, IR spektroskopiniai duomenys. Pagal 69 pav. pateiktą graduotą grafiką, buvo apskaičiuotas silicio kiekis, esantis dviejų komercinių smaltos pigmentų pavyzdžių (skirtingų malimo frakcijų: 120µm ir 80µm - Kremer Pigmente) sudėtyje. Skaičiavimų duomenys pateikti 6 lentelėje, o tikslios mūsų pasiūlytu metodu apibūdintų medžiagų cheminės formulės turėtų būti

užrašomos taip: 1-ojo pavyzdžio $\text{CoO}\cdot 0,98\text{SiO}_2$ ir 2-ojo pavyzdžio $\text{CoO}\cdot 0,88\text{SiO}_2$.



69 pav. Si-O virpesiams būdingos smailės ties 812 cm^{-1} integruoto ploto IR spektre priklausomybė nuo SiO_2 molinės dalies kobalto pigmente smaltoje $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$, susintetintame $850\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

6 lentelė. IR spektroskopinio SiO_2 nustatymo kobalto pigmente smaltoje $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ rezultatai.

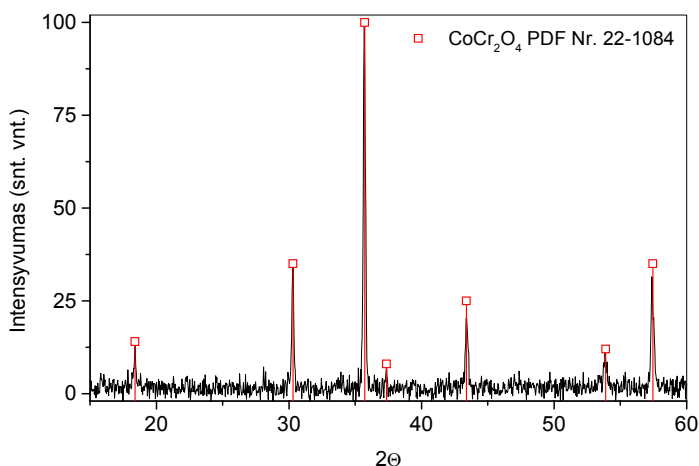
Pavyzdys	Si-O virpesių smailės 812 cm^{-1} integruotas plotas (cm^2)	SiO_2 kiekis mol%	Standartinis nuokrypis S_r (%)
1	5,38	49,5	4,0
2	4,99	46,6	3,8

6 lentelėje pateikti duomenys byloja, kad santykinio standartinio nuokrypio reikšmės yra pakankamai mažos, tad SiO_2 kiekis smaltos sudėtyje taip pat nustatomas pakankamu tikslumu [196].

Apibendrinami norime pabrėžti, kad sukurtas visiškai naujas, patogus ir pakankamai tikslus IR spektroskopinis SiO_2 kiekio CoO ir SiO_2 mišiniuose (ribose tarp 9,1-50 mol%) ir kobalto pigmente smaltoje $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ (ribose tarp 20 iki 50 mol%) nustatymo metodas.

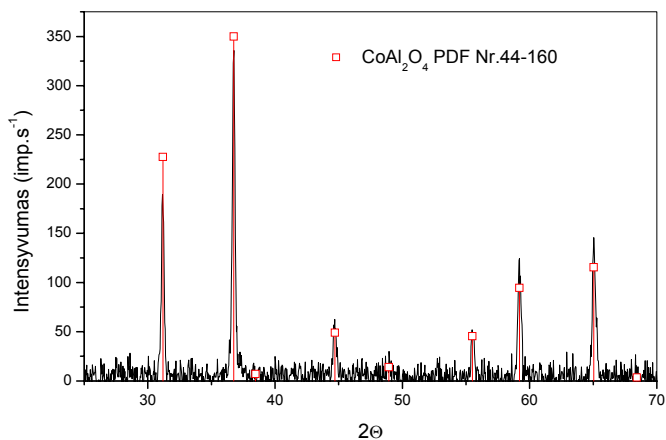
3.4 Kobalto mėlynojo CoAl_2O_4 bei naujų kobalto pigmentų CoCr_2O_4 , $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4 sintezė zolių gelių metodu ir apibūdinimas.

Kobalto aluminatas (kobalto mėlynasis pigmentas) CoAl_2O_4 , kobalto chromatas CoCr_2O_4 bei neodimiu pakeisti kobalto aluminatai buvo susintetinti zolių gelių metodu. Susidariusių junginių fazinė sudėtis, kristalitų dydis, elementinė sudėtis bei sandara buvo apibūdinta Rentgeno spindulių difrakcinės fazinės analizės, slaidžiamosios elektroninės mikroskopijos ir IR spektroskopijos metodais. 70 ir 71 pav. pateiktos atitinkamai CoCr_2O_4 ir CoAl_2O_4 Rentgeno spindulių difraktogramos.



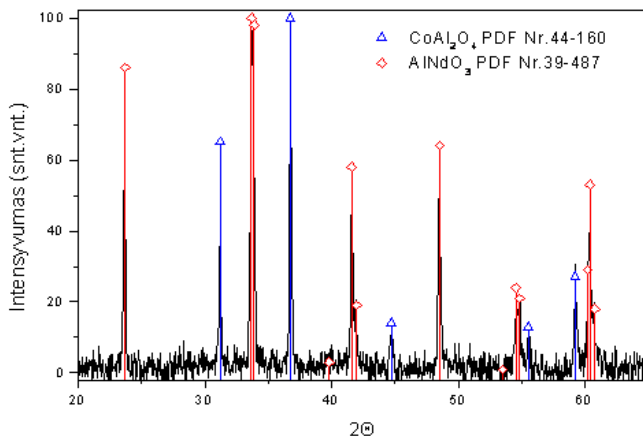
70 pav. CoCr_2O_4 Rentgeno spindulių difraktograma.

Susintetinto CoCr_2O_4 difraktograma visiškai atitinka PDF duomenų bazės kortelės Nr. [22-1084] duomenis, t.y. visos sintezės produkto smailės gerai atitinka standartinio kubinio kobalto chromato difraktogramą. Visos CoAl_2O_4 sintezės produkto rentgenogramoje, pateiktoje 71 pav., smailės sutampa su difrakcinės duomenų bazės PDF kortelėje Nr. [44-160] pateiktos kobalto aluminato CoAl_2O_4 difraktogramos smailėmis. Taigi, XRD rezultatai rodo, kad abi medžiagos susintetintos zolių-gelių metodu yra vienafazės.



71 pav. CoAl_2O_4 Rentgeno spindulių difraktograma.

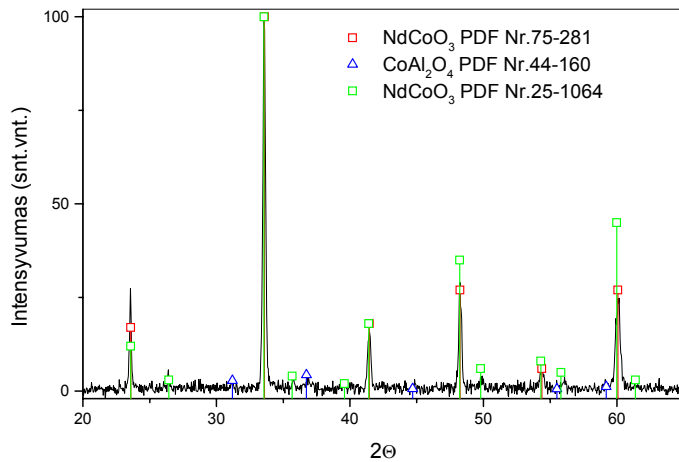
Susintetintų aliuminį neodimiu pakeistų produktų rentgenogramose matome, kad, esant didesniai Al ir mažesniai Nd kiekiui (kai pradinio mišinio stochiometrija yra $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$), sintezės metu susidaro romboedrinio aliuminio neodimio oksido (PDF Nr. [39-487]) ir kubinio kobalto aliuminio oksido (PDF Nr. [44-160]) mišinys (72 pav.).



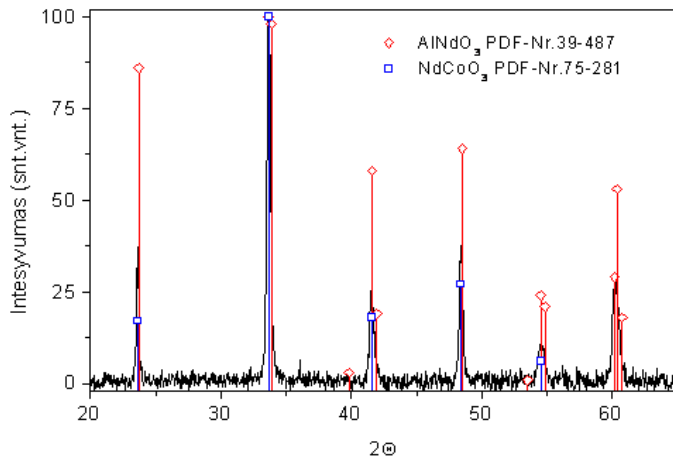
72 pav. $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$ sintezės produkto Rentgeno spindulių difraktograma.

$\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$ mišinio sintezės metu susidarė NdCoO_3 (73 pav.) (PDF Nr. [75-281] ir Nr. [25-1064]). Tai du neodimio kobaltatai, turintys primityviają kubinę gardelę su kiek besiskiriančiais gardelės parametrais,

atitinkamai $a = 0,377$ nm ir $0,3546$ nm. Matyti, kad mūsų susintetinto mišinio difraktogramoje smailė ties $2\theta \approx 60^\circ$ yra dviguba, o tai patvirtina, kad buvo gautas neodimio kobaltatų su skirtingais gardelės parametrais mišinys. CoAlNdO_4 sintezės metu gauto mišinio difraktograma (74 pav.) liudija, kad susidarė CoAlNdO_4 kietasis tirpalas.

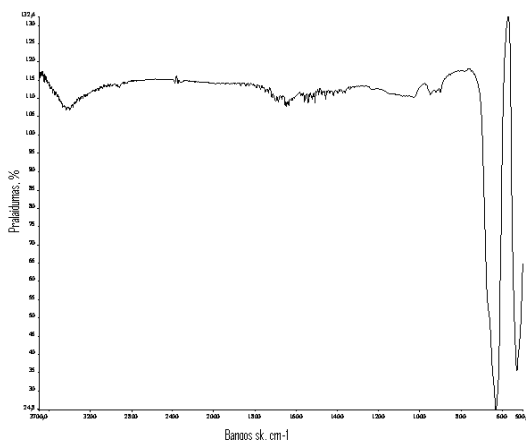


73 pav. $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$ sintezės produkto Rentgeno spindulių difraktograma.



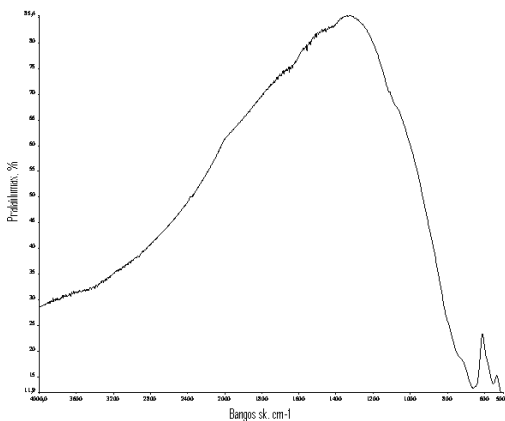
74 pav. CoAlNdO_4 sintezės produkto Rentgeno spindulių difraktograma.

Šių kobalto pigmentų IR spektrai pateikti 75-77 pav. Susintetinto CoCr_2O_4 IR spektre (75 pav.) stebima juosta ties $700\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ yra charakteringa metalas-deguonis ryšių virpesiams. Taigi, šiame paveiksle matomos Co-O ir Cr-O virpesių smailės, charakteringos špinelio struktūrą turintiems junginiams. Plati juosta $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ IR spektro srityje ir ties 1650 cm^{-1} priskirtinos drėgmei.



75 pav. CoCr_2O_4 IR spektras.

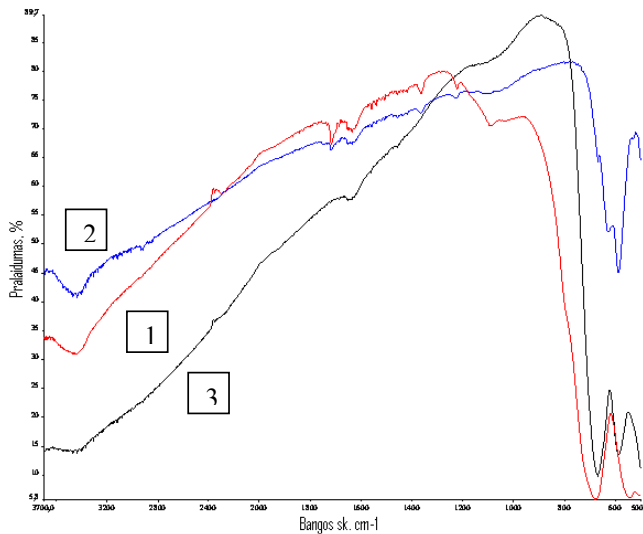
Susintetinto CoAl_2O_4 IR spektre (76 pav.) $700\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ srityje matomos juostos taip pat priskiriamos šios struktūros junginių metalas-deguonis ryšių virpesiams.



76 pav. CoAl_2O_4 IR spektras.

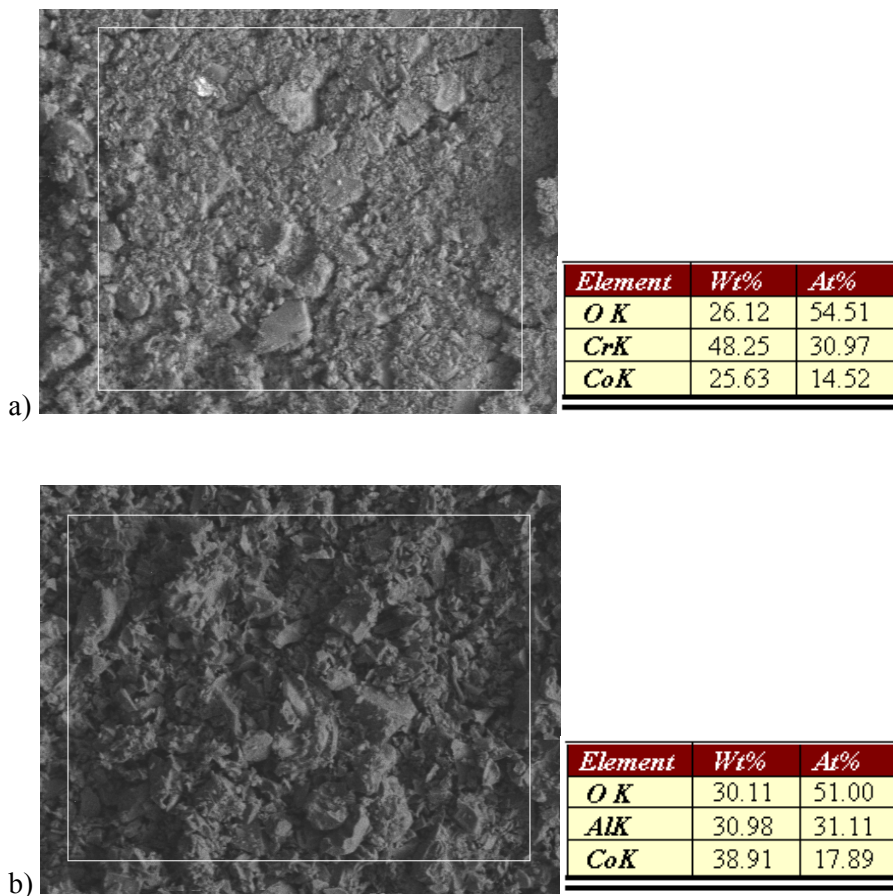
Smailė ties 660 cm^{-1} gali būti priskirta tetraedrinei (Co^{2+}O_4), o smailė ties 520 cm^{-1} – oktaedrinei (AlO_6) grupėms [197, 198].

Neodimiu pakeistų $\text{CoAl}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$ IR spektrų (77 pav.) pobūdis skiriasi nuo grynų CoAl_2O_4 bei CoCr_2O_4 špinelių IR spektrų. Be to, jie nežymiai kinta, didėjant neodimio kiekiui mišiniuose. Pavyzdžiui, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$ kristalinėje sandaroje vyksta struktūrinis atomų reorganizavimas, nes 660 cm^{-1} ir 520 cm^{-1} juostos IR spektre akivaizdžiai išsiskaido į kelias smailes $680\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ intervale. Gali būti, kad pokyčius nulemia ir įvairių fazių mišinio susidarymas. CoAlNdO_4 IR spektras panašėja į špinelio struktūrai charakteringą spektrą, kas vėl liudija apie kietojo tirpalo $\text{CoAl}_2\text{O}_4\text{--CoNd}_2\text{O}_4$ sistemoje susidarymą.



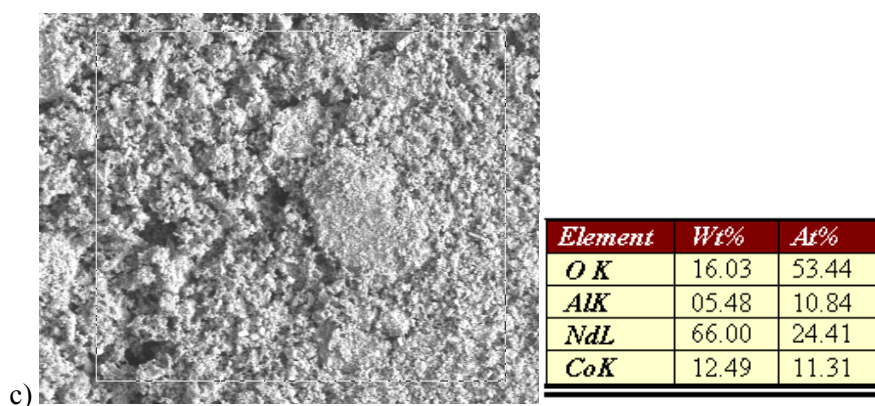
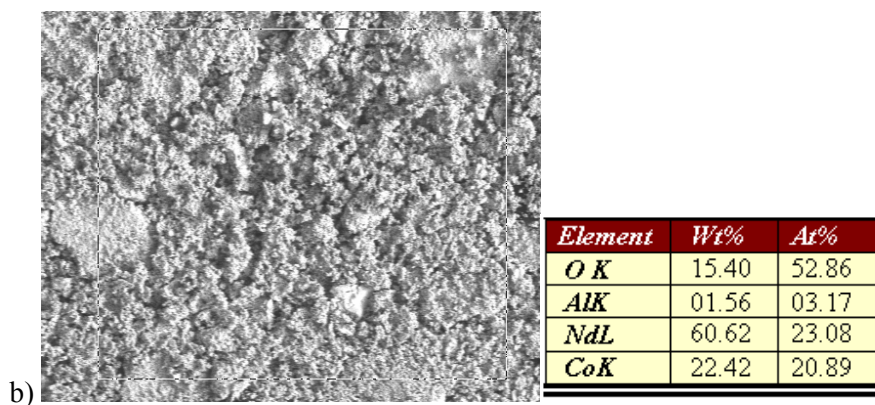
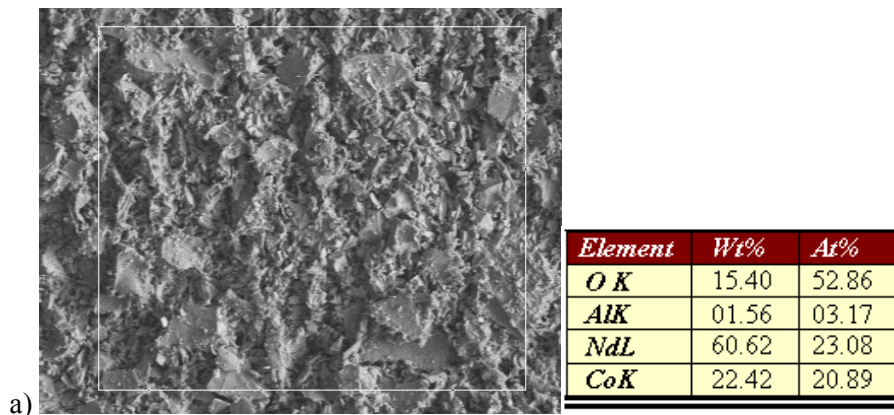
77 pav. $\text{CoAl}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$ IR spektrai: 1) $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, 2) $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$ ir 3) CoAlNdO_4 .

Susintetintų medžiagų skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos duomenys pateikti 78 ir 79 pav. CoCr_2O_4 ir CoAl_2O_4 nuotraukose (78 pav. (a) ir (b)). Matyti, kad abiejų pavyzdžių paviršiai gana vienalyčiai, sudaryti iš panašaus dydžio, pakankamai didelių ($\sim 50\text{ }\mu\text{m}$) netaisyklingos formos kristalitų.



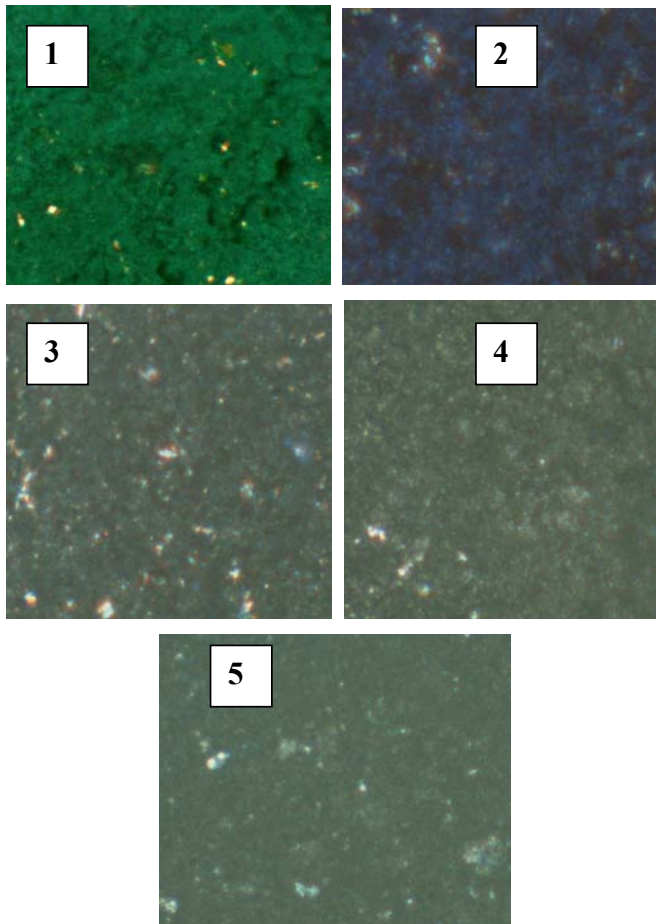
78 pav. CoCr_2O_4 (a) ir CoAl_2O_4 (b) SEM nuotraukos (320x) ir elementinė sudėtis.

Aliuminių neodimiu pakeistų junginių SEM nuotraukos pateikiamos 79 pav. Akivaizdžiai matyti, kad pigmentuose aliuminių pakeitus neodimiu, pakito ir pavyzdžių paviršiaus morfologija: junginiai sudaryti iš smulkesnių kristalitų, paviršiai šiurkštesni. Šie pavyzdžių paviršiaus pokyčiai ir susintetintų junginių formulių neatitinkanti vidurkinė elementinė sudėtis rodo, kad gautus pigmentus sudaro ne vienos fazės medžiagos, bet mišiniai. CoAlNdO_4 EDX analizės rezultatai yra artimiausi nominaliai sudėčiai iš visų sintetintų junginių. Taigi, SEM duomenys taipogi patvirtina XRD tyrimų rezultatus. Zolių-gelių metodu susintetintų pigmentų XRD analizė, IR spektroskopija bei SEM paviršiaus tyrimai parodė, kad gauti vienfaziai CoCr_2O_4 , CoAl_2O_4 oksidai, aliuminio, neodimio ir kobalto oksidų mišiniai bei CoAlNdO_4 kietasis tirpalas.



79 pav. $\text{CoAl}_{1.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_4$ (a), $\text{CoAl}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_4$ (b) ir CoAlNdO_4 (c) SEM nuotraukos (320x) ir elementinė sudėtis.

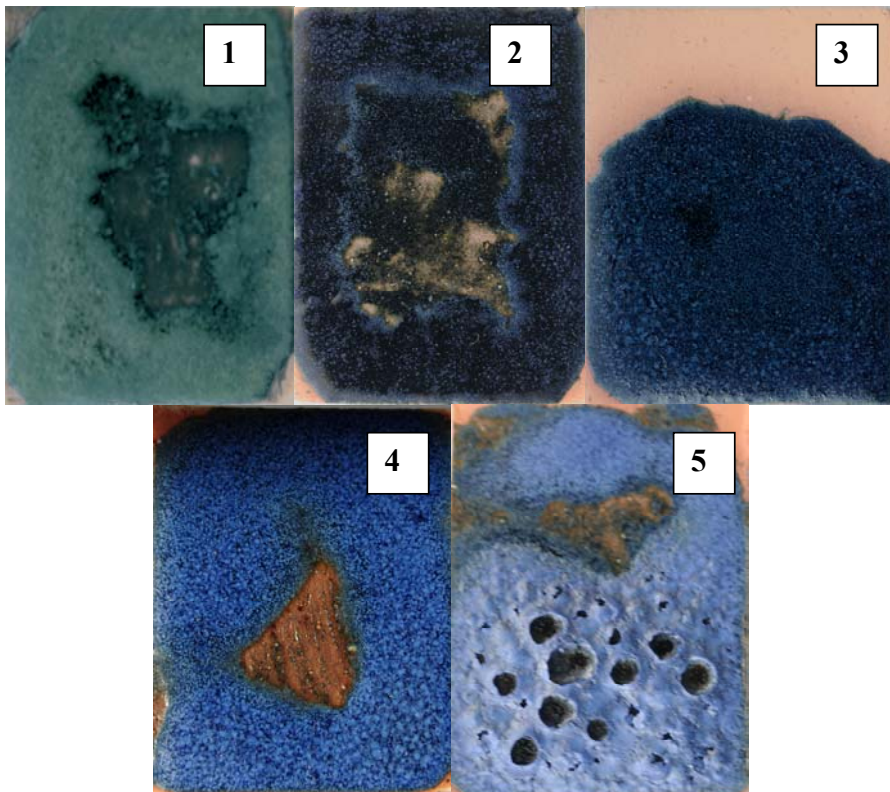
Norėdami įsitikinti, kad mūsų susintetinti oksidai CoCr_2O_4 ir CoAl_2O_4 bei neodimio ir kobalto oksidų mišiniai: $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4 pasižymi spalvinėmis keraminių pigmentų savybėmis, pagaminome keramines glazūras, laikydamiesi receptūros, nurodytos eksperimento metodikos dalyje. Susintetinti pigmentai buvo nufotografuoti mikrospektrometrijos sistema MSP 800 (80 pav.), o glazūros skaitmeniniu fotoaparatu Canon Canon EOS 300 D (81 pav.).



80 pav. Susintintų kobalto pigmentų mikrospektrometrinės nuotraukos (didinimas $-10\times$): 1) CoCr_2O_4 , 2) CoAl_2O_4 , 3) $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, 4) $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, 5) CoAlNdO_4 .

CoCr_2O_4 pigmentų milteliai ryškiai žali, CoAl_2O_4 pasižymi charakteringa kobalto mėlynojo spalva, o neodimio sudėtyje turintys $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4 – juosvi su mėlynai žaliu

atspalviu. Pastebėtina, kad, mažėjant aliuminio kiekiui $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4 junginių sudėtyje, prarandamas ir pigmento spalvos intensyvumas. Ši tendencija dar labiau išryškėja glazūrų spalvose, kuriose išreikštai dominuojanti kobalto mėlyna spalva, pigmentų sudėtyje tolydžio kintant neodimio ir aliuminio moliniam santykiui, darosi vis šviesesnė (81 pav. 2-5). Kobalto chromatu nuspalvinta glazūra yra žalsvai mėlyna (81 pav. 1), nes šiam glazūros mišiniui spalvą suteikia žalias Cr^{3+} ir mėlynas Co^{2+} chromoforai.

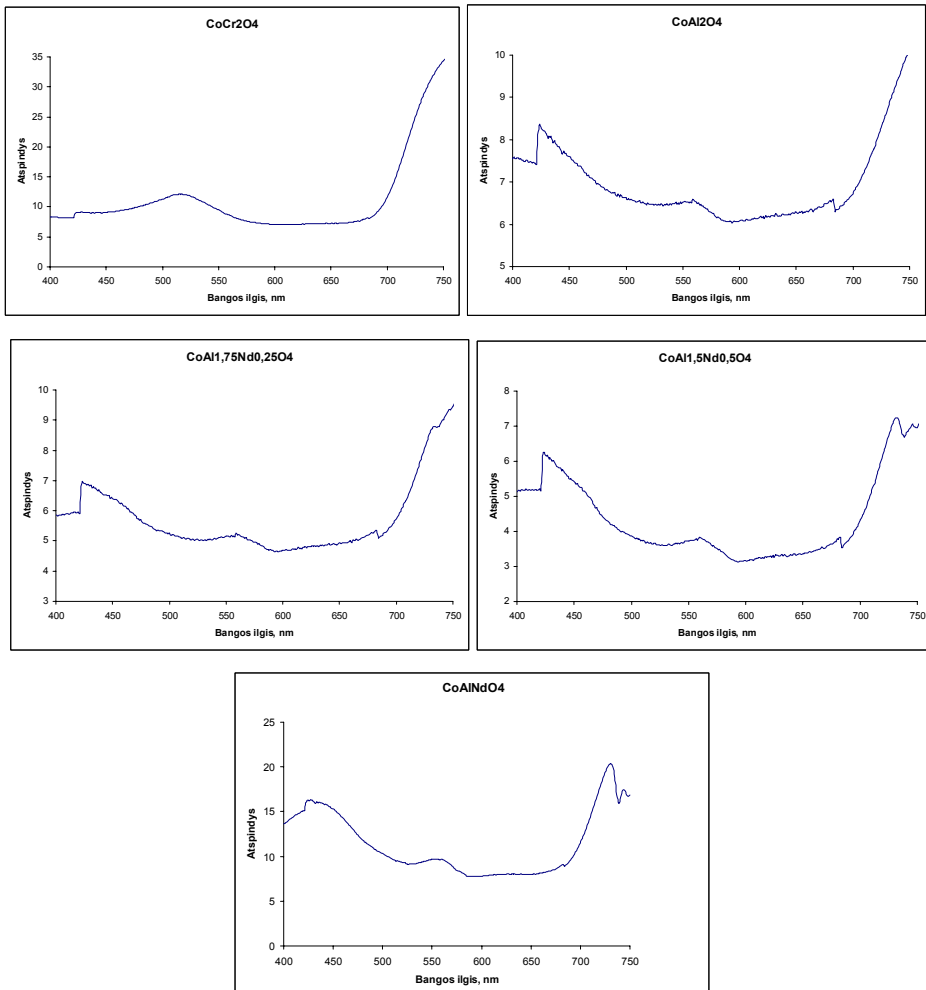


81 pav. Švino oksido pagrindu pagamintų ir 1000 °C temperatūroje išdegtų glazūrų su susintetintais kobalto pigmentais pavyzdžiai: 1) CoCr_2O_4 , 2) CoAl_2O_4 , 3) $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, 4) $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, 5) CoAlNdO_4 .

Palyginę pigmentų miltelių (80 pav.) ir glazūrų (81 pav.) spalvas, matome, kad glazūrų mišiniuose jos puikiai atsiskleidžia ir tampa daug išraiškingesnės. Reikia pastebėti, kad amorfinėje glazūros matricoje pasiskirstę polikristaliniai pigmentų dariniai geriau reflektuoja šviesą ir dėl to glazūrų

spalvos bei atspalviai yra matomi ryškesni, nei sausų pigmentų miltelių [180, 199]. Be to, naujai susintetintų $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4 glazūrų mėlynas atspalvis gali būti lengvai kontroliuojamas aliuminio ir neodimio moliniu santykiu mišinyje.

Glazūrų atspindžio spektrai buvo užregistruoti 400-750 nm bangos ilgių intervale ir yra pateikti 82 pav.

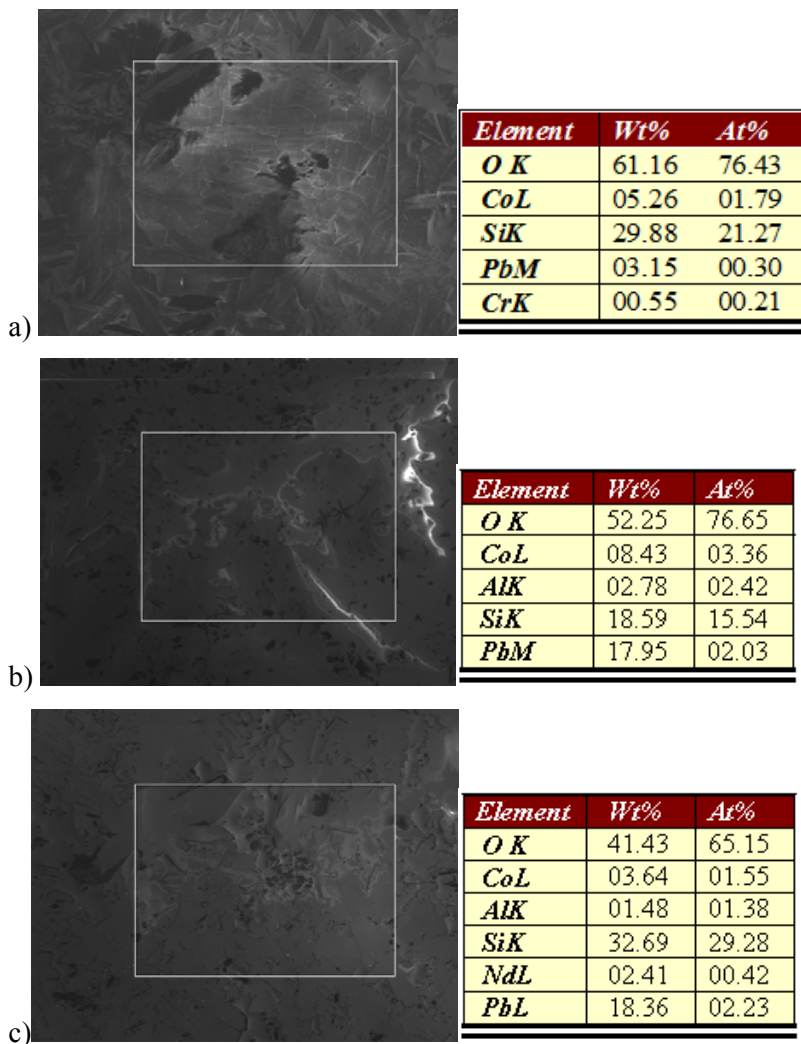


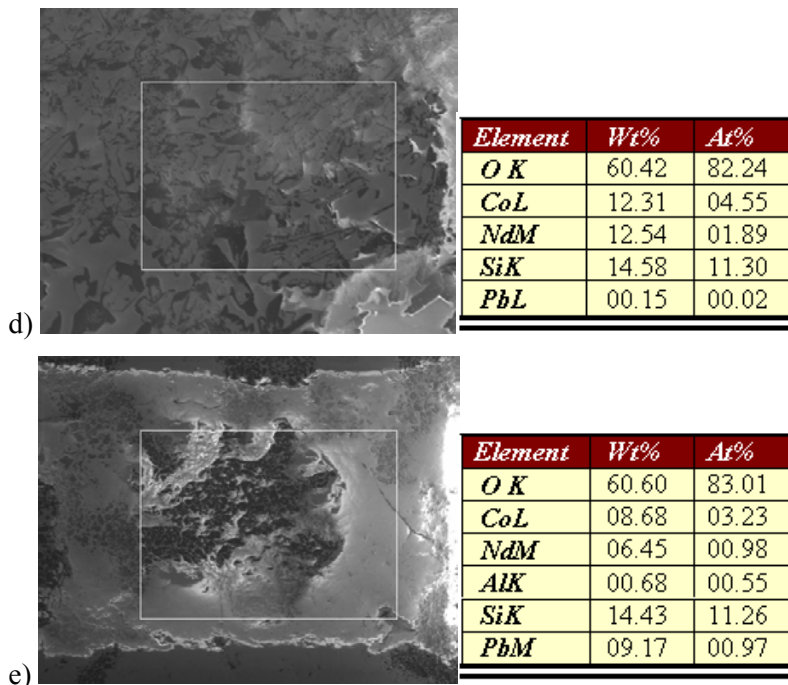
82 pav. Glazūrų su susintetintais kobalto pigmentais regimosios šviesos atspindžio spektrai.

Kaip ir reikėjo tikėtis, CoCr_2O_4 glazūros atspindžio spektre matomas žalias spalvos (ties 530 nm) atspindžio dažnių maksimumas. Kobalto mėlynojo

pigmento CoAl_2O_4 ir jo darinių su neodimiu glazūrų didžiausias atspindys buvo gautas mėlynos spalvos atspindžio dažnių diapazone (450-490 nm). Visų glazūrų atspindžio spektruose matomi pakankamai intensyvūs įvairių kitų dažnių atspindžiai, kurie paaiškinami tuo, kad tirtieji pavyzdžiai yra pigmentų, amorfinės stiklo fazės ir keraminės pagrindo šukės mišiniai.

Pagamintų keraminių kobalto glazūrų paviršiaus SEM tyrimai parodė, kad glazūrų paviršiaus morfologija yra analogiška, nepriklausomai nuo cheminės sudėties. Glazūrų paviršiaus SEM nuotraukos pateiktos 83 pav.



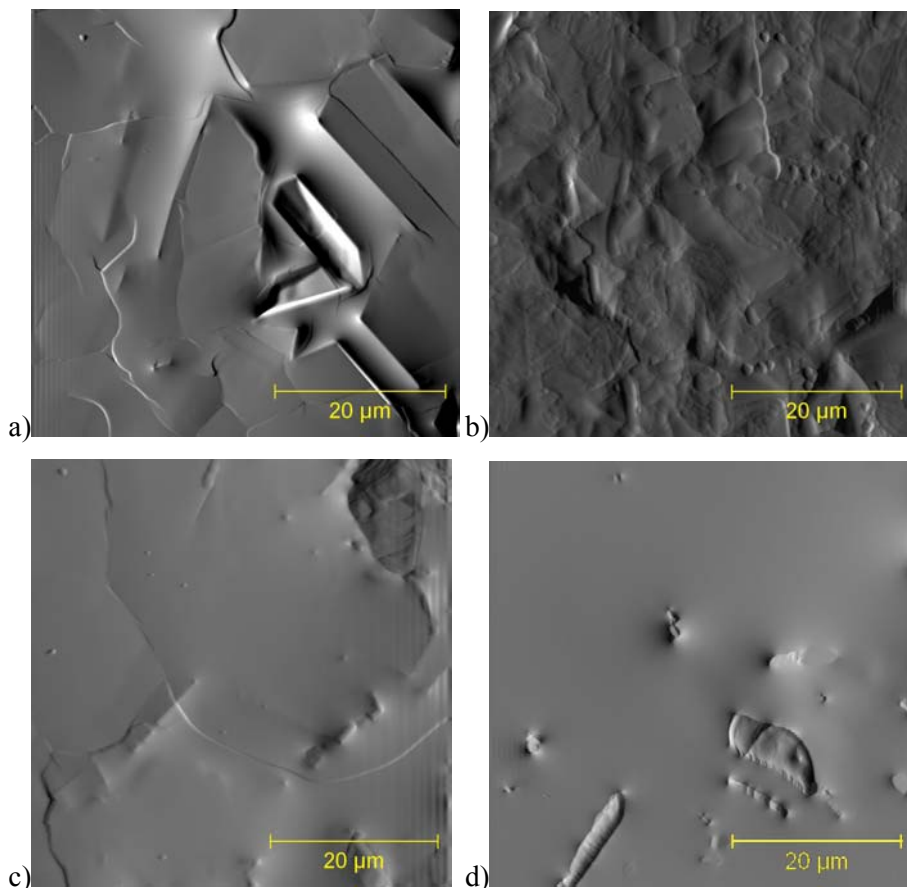


83 pav. Glazūrų su susintetintais kobalto pigmentais paviršių SEM nuotraukos (320x) ir elementinė sudėtis: a) CoCr_2O_4 , b) CoAl_2O_4 , c) $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, d) $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$ ir e) CoAlNdO_4 .

Pagal elementinės analizės duomenis galima pakankamai tiksliai atkurti glazūrą sudarančių elementų procentinę sudėtį.

Glazūrų su susintetintais kobalto pigmentais paviršių AFM nuotraukos pateiktos 84 pav. CoCr_2O_4 glazūros paviršiuje (84 pav. (a)) matomi maždaug 20 μm dydžio nelygumai. CoAl_2O_4 glazūros paviršius (84 pav. (b)) nelygumai yra smulkesni, ~5-10 μm skersmens. Glazūrų su aliuminį neodimiu pakeistais pigmentais (84 pav. (c), (d)) paviršius dar lygesnis. Jame galima stebėti paskendusias pigmentų daleles. Galime teigti, kad kobalto pigmentų glazūrų spalva priklauso ir nuo pigmento kristalitų dydžio bei jų sąveikos su amorfine glazūros matrica intensyvumo. Kuo pigmento dalelės mažesnės, tuo sąveikos su glazūros matrica energija didesnė ir glazūros spalva pasislenka į trumpesnių bangų pusę, t.y. įgauna alochromatinių medžiagos savybių. Todėl mulkiakristaliniai neodimio turintys pigmentai, būdami įvairių oksidinių fazių

mišiniais ir turintys mėlynai žalio atspalvio juosvą spalvą, glazūroms suteikia įvairaus intensyvumo, bet gryną mėlyną spalvą.

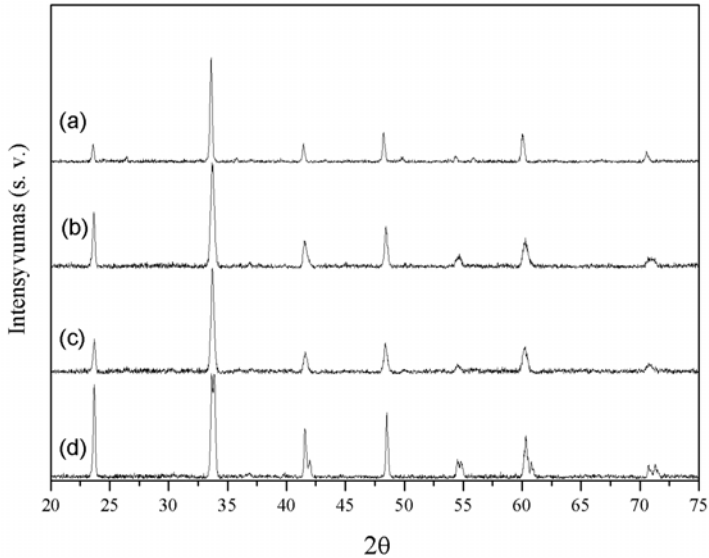


84 pav. Glazūrų su susintetintais kobalto pigmentais paviršių AFM nuotraukos: a) CoCr_2O_4 , b) CoAl_2O_4 , c) $\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$ ir d) CoAlNdO_4 .

3.5 Naujų kobalto pigmentų NdCoO_3 , $\text{NdCo}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$, bei $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{CoO}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$ sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas.

Neodimio kobaltatas bei neodimio kobaltatai aluminatai ir neodimio itrio kobaltatas bei neodimio itrio kobaltatai aluminatai buvo taip pat susintetinti vandeniniu zolių-gelių metodu. Neodimio kobaltato NdCoO_3 ir

junginių, kuriuose dalis kobalto palaipsniui buvo keičiama aliuminiu ($\text{NdCo}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$) Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 85 pav.

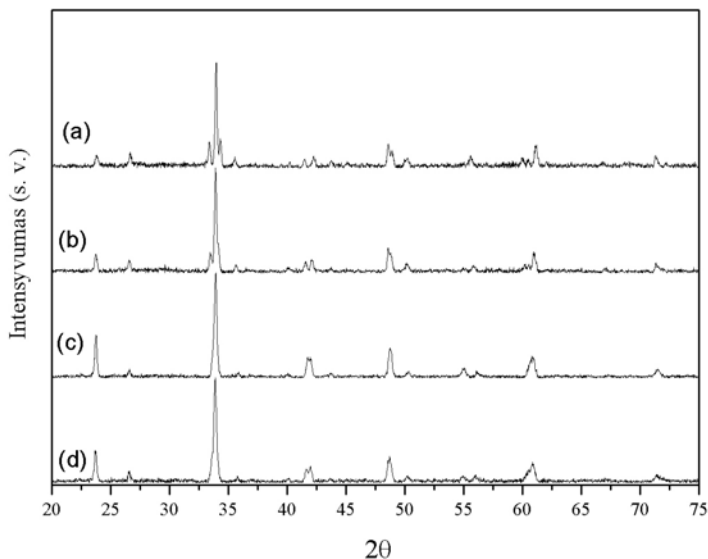


85 pav. Neodimio kobaltato NdCoO_3 (a) ir junginių, kuriuose dalis kobalto pakeista aliuminiu $\text{NdCo}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$ (b), $\text{NdCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$ (c), $\text{NdCo}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$ (d) Rentgeno spindulių difraktogramos.

Gryno NdCoO_3 Rentgeno spindulių difraktograma visiškai atitinka standartinę neodimio kobaltato difraktogramą (PDF duomenų bazėje kortelės Nr. [25-1064]). Difraktogramoje stebimos trys intensyviausios linijos: (220) – 100% ties $2\theta \approx 33,6^\circ$; (422) – 40 % ties $2\theta \approx 60,0^\circ$ ir (400) - 35% ties $2\theta \approx 48,2^\circ$. Junginių sudėtyje didinant aliuminio kiekį, smailių padėtis labai pamažu pasislenka į mažesnių 2θ verčių pusę. Kai junginyje aliuminio kiekis pasiekia 75 %, difraktogramoje atsiranda ir neodimio aluminato smailės, kurių padėtis labai artima neodimio kobaltato smailių padėčiai. Neodimio aluminato NdAlO_3 intensyviausios linijos (PDF Nr. [29-56]) yra: (110) – 100 % prie $2\theta \approx 33,5^\circ$, (200) – 70 % prie $2\theta \approx 48,0^\circ$, (211) - 60% prie $2\theta \approx 59,6^\circ$, (111) – 60 % prie $2\theta \approx 41,2^\circ$. Taigi, darome išvadą, kad mūsų gauti junginiai yra vienfazis

neodimio kobaltatas ir mišrūs perovskitiniai neodimio kobaltatai – aliuminatai. Be to, zolių-gelių metodu jie susintetinti pirmą kartą.

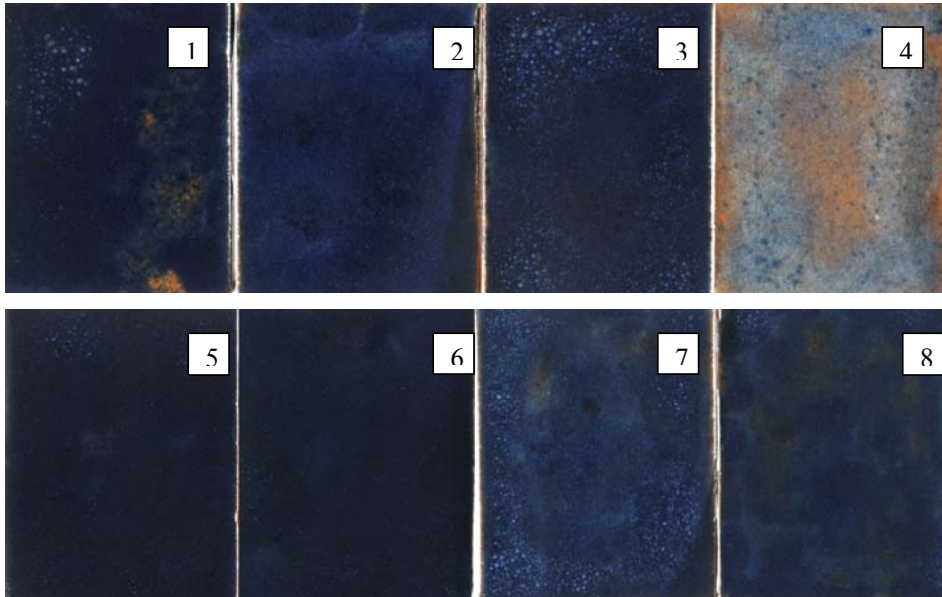
Neodimio-itrio kobaltato ($\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{CoO}_3$) ir junginių, kuriuose dalis kobalto palapsniui buvo keičiama aliuminiu ($(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$) Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 86 pav.



86 pav. $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{CoO}_3$ (a), $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$ (b), $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$ (c), $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$ (d) Rentgeno spindulių difraktogramos.

Neodimio-itrio kobaltato ($\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{CoO}_3$) ir neodimio-itrio kobaltato-aliuminatu, į kuriuos įvesta 25-75% aliuminio $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$ difraktogramose matome tik vienfazių kobaltatų difrakcinius atspindžius. Šiose difraktogramose neaptinkama nė pėdsakų itrio oksido, todėl tikėtina, kad šie, visiškai nauji zolių-gelių metodu susintetinti junginiai gali būti potencialūs kobalto pigmentai. Norėdami įsitikinti, kad mūsų susintetinti neodimio-kobalto ir neodimio-itrio kobalto aliuminatai pasižymi spalvinėmis keraminių pigmentų

savybėmis, pagaminome keramines glazūras, laikydamiesi ankstesnės receptūros. Glazūrų pavyzdžių nuotraukos, pateiktos 87 pav., demonstruoja, kad šios grupės pigmentai pasižymi išraiškinga mėlyna spalva, būdinga kobalto mėlynajam pigmentui. Charakteringa tai, kad pakankamai intensyviai spalvas glazūroms suteikia beveik visi naujieji kobalto pigmentai, išskyrus $\text{NdCo}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$.

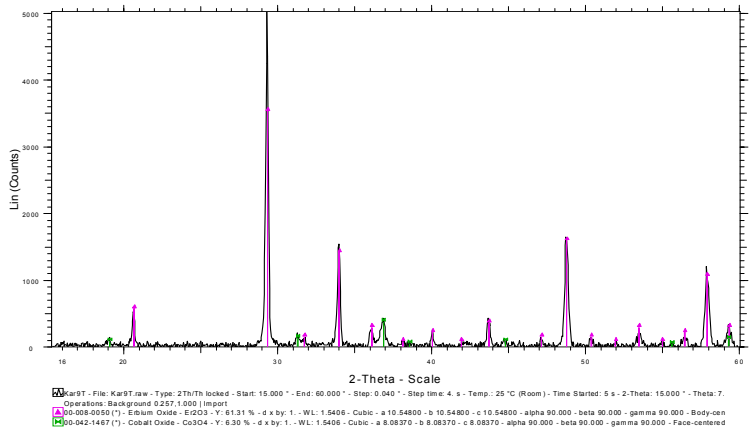


87 pav. Švino oksido pagrindu pagamintų ir 1000 °C temperatūroje išdegtų glazūrų pavyzdžiai su susintetintais kobalto pigmentais: NdCoO_3 (1), $\text{NdCo}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$ (2), $\text{NdCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$ (3), $\text{NdCo}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$ (4), $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{CoO}_3$ (5), $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$ (6), $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$ (7), $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$ (8).

3.6 Naujo kobalto pigmento, erbio kobalto oksido ErCoO_3 , sintezė zolių gelių metodu ir apibūdinimas

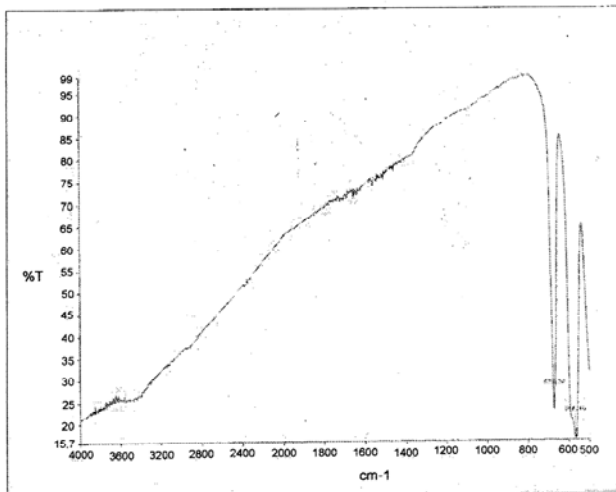
Erbio kobaltato ErCoO_3 , sintezė taip pat atlikta zolių gelių metodu. Erblio kobalto oksido ErCoO_3 sintezės produkto Rentgeno spindulių difraktograma pateikta 88 pav. Iš difraktogramos matyti, kad sintezės metu nesusidarė erbio kobaltatas, o susiformavo tik Er_2O_3 ir Co_3O_4 mišinys. Tiesa, rezultatas nebuvo netikėtas, kadangi PDF duomenų bazėje nerasta duomenų apie ErCoO_3 sintezę bei kristalografinius paramentrus. Buvo atlikta sintezės

produkto pusiaukiekybinė fazinė analizė ir įsitikinta, kad produktas sudarytas iš oksidų mišinio: Er_2O_3 - 78 % ir Co_3O_4 - 22 %.



88 pav. Erblio kobalto oksido ErCoO_3 sintezės produkto Rentgeno spindulių difraktograma.

Šio sintezės produkto IR spektras yra pateiktas 89 pav. Jame Co-O virpesių charakteringos smailės matomos ties 664 ir 590 cm^{-1} . Er-O virpesių charakteringos smailės tikriausiai yra tolimesnėje spektro srityje.



89 pav. Erblio kobalto oksido ErCoO_3 sintezės produkto IR spektras.

Taigi, ir IR spektriniai duomenys rodo, kad turime ne erbio kobaltatą, bet oksidų mišinį. Kadangi zolių-gelių metodu nepavyko susintetinti perovskitinio ErCoO_3 , sintezės produktai nebuvo naudojami kobalto glazūroms formuoti.

Šių neigiamų rezultatų, galbūt, reikėjo neįtraukti į disertaciją. Tačiau norėjosi parodyti, kad įprastinėmis sąlygomis iki šiol ErCoO_3 nėra susintetintas. Ir zolių-gelių metodas pasirodė netinkamas šiai medžiagai sintetinti. Er^{3+} jonai suteikia medžiagai švelniai rožinę spalvą, todėl erbio kobaltato pigmentas ir jo pagrindu pagaminta glazūra turėtų pasižymėti unikaliomis spalvinėmis charakteristikomis. Taigi, šio junginio efektyvaus ir pigaus sintezės metodo paieška išlieka įdomus moksliniu požiūriu preparatyvinis uždavinys.

IŠVADOS

1. Kobalto pigmentų (Kemer Pigmente, Vokietija) Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) parodė, kad kai kurių pigmentų cheminė sudėtis, nurodyta kataloguose, skiriasi nuo nustatytos: kobalto pigmentas ceruleumas yra Co_2SnO_2 (pagrindinė fazė), SnO_2 ir Co_3O_4 mišinys, o ne $\text{CoO}\cdot n\text{SnO}_2$; kobalto mėlynas šviesusis - CoAl_2O_4 (pagrindinė fazė), Al_2O_3 ir CoO mišinys, o ne $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; kobalto melsvai žalias CoCr_2O_4 (pagrindinė fazė), o ne $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; kobalto mėlynojo tamsiojo fazinė sudėtis neturi nieko bendro su $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.
2. Atlikta istorinių kobalto pigmentų analogų Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad metodas efektyvus, nustatant kobalto šviesiai violetinį $\text{CoNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, kobalto mėlynąjį šviesų, ceruleumą ir kobalto žalsvai mėlyną $\text{CoO}\cdot\text{ZnO}$, jų švino glazūrose, bet netinka aureolino $[\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, kobalto tamsiai violetinio $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, kobalto mėlynojo tamsus, kobalto melsvai žalio ir smaltos $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ nustatymui.
3. IR spektroskopiniai tyrimai parodė, kad šis metodas yra efektyvus, kokybiškai nustatant neoksidinius kobalto pigmentus aureoliną $[\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, kobalto šviesiai violetinį $\text{CoNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, kobalto tamsiai violetinį $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ jų švino glazūrose.
4. Paprastu nusodinimo metodu susintetintas kobalto pigmentas violetinis šviesusis CoNH_4PO_4 , pasižymintis analogiškomis fizikinėmis savybėmis, kaip ir komercinis Kremer Pigmente pigmentas.
5. Sukurtas naujas, patogus ir pakankamai tikslus IR spektroskopinis SiO_2 kiekio CoO ir SiO_2 mišiniuose (ribose tarp 9,1-50 mol%) bei kobalto pigmente smaltoje $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ (ribose tarp 20-50 mol%) nustatymo metodas.
6. Zolių-gelių metodu susintetinti ir visapusiškai ištirti nauji kobalto pigmentai: špinelio struktūros kobalto aluminatas CoAl_2O_4 ir chromatas CoCr_2O_4 bei kobalto, aliuminio ir neodimio oksidų mišiniai

($\text{CoAl}_{1,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_4$, $\text{CoAl}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_4$, CoAlNdO_4), pasižymintys spalvinėmis keraminių pigmentų savybėmis.

7. Pirmą kartą zolių-gelių metodu susintetinti ir visapusiškai ištirti nauji kobalto pigmentai: vienfazis perovskito struktūros neodimio kobaltatas NdCoO_3 , mišrūs perovskitiniai neodimio kobaltatai–aliuminatai ($\text{NdCo}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{NdCo}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$), mišrūs neodimio-itrio kobaltatas ($\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{CoO}_3$ bei neodimio-itrio kobaltatai–aliuminatai ($\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, $(\text{Nd}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_3$, pasižymintys išraiškinga mėlyna spalva, būdinga kobalto mėlynajam pigmentui.
8. Parodyta, kad panašiomis sąlygomis erbio kobaltato ErCoO_3 sintezė zolių-gelių metodu yra problematiška. Vietoje erbio kobaltato susiformavo tik Er_2O_3 ir Co_3O_4 mišinys.
9. SEM metodas nėra efektyvus charakterizuojant kobalto pigmentus jų glazūrose, kadangi kobalto glazūrų morfologinius ypatumus apsprendžia ne kobalto pigmentai, bet pagrindinės glazūrų sudedamosios dalys: švino ir silicio oksidai, o visų kobalto glazūrų paviršiaus morfologija yra labai panaši, nepriklausomai nuo naudojamo kobalto pigmento prigimties.

**AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO
DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS**

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. D. Jonynaitė, D. Jasaitis, J. Senvaitienė, A. Kareiva, A. Selskis and R. Juškėnas. Synthesis of CoNH_4PO_4 pigment by co-precipitation method. *Chemija*, 19 (2008) 23-26.
2. D. Jonynaitė, J. Senvaitienė, J. Kiuberis, A. Kareiva, R. Juškėnas, R. Ramanauskas. XRD characterization of cobalt-based historical pigments and glazes. *Chemija*, 20 (2009) 10-18.
3. D. Jonynaite, J. Senvaitiene, A. Beganskiene, A. Kareiva. Spectroscopic analysis of blue cobalt smalt pigment. *Vibrational Spectroscopy*, 52 (2010) 158-162.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. D. Jonynaite, J. Smirnova, A. Buitvydas, A. Beganskiene, D. Jasaitis, J. Kiuberis, J. Senvaitiene and A. Kareiva. Characterization of cobalt-based pigments and glazes. 8th National Lithuanian Conference „Chemistry 2007“, Vilnius, Lithuania, October 12, (2007) 29.
2. D. Jonynaite, J. Senvaitiene, D. Jasaitis, A. Selskis, R. Juskenas and A. Kareiva. Synthesis and characterization of cobalt light violet pigment. 8th Conference on Solid State Chemistry. Bratislava, Slovak Republic, July 6-11, (2008) 219.
3. D. Jonynaite, D. Jasaitis, A. Buitvydas, A. Selskis, R. Juskenas and A. Kareiva. Synthesis of CoNH_4PO_4 pigment by co-precipitation method. Conference ”Chemistry and Technology of Inorganic Compounds”. Kaunas, Lithuania, April 23, (2008) 15-16.
4. D. Jonynaite, J. Senvaitiene, A. Beganskiene and A. Kareiva. IR spectroscopic determination of silica in blue cobalt smalt pigment. 9th National Lithuanian Conference „Chemistry 2009“. Vilnius, Lithuania, October 16, (2009) 27.

PADĖKOS

Esu giliai dėkinga savo disertacinio darbo vadovams prof. hab. dr. Aivarui Kareivai ir doc. dr. Dariui Juozui Jasaičiui už suteiktas žinias, visokeriopą paramą ir didelę toleranciją, kurias jaučiau visų studijų doktorantūroje metu.

Nuoširdžiai dėkoju darbo moksliniam konsultantui prof. habil. dr. Remigijui Juškėnui.

Restauratoriams Rasai Bieliauskaitei Mikolaitienei ir Dainiui Strazdui dėkoju už nuoširdžius patarimus ir pagalbą, gaminant keraminių glazūrų pavyzdžius.

Už pritarimą ir palaikymą dėkoju visiems "Zolių-gelių chemijos grupės" kolegoms, o ypatingai Andriui Buitvydui ir bendradarbiams iš P. Gudyno restauravimo centro.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. J. I. Grenberg. *Istorija tehnologii stankovoj zhivopisi*. Isskustvo, Moskva, (2004).
2. J. Senvaitienė. Kultūros objektų charakterizavimas ir cheminių konservavimo procesų jų degradacijai tyrimas. Daktaro disertacija. Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva, 105, (2006)
3. http://www.ge.infn.it/iba/arte_en.html. 2010.04.10.
4. Ph. Colomban. *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* Vol. 852, 008.4.1., (2005).
5. G. Glück. *Der Kunstwanderer*. 1/2, 1 (1929).
6. W. Graff. *Natur und Museum*. 59, 471, (1928).
7. G. Pauli. *Museumskunde*. 1. 2, (1929).
8. B. Pakštas, J. Senvaitienė. Muziejinių eksponatų priežiūra. Meno kūrinių restauravimo etiniai ir estetiniai principai II. Lietuvos muziejų asociacija, Vilnius (2009).
9. D. E. Berry, C. J. K. Ewan, K. L. Fawkes, P.J. Leslie, M. Reimer. *Chem. Educator*, 3, 6, (1998).
10. S. M. A. Emami, J. Volkmar, R. Trettin. *Surface Engin.*, 24, 2, 129, (2008).
11. S. A. Pisareva. *Istorija tehnologii stankovoj zhivopisi*. Isskustvo, Moskva (2004).
12. M. Ardid, J. L. Ferrero, D. Juanes, C. Roldan, M. Crespo, M.E. Pernet, M. Marzal, M. Burke, S. Rovira, R. Vives. *Adv. X-ray Anal.*, 46, 375, (2003).
13. A. Brysbaert. *J. Ram. Spectr.* 35, 8/9, 686, (2004).
14. A. Denker. *Restauro*. 6, 390, (2004).
15. I. Reiche. *Restauro*. 6, 378, (2004).
16. V. Tanevska, P. Piccardo, Ph. Colomban, O. Grupče, B. Minčeva-Šukarova. *Proc: EMAC'07 – 9th European meeting on Ancient ceramics*, Budapest, Hungary, 102, (2007).

17. J. Bagdzevičienė, S. Tautkus, J. Senvaitienė, J. Lukšėnienė. *Chemija*, 20, 2, 93, (2009).
18. E. Bidaut, E. Halwax, E. Pantos, B. Sipek. *Stud. Cons.*, 53, 2, 83, (2009).
19. L. Brierley. *Stud. Cons.*, 54, 4, 258, (2009).
20. A. Takeda, H. Akamuma, N. Tsuchiya. *Stud. Cons.*, 54, 4, 201, (2009).
21. B. Burzaccini. *Cer. Bull.* Vol. 70, 3, 394, (1991).
22. L. M. Sheppard. *Cer. Bull.* Vol. 68, 1, 68, (1989).
23. J. Henderson. *The Science and Archaeology of Materials*. London, N.Y., Routledge, (2000).
24. A.L. Fernandes, L. de Pablo. *Pigm & Res. Tech.* 31, 6, (2002).
25. H. Endriß, *Aktuelle anorganische Bunt-Pigmente*. Hannover, (1974).
26. R.J. Gettens, G.L. Stout. *Painting Materials. A Short Encyclopedia*. Dover Publications, NY, (1966).
27. Ph. Colomban. *Appl. Phys. A* 79, 167, (2004).
28. N. Eastaugh, V. Walsch T. Chaplin, R. Siddall. *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*. Butterworth Heinemann, London, (2004).
29. M. P. Pomiès, M. Menu, C. Vignaud. *Archaeometrie* 41 (2), 185, (1999).
30. E. Chalmin, C. Vignaud, M. Menu. *Appl. Phys. A* 79, 187, (2004).
31. W. Noll. *Alte Keramiken und ihre Pigmente*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, (1991).
32. S. Lahlil, A. Bouquillon, G. Morin, L. Galois, C. Lorre. *Archaeometry*, 51, 5, 774, (2009).
33. M. S. Walton, E. Doehne, K. Trentelman, G. Chiari, J. Mais, A. Buxbaum. *Archaeometry*, 51, 3, 774, (2009).
34. J. Vouvè, J. Brunet, F. Vouvè. *Stud. Cons.* 37, 185, (1992).
35. E. Chalmin, C. Vignaud, M. Menu. *Appl. Phys. A* 79, 187, (2004).
36. J. Senvaitienė, J. Smirnova, A. Beganskienė, A. Kareiva. *Acta Chim. Slov.* 54, 185, (2007).

37. J. Bagdzevičienė, L. Kruopaitė. Pigmentai ir dažikliai restauruojant kultūros vertybes. Savastis, Vilnius, (2005).
38. <http://www.mysterium-scribendi.de/recept2.html> 2010.05.19.
39. A. El Goresy. Ancient Pigments in Wall Paintings Tombs and Temples. Referat Max Planck-Institut f. Kernphysik, Heidelberg, (1987).
40. E. West Fitzburg. Artist pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol. 3. Oxford University Press, NY, Oxford, (1997).
41. M. Alavi, A. Mirhabibi, R. C. Landschoot, N. Van Landschoot, E. M. Kelder, J. Schoonman. *Iranian J. Chrystalogr. Mineralog.*, 16/4, 599, (2009).
42. R. J. Gettens, R.L. Feller, W.T. Chase. *Stud. Cons.* 12, 125, (1967).
43. H. Berke. *Restauro*, 6, 401, (2004).
44. J. Plesters. Artists Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol. 2. Oxford University Press, NY, Oxford, (1993).
45. H. M. C. Gaetani, U. Santamaria, C. Seccaroni. *Stud. Cons.* 49, 13 (2004).
46. A. Brysbaert. *Stud. Cons.* 51, 252, (2006).
47. C. Cardell-Fernández, C. Navarrete-Aquilera. *Stud. Cons.* 51, 161, (2006).
48. S. Pagès-Campagna, A. Duval, H. Guicharnaud, *J. Ram. Spectr.* 35, 8-9, 628, (2004).
49. S. Švarcová, E. Kotulanová, D. Hradil, P. Bezdička. *Proc.: 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel* (2008).
50. R. J. Gettens, E. West Fitzburg. Artists Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol. 2. Oxford University Press, NY, Oxford, 23-36, (1993).
51. Q. Ma, A. Portmann, F. Wild, H. Berke. *Stud. Cons.* 51, 81, (2006).
52. A. Križnar, M. V. Muñoz, F de la Paz, M. A. Respaldiza, M. Vega. *Proc.: 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel* (2008).

53. J. Riederer. Artist pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol. 3. Oxford University Press, NY, Oxford, (1997).
54. R. Fuchs. *Diversarium Atrium Studia*. Wiesbaden, (1982).
55. <http://www.emrath.de/pigmente.htm>
56. J. R. Forbes. *Studies in Ancient Techn.*, 3, 216, (1955).
57. J. Riederer. *Archaeometry*, 16, 1, 102, (1974).
58. J. Klocke, J. Lehmann. *Restauro*, 373, (2001).
59. S. Pagès-Campagna, S. Colinart, *Archaeometry*, 45, 4, 637, (2003).
60. J. Lehmann. *Restauro*, 6, 414, (2005).
61. E. W. FitzHug, L. A. Zycherman. *Stud. Cons.* 28, 1, 15 – 23, (1983).
62. S. Colinart, S. Pagès-Campagna. *Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes fuer Denkmalpflege*, 1, 85, (2001).
63. H. Berke. *Angewandte Chem. Inter.*, 41, 2483, (2002).
64. D. A. McKeown, M. I. Bell. *Phys. Chem. Miner.* 25, 273, (1998).
65. E. Bidaud, E. Halwax, E. Pantos, B. Sipek. *Stud. Cons.* 53, 2, 81, (2008).
66. A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Longman, Edinburg, (1999).
67. M. Bacci, M. Picollo. *Stud. Cons.* 41, 136. (1996).
68. T. B. Brill. *Light. Its Interaction with Art and Antiquities*. NY/London, (1980).
69. B. Neumann. *Zeitsch. Angew. Chem.* 38, 776. (1925).
70. A. Lucas. *Ancient Egyptian Materials and Industries*. London, (1934).
71. H. Garnet. *Orient. Art.* 2, 3, 48. (1956).
72. A. Kaczmarczyk, R. E. M. Hedges. *Ancient Egyptian Faience*. Aris and Phillips, Warminster. (1983).
73. A. Kaczmarczyk. *Proceedings of the 24th International Symposium on Archaeometry*, Smithsonian Institution Press, 74, (1987).
74. C. Lilyquist, R. Brill, M. Wypyski, R. Koestler. *Studies in early Egyptian glass*. The Metropolitan Museum of Art. NY. (1993).
75. A. J. Shortland, M. S. Tite, J. Ewart. *Archaeometry*, 48, 1, 153, (2006).
76. J. Henderson. *Arch. J.* 148, 128, (1991).

77. R. Wen, A.M. Pollard. Scientific Research on Historic Asian Ceramic: Proceedings of the Fourth Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art. London, Archetype Publications with the Freer Gallery of Art, (2009).
78. W. Juan, P. L. Leung, L. Jiazhi. *Stud. Conserv.* 52, 188, (2007).
79. Y. Porter. La c eramique m di evale en M diterran e: actes du Vie congr. De l'AIECM2. Narration Editions, Aix-en-Provence, (1997).
80. B. M lenthaler, J. Tissen, Artist's Pigments. A Handbook of their History and Characteristics. Vol. 2. National Gallery of Art. Washington DC, (1993).
81. C. Piccoloplazo. I tre Libri dell' Arte del Vasaio. The Three Books of the Potter's Art. London (1980).
82. S. Roehrs. Authentizit tsuntersuchungen an Limousiner Maleremails durch micro-r ntgenfluoreszenzspektrometrische Materialanalysen. Nepublikuota PhD disertacija, Berlyno technikos universitetas, (2003).
83. B. Gratuze, I. Saulier, J. N. Barandon, D. Foy. *Brit. Mus. Okas. Paper*, 109, 123, (1995).
84. A. Zucciatti, A. Bouquillon, J. Salomon, J. R. Gaborit. *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B*, 161, 699, (2000).
85. A. Zucciatti, A. Bouquillon, G. Lanterna, F. Lucarelli, P. A. Mando, P. Prati, J. Salomon, M. G. Vaccari. *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B*, 189, 358, (2002).
86. A. Zucciatti, A. Bouquillon, J. Castaing, J. R. Gaborit. *Archaeometry*, 45, 391, (2003).
87. A. Zucciatti, A. Bouquillon, I. Katona, A. D'Alessandro. *Archaeometry*, 48, 131, (2006).
88. A. Bouquillon, I. Katona, A. D'Alessandro, A. Zucciatti. *I.J.PIXE*, 3&4, 317, (2005).
89. W. Weber. *Lapis*, 11, 13, (1987)
90. J. Dayton. *Arch om trie*, II, 57, (1981).
91. J. Hartwig. *Verre.*, 7, 40, (2001).

92. B. Mülenenthaler, J. Tissen. *Stud. Cons.*, 14, 47, (1969).
93. W. Juan, P. L. Leung, L. Jiazhi. *Stud. Cons.* 52, 188, (2007).
94. M. Larsson, J.P.Veiga. *Geoarcheologie and Archeominerology. Proc. Int. Cons.*, Pub. House St. Ivan Rilski, Sofia, 134, (2008).
95. W. Ganzenmüller. *Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie.* Weinheim, (1956).
96. A. F. Winckler. *Das sächsische Blaufarbenwesen von 1790.* Akademie-Verlag, Berlin. (1959).
97. R. J. Getens, G. L. Stout. *Painting Materials – a Short Encyclopedia.* NY. (1966).
98. M. Bacci, F. Baldini, R. Carla, R. Linari. *Appl. Spectrosc.* 45, 26, (1991).
99. M. Bacci, F. Baldini, R. Carla, R. Linari, M. Picollo, B. Radicati. *Appl. Spectrosc.* 47, 39, (1993).
100. E. Ciliberto, I.Fragalá, G. Pennisi, G. Spoto. *Sci. Technol. Cult. Heritage*, 3, 42, (1994).
101. M. Bacci, M. Picollo. *Stud. Cons.* 41, 136, (1996).
102. C. Altavilla, E. Ciliberto. *Appl. Phys. A*, 79, 309, (2004).
103. P. Santopadre, M.Verita. *Stud. In Cons.*, 51, 29, (2006).
104. M.M.Naumova. *Technika srednevekovoj zhivopisi.* Moskva. (1999).
105. P. Bensi. *La Scultura in Terracotta: Tecniche e Conservazione.* Centro Di, Florence (1996).
106. M. Richter. *Historical Polichromy. Polichrome Sculpture in Germany and Japan.* Verlag Muenchen. Munich (2004).
107. S. Daniilia, E. Minopoulou, *Appl. Phys. A*, 96/3, 701, (2009).
108. H. Stege. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 18, 1, 121, (2004).
109. H. Paschinger, H. Richard. *Naturwissenschaften in der Kunst.* Wien (2001).
110. G.Cavallo. *Microchim. Acta*, 155, 121, (2006).

111. J. J. Boon, K. Keune, J. van der Weerd, M. Geldof, J.R.J. van Asperen de Boer. *Chimia*, 55, 952, (2001).
112. M. Spring, N. Penny, R. White, M. Wyld. *National Gallery Techn. Bull.*, 22, 54, (2001).
113. J. van der Weerd, A. van Loon, J. J. Boon. *Stud. Cons.* 50, 1 (2005).
114. P. Noble, A. van Loon. *Art Matters. Netherlands Technical Studies in Art* 2, 76, (2005).
115. P. Noble, A. van Loon, J. J. Boon. *Preprints ICOM Committee for Conservation 14th Triennial Meeting.* 1, 496, (2005).
116. T. Rehren. *Archaeometry.* 43/4, 483, (2001).
117. J. Riederer, *Archaeometry*, 16/1, 102, (1974).
118. J. Riederer, *Naturwissenschaften*, 69/2, 82, (1982).
119. M.E. Fleet, X. Liu, S.L. Harmer, H.W. Nesbitt. *The Canadian Mineralogist*, 43, 1589, (2005).
120. H. Warachim, J. Rzechula, A. Pielak. *Ceram. Int.* 11, 103 (1985).
121. S. Lahlil, I. Biron, M. Cotte, J. Susini, N. Menguy. *Appl. Phys. A*, 98/1, 1 (2010).
122. Römpps Chemie Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, (1981).
123. S. Brühlmann, Cobaltblau. *Werkstoffgeschichte und Werkstofftechnologie*, Hochschule der Künste Bern, Bern, (2003).
124. A. Eibner. *Malmaterialkunde als Grundlage der Maltechnik*. Berlin, (1909).
125. B. Berrie, Y. Strumfels, C. Tolocka. *The Broad Spectrum. Studies in Materials, Techniques and Conservation of Color on Paper*. Archetype publications Ltd, London (2002).
126. H. Kühn, *Die Pigmente in den Gemälden der Schack-Galerie (Gemäldekataloge der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen)*, Bd. II, München, (1969).
127. McCrone, C. Walter. *Microscope* 35, 173, (1987).

128. M. Wilson, M. Wyld, A. Roy. *National Gallery Techn. Bull.*, London, 5, 14, (1981).
129. L. Leighton, A. Reeve, A. Roy, R. White. *National Gallery Techn. Bull.*, London, 11, 42, (1987).
130. F. Zieske. *The Broad Spectrum. Studies in Materials, Techniques and Conservation of Color on Paper.* Archetype publications Ltd, London (2002).
131. T. Frøysaker, M. Liu. *Restauro*, 4, 246, (2007).
132. T. Frøysaker, M. Liu. *Restauro*, 1, 44, (2009).
133. K. Wehlte, *Werkstoffe und Techniken der Malerei.* Verlag Otto Maier, Ravensburg (1967).
134. M. Dörner. *Material und seine Verwendung im Bilde.* F. Enke Verlag, Stuttgart (1985).
135. G. Halpen. *Couleurs et vernis.* Librairie J.-B. Baillièrre et fils, Paris (1895).
136. M.-C. Corbeil, J.-P. Charland, E.A. Moffatt. *Stud. Cons.* 47, 237, (2002).
137. M. Corman. *Artists Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol. 1.* National Gallery of Art, Washington, Oxford University Press, NY, Oxford (1991).
138. S. Zumbuehl, N.C. Scherrer, A. Berger, U. Eggerberger. *Stud. Cons.*, 54, 149, (2009).
139. C.W. Parmelee. *Ceramic glazes,* Chicago, Illinois, Industrial Publications. INC, (1951).
140. W. Noll, R. Holm, L. Born. *Angewandte Chemie*, 87, 639, (1975).
141. E. Denniger. *Keramik und Porzellan. Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken,* Bd. 3. Stuttgart, Phillip Reclam, (1986).
142. S. Frotscher. *dtv-Atlas Keramik und Porzellan,* München, Deutscher Taschenbuch Verlag, (2003).
143. W. E. Matthes. *Keramische Glasuren.* Augsburg, Augustus-Verlag, (1997).

144. P. R. S. Moorey. *Ancient Mesopotamian Materials and Industries. The Archaeological Evidence.* Oxford, The Clarendon Press, (1994).
145. E. Peltenburg. *World Archaeology.* 3, 1, 9, (1971).
146. R. E. M. Hedges. *Early Pyrotechnologie.* Washington, DC: Smithsonian Institution Press, (1982).
147. I.C. Freestone. *Iraq.* 53, 55, (1991)
148. F.R. Matson. *Technologie and Style, Ceramic and Civilisation II.* American Ceramic Society, Ohio (1986).
149. G. Weiß. *Keramik-Lexikon.* Verlag Neue Keramik GmbH, Berlin (2000).
150. J. Henderson. *The Science and Archaeology of materials.* London, N.Y., Routledge (2000).
151. K. Koss, B. Mccarthy, E. Salzman Chase, D. Smith. *Scientific Research on Historic Asian Ceramic: Proceedings of the Fourth Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art.* Archetype Publications with the Freer Gallery of Art, London (2009).
152. N.C. Debevoise. *Am. Ceram. Soc.,* 13, 239, (1934).
153. www.flickr.com/photos/rictor-and-david/151262781/
154. M.S. Walton, M.S. Tite. *Archaeometry,* 52, 4, (2010).
155. J.F. Cui, Y. Lei, Z.B. Jin, B.L. Huang, X. H. Wu. *Archaeometry,* 52, 3, (2010).
156. I. Borgia, B. Brunetti, A. Giulivi, A. Sgamellotti, F. Shokouhi, P. Oliyai, J. Rahighi, M. Laméhi – Rachti, M. Mellini, C. Viti. *Appl. Phys. A.,* 79, 258, (2004).
157. C. Fortina, L.M. Turbanti, F. Grassi. *Archaeometry,* 50, 1, 37, (2008).
158. D. Barilaro, V. Crupi, S. Interdonato, D. Maiolino, V. Venuti, G. Barone, M. F. La Russa, F. Bardelli. *Appl. Phys. A.,* 92, 93, (2008).
159. C. Roldan, J. Coll, J. L. Ferrero, D. Juanes. *X – RAY Spectrom.,* 33, 29, (2004).
160. C. Roldan, J. Coll, J. L. Ferrero. *J. Cult. Heritage,* 7, 135, (2006).

161. B. Minčeva-Šukarova, O. Grupče. V.Tanevska, L. Robeva-Čukovska, S.Mamučevska-Miljković. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, 26, 103, (2007).
162. D. Strazdas. 16-17 a. koklinės krosnys šiauriniame Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės paribyje. Kaunas, Žiemgalos leidykla (2006).
163. J.G. Inanez, R. J. Speakman, J. Buxeda i Garrigós, M. D. Glascock. *Archaeometry*, 51, 4, 546, (2010).
164. Muzeul National do Azulejo Guide, Instituto Portugalio de Museo, Lisabonn (2006).
165. W. Juan, P. L. Leung, L. Jiazhi. *Stud. Conserv.* 52, 188, (2007).
166. R. Wen, A.M. Pollard. Scientific Research on Historic Asian Ceramic: Proceedings of the Fourth Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art. London, Archetype Publications with the Freer Gallery of Art (2009).
167. D. de Waal. *J. Raman Spectrosc.* 35, 647, (2004).
168. http://www.metmuseum.org/toah/ho/08/eac/ho_37.191.1.htm (2006.10.20.)
169. Ph. Colomban, N. Q. Liem, G. Sagon, H. X. Tinh, T. B. Hoanh. *J. Cult. Herit.*, 4, 187, (2003).
170. Ph. Colomban. *Appl. Phys. A.* 79, 167 (2004).
171. Ph. Colomban. Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History. Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2005).
172. H. G. M. Edwards, Ph. Colomban, B. Bowden. *J. Raman Spectrosc.* 35, 656, (2004).
173. J. Adomonis. Keramikos menas, Vilniaus dailės akademijos leidykla, Vilnius (1998).
174. J. Molera, T. Pradel. N. Salvado, M. Vendrell-Saz. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 1120, (2001).
175. J.Perez-Arantequi, A. Larrea, J. Molera, T. Pradel. N. Salvado, M. Vendrell-Saz. *Appl. Phys. A.* 79, 235 (2004).

176. J. Mikėnas. Dailiosios keramikos technologija. Vilnius, Mokslas (1967).
177. A. Lucas. *J. Egypt. Archaeology*, 22, 141, (1936).
178. J. N. Collie. *Trans. Eng. Ceram. Soc.* 15, 160, (1915-16).
179. C.F. Binns. *Trans. Am. Ceram. Soc.* 5, 50, (1903).
180. B. Karasu, S. Turan. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 1447, (2002).
181. R. T. Stull, G. H. Baldwin. *Un. Illinois Bull.* 10, 3, (1911-1912)
182. G. Monari, T. Manfredini. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 17, 1, 167, (1996).
183. T. Mimani, S. Ghosh. *Current Science*, 78, 892, (2000).
184. S. Djambazov, Y. Ivanova, A. Yoleva, N. Nedelchev. *Ceram. Int.*, 24, 281, (1998).
185. C. Pina, H. Arriola, N. Nava. *Hyperfine Interactions.* (2005).
186. A. Forès, M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós. *Green Chemistry*, 2, 93, (2000).
187. M. Llusar, A. Forès. J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós. *J. Europ. Cer. Soc.*, 21, 1121, (2001).
188. DCMA. Classification and Chemical description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Coloured Pigments. Metal Oxides and Ceramics Colours Subcommittee. Dry Colours Manufacturers Ass. Washington DC. (1982).
189. S. Murfitt. *Rezepte für Keramikglasuren.* Verlag Haupt., Bern, Stuttgart, Wien (2003).
190. S. Meseguer, M. A. Tena, C. Gargori, J. A. Badenes, M. Llusar, G. Monrós, *Ceramics International*, 33, 843, (2007).
191. S. Cava, S.M. Tebcherani, S. A. Pianaro, C.A. Paskocimas, E.Longo, J. A. Varela. *Mat. Chem. Phys.* 97, 102, (2006).
192. X. Duan, D. Yang, X. Cheng, X. Vang. *Optical Mat.* 28, 1152, (2006).
193. C. Jing, S.X.Hanbig. *Dyes Pigm.* 59, 4, (2006).

194. A. Katelnikovas, T. Justel, D. Uhlich, J.-E. Jorgensen, S. Šakirzanovas, A. Kareiva. *Chemical Engineering Communications*, 195, 758, (2008).
195. S. Čižauskaite, A. Kareiva, *Cent. Eur. J. Chem.* 6, 456, (2008)
196. S. Tautkus, D. Uždavinienė, I. Pakutinskienė, R. Kazlauskas, E. Zalieckienė. *Pol. J. Environ. Stud.* 16, 789, (2007).
197. B. Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. VCH, Weinheim (1995).
198. U. Stanger, B. Orel, M. Krajnc. *J. Sol-Gel Sc. and Tech.* 26, 771, (2003).
199. P. Fredricks, D. Helary, D. Schryvers, E. Darque-Ceretti. *Appl. Phys. A*, 79, 283, (2004).