

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Jurga Bagdzevičienė

**SENOVINIŲ PIGMENTŲ TAPYBOS KŪRINIUOSE IR
ARCHEOLOGINIO STIKLO RADINIUOSE TYRIMAS IR
APIBŪDINIMAS**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius, 2012

Disertacija rengta 2006–2012 metais Vilniaus universiteto Analizinės ir aplinkos chemijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Stasys Tautkus (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P)

TURINYS

SANTRUMPOS	5
ĮVADAS	6
I. LITERATŪROS APŽVALGA	11
1.1. Molbertinė tapyba	11
1.1.1. Tapybos kūrinio sandara	12
1.1.1.1. Gruntas, jo funkcijos ir cheminė sudėtis	13
1.1.1.2. Dažų sluoksnis ir jo cheminė sudėtis	16
1.1.2. Senoviniai pigmentai, jų klasifikavimas ir cheminė sudėtis	20
1.2. Archeologinio stiklo karolių gamybos ir technologijos trumpa apžvalga	28
1.2.1. Stiklas, jo struktūra ir savybės	31
1.2.2. Spalvotas stiklas	37
1.3. Tapybos ir archeologinio stiklo pigmentų apibūdinimo metodai	39
II. EKSPERIMENTO METODIKA	49
2.1. Reagentai, medžiagos ir tirpalai	49
2.2. Aparatūra ir tyrimo metodai	50
III. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	54
3.1. Tapybos kūrinių technikų ir medžiagų analizinis apibūdinimas	54
3.1.1. Paveikslo <i>Madona su Kūdikiu</i> tapybos medžiagų ir technikos tyrimai	56
3.1.1.1. Mikrocheminė kokybinė analizė	57
3.1.1.2. Atominė absorbcinė spektroskopija	58
3.1.1.3. Optinė mikroskopija	59
3.1.1.4. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija	60
3.1.1.5. Rentgeno spindulių dispersinė analizė	64
3.1.2. Paveikslo <i>Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje</i> tapybos medžiagų ir technikos tyrimai	67
3.1.2.1. Mikrocheminė kokybinė analizė	68
3.1.2.2. Optinė mikroskopija	69

3.1.2.3. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija	72
3.1.2.4. Rentgeno spindulių dispersinė analizė	78
3.1.2.5. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	84
3.1.3. Paveiklo Šv. Marija ir Šv. Antanas su Kūdikiu tapybos medžiagų ir technikos tyrimai	86
3.1.3.1. Mikrocheminė kokybinė analizė	87
3.1.3.2. Optinė mikroskopija	88
3.1.3.3. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija	90
3.1.3.4. Rentgeno spindulių dispersinė analizė	94
3.1.3.5. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	97
3.1.4 Dievo Amono dainininkės sarkofago polichrominės tapybos medžiagų ir technikos tyrimas	100
3.1.4.1. Mikrocheminė kokybinė analizė	100
3.1.4.2. Optinė mikroskopija	101
3.1.4.3. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija	103
3.1.4.4. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	107
3.2. 3.2. Archeologinių stiklo karoliukų cheminės sudėties apibūdinimas	110
3.2.1. Optinė mikroskopija	111
3.2.2. Rentgeno spindulių dispersinė analizė	112
3.2.3. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija	115
3.2.4. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	118
3.2.5. Mikro-Ramano spektroskopija	120
IŠVADOS	122
AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS	124
PADĖKOS	125
LITERATŪROS SĄRAŠAS	126

SANTRUMPOS

LIBS – lazeriu indukuoto pramušimo spektroskopija
PIXE – protonų indukcinė Rentgeno spindulių emisinė analizė
μRS – mikro-Ramano spektroskopija
RBS – protonų ir helio indukcinė Rutherfordo emisinė analizė
ICP-MS – indukuotos plazmos masių spektroskopija
OM – optinė mikroskopija
XRD – Rentgeno spindulių difrakcinė analizė
XRF – Rentgeno spindulių fluorescencinė analizė
SEM – skleidžiamoji elektronų mikroskopija
EDX – Rentgeno spindulių energijos dispersinė analizė
HPLC/MS – efektyvioji skysčių chromatografija/masių spektrometrija
FTIR – Furje transformacinė infraraudonųjų spindulių spektroskopija
ATR-FTIR – visiško vidinio atspindžio Furje transformacinė infraraudonųjų spindulių spektroskopija
μXRD – mikro-Rentgeno spindulių difrakcinė analizė
LAAS – liepsnos atominė absorbcinė spektroskopija
IR – infraraudonasis spektras
MKČM – Nacionalinis M. K. Čiurlionio dailės muziejus
LLBM – Lietuvos liaudies buities muziejus
LDM – Lietuvos dailės muziejus

ĮVADAS

Lietuvos muziejų rinkiniuose gausu unikalių archeologinių radinių, istorinių vertybių ir dailės kūrinių; čia saugomos vertingos senųjų dokumentų kolekcijos, keramikos, tekstilės bei metalo dirbinių rinkiniai. Jie padeda giliau pažinti ir suvokti pasaulio ir mūsų valstybės istoriją, tradicijas ir kultūrą. Kultūros paveldo išlikimas priklauso nuo daugelio veiksnių, svarbiausi – kultūros paveldo reikšmės ir svarbos suvokimas bei pripažinimas, įpareigojantys nuosekliai vykdyti kultūros vertybių tyrimus, konservavimą ir restauravimą. Įvairių sričių specialistų – istorikų, menotyrininkų, chemikų, fizikų, technologų – mokslinių tyrinėjimų dėka atskleidžiamos ir identifikuojamos saugomų objektų kultūrinės vertės: istorinė, meninė, techninė, tapatumo, unikalumo ir kt.; parengiamos tikslingos ir metodiškos kultūros vertybių saugojimo, konservavimo ir restauravimo programos [1–4].

Ilgus amžius kultūros vertybių medžiagų ir technologijų apibūdinimui naudotos tik rašytinių šaltinių žinios, meno vertintojų ir kolekcininkų empirinė patirtis bei meno istorikų išvados. Pirmoji chemijos laboratorija, skirta muziejinių rinkinių tyrimams ir išsaugojimui, buvo įkurta 1888 m. Karališkajame Berlyno muziejuje, jos steigimo iniciatorius ir pirmasis vadovas buvo Friedrich Rathgen (1864–1942). XX a. 3–4 dešimtmetyje panašios laboratorijos buvo įkurtos Britų muziejuje, Nacionalinėje galerijoje Londone, Havardo dailės muziejuje [2, 4]. Lietuvoje dailės kūrinių moksliniai tyrimai pradėti 1969 m. Lietuvos dailės muziejuje. Vėliau, 1978 m., įkūrus Prano Gudyno restauravimo centrą, imta sistemingai taikyti kultūros vertybių fizikinius ir cheminius tyrimus, jie vystomi ir plėtojami iki šiol.

Kultūros vertybių technologiniai tyrimai – jų sandaros apibūdinimas, panaudotų medžiagų identifikavimas, vykstančių savitų senėjimo procesų charakterizavimas – leidžia sukurti duomenų bazines, kurios sėkmingai tarnauja kūrinių datavimui, jų kilmės, dailės mokyklos ir autorystės nustatymui, padeda atskleisti falsifikatus ir klastotes. Kita vertus, tyrimų duomenys suteikia galimybę įvertinti objektų būklę, apibrėžti motyvus būtinam objektų priežiūros

lygiui, nustatyti konservavimo ar restauravimo tikslą ir paskirti bei pritaikyti naujas procedūras ir medžiagas, skirtas individualioms ir specifinėms problemoms spręsti.

Dabar kultūros vertybių medžiagų ir struktūros tyrimams gali būti taikoma per 100 skirtingų analizinių metodų, o pastarąjį dešimtmetį ypač akcentuojamos ir vystomos neardančios, objektų autentiškumą tausojančios technikos, tokios, kaip lazeriu indukuoto pramušimo spektroskopija (LIBS), protonų indukcinė Rentgeno spindulių emisinė analizė (PIXE), mikro-Raman spektroskopija (μ RS), protonų ir helio indukcinė Rutherfordo emisinė analizė (RBS), indukuotos plazmos masių spektroskopija (ICP-MS) [5–12]. Tačiau vis dar tebenaudojami tradiciniai ir ekonomiškai analizės būdai, tokie, kaip mikrocheminė kokybinė analizė ir optinė mikroskopija (OM), sėkmingai ir vis plačiau taikomi informatyvūs instrumentiniai tyrimų metodai: Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD), Rentgeno spindulių fluorescencinė analizė (XRF), skleidžiamoji elektronų mikroskopija sujungta su Rentgeno spindulių energijos dispersine analize (SEM/EDX), efektyvioji skysčių chromatografija/masių spektrometrija (HPLC/MS) ir Furje transformacinė infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) [13–18].

Kiekviena dailininko ar amatininko sukurta kultūros vertybė turi daugybę individualių ir išskirtinių ypatybių, tai – visada originalus ir savitas objektas, todėl nėra vienintelio ir universalaus analizės metodo jam ištirti, išsamiai charakterizuoti technologiją ir apibūdinti medžiagas. Ne visada, net naudojant modernius šiuolaikinius fizikinės analizės metodus, pavyksta identifikuoti daugiakomponenčių senų apirusių medžiagų struktūrą [19, 20]. Akivaizdu, kad tik derinant įvairius tyrimų metodus senųjų meistrų technologijų tyrinėjimai, ekspertizė ir atribucija, objektų konservavimas ir restauravimas gali būti sėkmingi ir rezultatyvūs.

Vieni iš sudėtingiausių ir daugybę kilmės bei autorystės klausimų keliantys kultūros paveldo objektai yra senosios tapybos kūriniai. Struktūros ir medžiaginiu požiūriu, paveikslai yra labai sudėtingos daugiakomponentės sistemos, sudarytos iš pagrindo, grunto, piešinio, kelių dažų sluoksnių,

lesiruočių, dengiamojo lako. Objektivių duomenų atribucijai galima gauti tik detalai ištyrus visus paveikslų komponentus. Ypač svarbūs duomenys gaunami iš dažų sluoksnio tyrimų. Jį sudaro dengiamųjų ir lesiruojamųjų savybių turintys dažai, sudaryti iš pigmentų ir rišamųjų medžiagų. Analizuojant pigmentų cheminę sudėtį ir jų destruktinius pokyčius, identifikuojami ne tik pavieniai pigmentai, bet ir paveikslų individualumą išryškinanti spalvų paletė; ji leidžia priskirti kūrinį vienam ar kitam autoriui pagal tik jam būdingas ir mėgstamas tapybines medžiagas, pigmentus ar jų mišinius bei tapybos technikas. Detalus tyrimų rezultatų nagrinėjimas padeda atskleisti pigmentų gamybos ypatumus, nustatyti jų degradacijos priežastis; šie duomenys svariai papildo informacijos visumą ir, nors netiesiogiai, bet patikimai nusako kūrinio autentiškumą [21–26].

Neretai senieji paveikslai ir polichromuotos skulptūros būna užtapyti, „pagražinti“ ankstesnių taisymų ir restauravimų metu. Analizuojant restauravimo medžiagas, ypač pigmentus, galima nustatyti, kada tai buvo padaryta. Pavyzdžiui, jeigu užtapytuose identifikuojami cinko baltojo ZnO, chromo geltonojo PbCrO₄ ar kadmio pigmentai, tampa akivaizdu, kad restauracinių dažų sluoksnis nėra senesnis nei XIX a. – šie pigmentai buvo atrasti ir pradėti gaminti būtent tuo metu.

Taigi pigmentų tyrimai yra privaloma ir neatsiejama kultūros vertybių išsamios ekspertizės dalis.

Atliekant kūrinių ekspertizę būtinos jau sukauptų technologinių duomenų bazės: tyrimų rezultatai privalo būti palyginti su duomenų bazės informacija, kurios svarbiausią dalį sudaro žinomų autorių kūrinių technologiniai duomenys. Lietuvoje, skirtingai nei kitose Europos šalyse, kultūros vertybių technologinių duomenų bazė pradėta kaupti vos prieš kelis dešimtmečius; joje – tapybos kūrinių apibendrinti tyrimų rezultatai, atlikti, deja, tik mikrocheminės kokybinės analizės metodu bei taikant stratigrafinę analizę. Norint patikimai charakterizuoti kūrinių sudedamąsias dalis bei svariai papildyti ir išplėsti duomenų bazę, būtina taikyti instrumentinius tyrimo metodus.

Šio disertacinio darbo naujumas ir aktualumas yra tas, kad derinant OM, FTIR, SEM/EDX, XRD, μ XRD, μ RS tyrimo metodus pirmą kartą buvo kompleksiskai ištirti Lietuvos istorijai ir kultūrai svarbūs tapybos kūriniai ir archeologiniai stiklo radiniai. Derinant instrumentinius tyrimo metodus maksimaliai išvengiama atsitiktinių, o kai kuriais atvejais ir sisteminių klaidų, atsirandančių muziejų laboratorijose atliekant tradicinę mikrocheminę analizę. Gauti visapusiškai tikslūs ir patikimi duomenys leido analizuoti ir palyginti senųjų meistrų technikas, išnagrinėti archeologinių stiklo karoliukų gamybos ypatumus, pritaikyti originalią ir optimalią konservavimo metodiką Senovės Egipto sarkofagui – labai retam restauravimo objektui Lietuvoje. Kultūros vertybių kompleksiniai tyrimai bei rezultatų interpretavimo modelis įdiegti į kasdienę P. Gudyno restauravimo centro praktiką. Technologinių duomenų bazė, nuolat papildoma instrumentinių tyrimų rezultatais, suteiks galimybę Lietuvos specialistams pilnaverčiai bendradarbiauti su kitų Europos šalių moksliniais tyrimo centrais, jau turinčiais išsamias duomenų bazines, vykdyti kultūros vertybių tyrinėjimo, įvairiapusiško palyginimo ir apsaugos programas, dalintis patirtimi ir žiniomis.

Darbo tikslas. Šios daktaro disertacijos apibendrintų mokslinių tyrimų tikslas – įvertinti įvairių tyrimo metodų galimybes ir rezultatyvumą analizuojant ir apibūdinant tapybos bei archeologinio stiklo pigmentų elementinę ir fazinę sudėtį; tyrimų rezultatus panaudoti didelę istorinę ir meninę vertę turinčių kultūros vertybių technikoms apibūdinti.

Šiam tikslui pasiekti suformuluoti šie uždaviniai:

- 1) visapusiškai charakterizuoti pasirinktų istorinę ir meninę vertę turinčių objektų medžiagas ir jų destrukcijos procesus;
- 2) taikant OM apibūdinti tapybos bei archeologinio stiklo mėginių struktūrą;
- 3) ištirti FTIR metodo galimybes apibūdinant senovinius pigmentus;
- 4) ištirti SEM/EDX metodo galimybes nustatant pigmentų elementinę sudėtį;
- 5) įvertinti XRD ir μ XRD metodo privalumus bei trūkumus identifikuojant tiriamųjų objektų pigmentus;
- 6) μ RS metodu identifikuoti archeologinio stiklo pigmentus.

Ginamieji disertacijos teiginiai

Darbo rezultatai leidžia ginti šiuos svarbiausius teiginius:

- 1) kompleksinis instrumentinių tyrimo metodų derinimas leidžia gauti visapusiškai tikslius ir patikimus duomenis apie tapybos kūrinių ir archeologinio stiklo sandarą bei panaudotas medžiagas;
- 2) OM – pirmasis etapas, atrenkant mėginius instrumentinei analizei. Mėginių skerspjūvių optinės nuotraukos matomoje šviesoje ir naudojant UV spinduliuotę suteikia informacijos apie tapybos sluoksnių eiliškumą, pigmentų dalelių dydį, spalvą ir pasiskirstymą; jose išryškėja užtapymai;
- 3) SEM/EDX analizė yra greitas ir patikimas metodas pigmentų ir archeologinio stiklo pagrindinei elementinei sudėčiai nustatyti. SEM suteikia galimybę ištirti archeologinio stiklo morfologinius ypatumus;
- 4) FTIR analizė leidžia greitai ir patikimai identifikuoti tapybos grunto ir dažų pigmentų cheminę sudėtį, nustatyti pigmentų mišinius, kai kuriais atvejais – ir rišamąsias medžiagas;
- 5) daugiafazės medžiagos – tapybos dažai ir archeologinis stiklas – gali būti sėkmingai identifikuojamos XRD, μ XRD ir μ RS metodais.

I. LITERATŪROS APŽVALGA

Šios dalies pradžiai pritinka citata iš 1964 m. Venecijoje priimtos *Tarptautinės paminklų ir kompleksų konservavimo ir restauravimo chartijos*: „...šiandien patyręs restauratorius pagarbiai elgiasi su meno kūrinium, sprendimus grindžia moksliniais tyrimais ir restauravimo teorijos principais, visada pasverdamas, kiek jo veiksmai padės, o gal pakenks restauruojamai vertybei. Šiuolaikinis restauratorius privalo būti ir gamtamokslininkas, ir menininkas, ir istorikas, vengiantis kraštutinumų ir rizikos: restauravimas baigiasi ten, kur prasideda hipotezės“ [2]. Esu įsitikinusi, jog šiuolaikinis restauravimo technologas chemikas negali deramai interpretuoti tyrimų rezultatų ir apibūdinti meno kūrinio sandarą neišmanydamas dailės istorijos ir kultūros vertybių technologijų.

1.1. Molbertinė tapyba

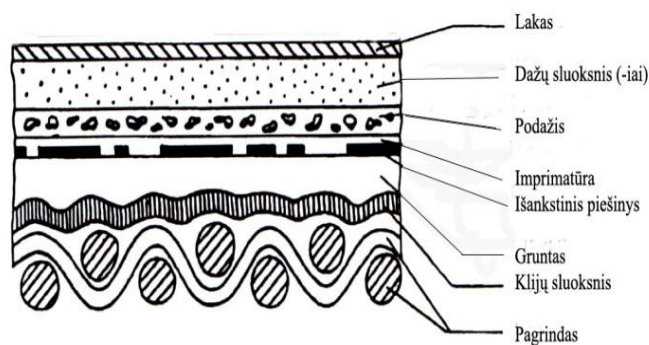
Molbertinės tapybos kūriniai – tai nedidelių matmenų paveikslai, tapomi ant molberto, kartais ant jo ir eksponuojami. Dažniau molbertine tapyba vadinami bet kurie nešiojamo formato paveikslai, tuo pabrėžiant jų skirtingumą nuo sienų tapybos kūrinių [27, 28].

Molbertinės tapybos pradžia slypi tūkstantmečių glūdumoje. Ankstyviausių paveikslų nėra išlikę, nors Plinijus Vyresnysis (23–79 m.) mini Apolodorą (*Apollodōros*, 430–400 pr. Kr.), kaip pirmąjį dailininką, kūrusį paveikslus ant medinių plokščių [29]. Mūsų dienas pasiekę seniausi tapybos kūriniai – Fajumo portretai. Tai I–IV a. Egipto mirusiųjų portretai, tapyti ant medinių lentelių enkaustikos arba temperos technika [3, 28, 30]. Ant storų tuopos medžio plokščių tapyti altoriniai paveikslai bei kryžiai išlikę iš XIII a.; juos sukūrė žymūs italų tapytojai Giotto di Bondone (1266/7–1337) ir Duccio di Buoninsegna (1255 ar 1260–1318 ar 1319). Ant medinių lentų Italijos dailininkai tapė iki maždaug 1500 m., Vokietijos – iki 1550 m., Nyderlandų – iki 1570 m. Vėliau pamėgtas drobinių tapybos pagrindas [31]. Jis pradėjo

sparčiai plisti apie XVI a., pirmiausiai Italijoje, vėliau ir kitose Europos šalyse; tam buvo bent dvi priežastys: ant pigiau kainavusios drobės tapytus paveikslus lengviau transportuoti, be to, išgalint aliejinės tapybos technikai, buvo pastebėta, kad drobės faktūra kūriniai suteikia gyvesnio vaizdo įspūdį. Tuo metu tapyba ant vario, geležies, alavo ar sidabro skardos buvo ypač reta, tačiau Šprangerio (*Bartholomeus Spranger*, 1546–1611) ant vario plokštės 1570 m. nutapytą *Paskutinį teismą* galima laikyti ne tik vienu iš seniausių ant metalo sukurtu paveikslu, bet ir neginčijamu faktu, kad XVI a. antroje pusėje dailininkai pradėjo naudoti ir metalinį tapybos pagrindą [29].

1.1.1. Tapybos kūrinio sandara

Klasikinį tapybos kūrinį sudaro šie pagrindiniai sluoksniai: pagrindas, gruntas, dažų ir apsauginis sluoksniai. Remdamiesi senaisiais traktatais, fundamentaliais veikalais bei ilgamečių cheminių ir fizikinių tyrinėjimų duomenimis galime detalizuoti senųjų paveikslų sandarą (1 pav.) [3, 27, 29, 30–33].



1 pav. Molbertinės tapybos sandaros schema

Tapybos pagrindas – medinės lentos, audinys, metalo lakštai ir kt., atitinkamai paruošiamas ir padengiamas kliais. Klijų sluoksnis laiduoja

pagrindo ir grunto sankabą; jei tapoma ant drobės, klijai neleidžia grunto rišikliui įsigerti į audinį. Senųjų paveikslų pagrindas būdavo gruntuojamas klijiniu, aliejiniu ar emulsiniu gruntu glaistant plonais sluoksniais ir palaukiant kol kiekvienas išdžius. Iki reikiamo storio užaugintas gruntas šlifuojamas arba, pagal dailininko sumanymą, pašiaušiamas – jam suteikiama faktūra. Ant grunto vienu ar dviem sluoksniais tepama imprimatūra – džiūstančiojo aliejaus arba klijų ir pigmentų mišinys, kartais – tik plonas gamtinės dervos sluoksnelis, kuris sumažina grunto paviršiaus poringumą. Sekantis sluoksnis – tempera ar aliejumi nutapytas podažis. Jį naudodavo ne kiekvienas dailininkas, todėl šio sluoksnio aptikimas tampa svarbiu požymiu atributuojant kūrinius.

Svarbiausias, suteikiantis kūriniui meninę vertę, yra tapybos sluoksnis, dažniausia sudarytas iš kelių dažų sluoksnių – įvairių pigmentų ir rišamųjų medžiagų mišinių. Aliejinė technika tebėra populiariausia nuo XV a.; kitos technikos teikia tik ribotas kūrybos galimybes. Gerai išdžiuvęs tapybos sluoksnis dažnai būdavo padengiamas laku iš kurios nors gamtinės dervos – mastikos, damaros, kanifolijos, kopalų ir kt., arba jų mišiniais.

Kaip liudija tapybos technologijų istorija, skirtingų šalių ir epochų dailininkai naudojo skirtingas medžiagas, nevienodai jas paruošdavo, paveikslui kurti naudojo individualius būdus ir metodus.

1.1.1.1. Gruntas, jo funkcijos ir cheminė sudėtis

Gruntas yra svarbi techninė ir meninė paveikslo dalis. Juo išlyginami pagrindo nelygumai ir defektai, jis sujungia pagrindą ir dažų sluoksnius, taigi lemia paveikslo stabilumą. Grunto paviršiaus savybės atsispindi kūrinio faktūroje, kolorite ir meniniame išraiškingume; jo kokybė priklauso nuo panaudotų medžiagų, gruntavimo būdo ir technikos. Gruntas gali būti trapus arba elastingas, baltas arba spalvotas, poringas arba ne.

Keičiantis meniniams stiliams kito ir grunto sandara. Viduramžiais tapybai ant medinių lentų naudotas tik baltas daugiasluoksnis gruntas, būtinai

storesnis nei dažų sluoksnis; jis turėjo dar ir šviesos reflektoriaus funkciją. Nuo XVI a. vidurio, plačiai pradėjus naudoti drobę, išsigalėjo spalvoti vieno sluoksnio ir dvisluoksniai gruntai, dažnai rudų ir raudonų atspalvių, juos tikslingai pasirenkant galutiniam tapybos koloritui išgauti. Laikui bėgant dailininkai naudojo vis plonesnį grunto sluoksnį: kai kurie XVII a. meistrai, pvz., Riberos (*Jusepe de Ribera*, 1591–1652) rato dailininkai, gruntu užpildydavo tik drobės nelygumus. Tačiau netrukus buvo pastebėta, kad ant labai plonu grunto sluoksniu glaistytos drobės sukurti paveikslai yra netvarūs.

Tapybos gruntui naudotos medžiagos. Dažniausiai grunto medžiagų pasirinkimą lemdavo vietiniai gamtiniai išteklių. Senieji traktatai ir sukaupiti cheminių tyrimų rezultatai rodo, kad Italijos dailininkai gruntui gaminti dažniausiai naudodavo gipsą $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o šiauriau Alpių gyvenę ir kūrę dailininkai – kreidą CaCO_3 . Baltas kreidinis arba gipsinis gruntas kelis šimtmečius buvo būdingas visoms senosioms Pietų ir Šiaurės Europos meno mokykloms [34].

Ilgainiui grunto cheminė sudėtis ėmė kisti ir tapo įvairesnė. Nuo XVI a. vidurio didesnėje Europos dalyje dailininkai įmaišydavo į gruntavimui skirtą baltą masę įvairių spalvų pigmentų – natūralios ochros, degto ar nedegto molio, cinoberio, suriko, anglies ir kt. Dvisluoksnio grunto abu sluoksniai galėjo būti skirtingų spalvų. XVII a. olandų ir flamandų meistrai naudojo klijinį kreidinį gruntą su įvairių rūšių ochra arba baltą aliejinį gruntą su švino baltuoju pigmentu.

Grunto cheminė sudėtis labiausiai pasikeitė XIX a., kuomet dėl išaugusios meno kūrinų paklausos buvo įdiegtos esminės technologinės naujovės ir buvo pradėta gaminti fabrikinį aliejinį gruntą; į jį pridėdavo sikatyvų, pvz., cinko baltojo pigmento, plastifikatorių ir kitokių medžiagų, greitinančių technologinius procesus. Fabrikinis gruntas cheminėmis savybėmis ir kokybe labai skyrėsi nuo dailininko rankiniu būdu paruošto grunto [3, 31].

Pagal panaudotą rišiklį gruntas gali būti klijinis, emulsinis ir aliejinis. Naudojami gliutininiai klijai, pvz., odos, kaulų, žuvų ir kt.; kazeinas; augaliniai

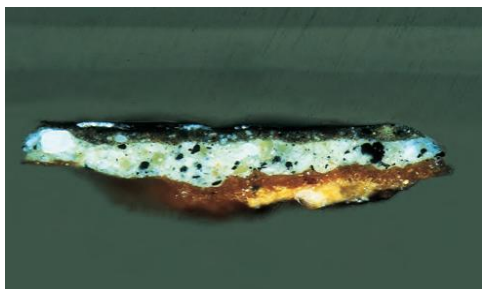
džiūstantieji aliejai, dažniausiai linų, aguonų ir riešutų; gamtinės dervos, pvz., mastika, kanifolija, kopalai, gintaras; natūralūs bičių vaškas; įvairūs lipai ir kt. Net miltų kleisteris yra aprašytas kaip grunto rišiklis. Įvairiu santykiu maišant minėtas medžiagas galima gauti labai didelę gruntų įvairovę.

Senieji meistrai medines lentas ir drobę gruntuodavo nevienodu gruntu. Tai patvirtina 42 metus trukęs vieno iš žymiausių XVII a. Nyderlandų tapytojo Rembranto (*Rembrandt Harmenszoon van Rijn*, 1606–1669) nuoseklus paveikslų tyrinėjimas (*Rembrandt Research Project*, 1962–2004). Mokliškai pagrįsti objektyvūs rezultatai buvo gauti derinant įvairius analizės metodus: OM matomoje šviesoje ir naudojant UV spinduliuotę, SEM/EDX, XRF, atominę emisinę spektrinę analizę, XRD ir μ XRD. Nustatyta, kad nuo 1624 m. Rembrantas tapė paveikslus ant medinio pagrindo, drobę pradėjo naudoti tik 1631 m. Apibendrinti moksliniai tyrimai leido chronologiškai sugrupuoti dailininko naudotas grunto rūšis. Tyrėjai nustatė, kad tapydamas peizažus ir portretus Rembrantas padengdavo medinį pagrindą dviem sluoksniais: baltu kreidiniu gruntu ir gelsva imprimatūra, kurios sudėtyje – švino baltasis pigmentas ir umbra. Ant drobės tapytų paveikslų grunto sudėties įvairovė didesnė, tačiau ryšio tarp grunto spalvos, cheminės sudėties ir tapybos žanro nenustatyta.

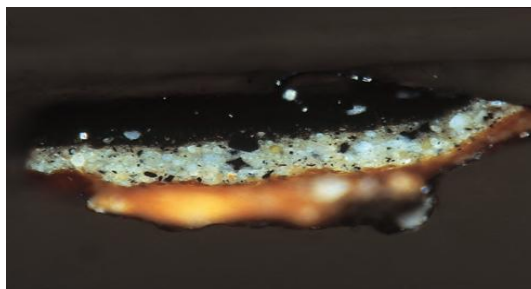
Iš 153 ant drobės tapytų paveikslų, priskiriamų Rembrantui, net 77 drobės buvo gruntuotos skirtingos cheminės sudėties raudonai pilkos spalvos dvisluoksniu gruntu. Iš jų 45 gruntuotos mase su dideliu kiekiu kvarco; toks gruntas buvo sąlyginai pavadintas „kvarciniu gruntu“. Tačiau kai kurių paveikslų grunte dominavo švino baltasis, aptikta kreidos ir šiek tiek umbros; kiti buvo gruntuoti kreidos ir umbros mišiniu – tai buvo didelė staigmena tyrėjams: tokių rūšių gruntas būdingas Rembranto dirbtuvėms po 1650 m.

Tyrimų projekto metu nustatyta, kad tuo pačiu dvisluoksniu pilkos ar raudonai pilkos spalvos gruntu dailininkas gruntavo ne vieną paveikslą. Beveik identiškos sudėties gruntą galima pamatyti tapybos mėginių skerspjuvių nuotraukose, pateiktose 2 ir 3 paveiksluose. Daug didesni skirtumai aptikti dažų sluoksniuose, kai buvo palyginti įvairių pigmentų kiekių santykiai,

pigmentų dalelių dydžiai, jų pasiskirstymas mišiniuose bei įvertinti nedideliais kiekiais dažuose esantys pigmentai [35].



2 pav. Vyro portreto tapybos
Mėginio skerspjūvis
(IIC 68, Br167) [35]



3 pav. Moters portreto tapybos
mėginio skerspjūvis
(IIC 69, Br331) [35]

Rembranto kūrinių technologijos tyrinėjimai bei jam priskiriamų darbų autorystės patvirtinimo darbai nenutrūkstamai vykdomi iki šių dienų – tai liudija 2011 m. tarptautinėje ICCOM konferencijoje pristatytas pranešimas [36].

1.1.1.2. Dažų sluoksnis ir jo cheminė sudėtis

Leonardas da Vinčis (*Leonardo da Vinci*, 1452–1519) traktate apie tapybą *Trattato della pittura* rašė: „Tapybą sudaro dvi pagrindinės dalys. Pirmoji – linija, apibrėžianti kūnų kontūrus; antroji – spalva, tuos kontūrus užpildanti“ [27].

Dažų sluoksnio – pačios svarbiausios paveikslo dalies – analizės duomenys parodo autoriaus individualius pomėgius tapyti tam tikrais pigmentais ir jų mišiniais, kloti vieną dažų sluoksnį ant kito ir taip pasiekti tik jam būdingus tapybos efektus [37].

Dažai – tai pigmentų ir rišamosios medžiagos suspensija. Tapybos dažai pagal dengiamąsias savybes yra dengiamieji, t. y. neskaidrūs, ir skaidrūs – lesiruojamieji. Senieji meistrai puikiai žinojo, kaip svarbu ruošiant dažus tinkamai pasirinkti rišamąją medžiagą, kuri užpildo tarpus tarp pigmentų

dalelių, sujungia jas ir pritvirtina dažus prie grunto. Rišamoji medžiaga lemia dažų savybes bei jų panaudojimo galimybes.

Pagal panaudotą rišamąją medžiagą dažai gali būti klijiniai, emulsiniai ir aliejiniai. Kaip ir grunto gamybai, čia gali būti naudojami gliutininiai klijai ir kazeinas, augaliniai džiūstantieji aliejai, gamtinės dervos, įvairūs lipai. Pagal rišamąją medžiagą ar jų mišinius vadinama ir tapybos technika – kljinė, temperinė, aliejinė tapyba. Iš senųjų traktatų žinome, kad antikos laikais būdavo tapoma ir enkaustikos technika, naudojant specialiai paruoštą bičių vašką. Deja, tai jau ankstyvaisiais viduramžiais pamiršti receptai [39].

Pigmentai dažams suteikia spalvą. Senųjų dailės kūrinių dažų sluoksniuose vyrauja natūralūs iš įvairių spalvotų mineralų ir uolienu pagaminti pigmentai (pav. 4).



4 pav. Svarbiausi mineralai, iš kurių būdavo gaminami senoviniai pigmentai: 1–4 įvairių spalvų molis, 5 – lazuritas, 6 – azuritas, 7 – cinoberis, 8 – malachitas, 9 – auripigmentas [30]

Be to, nuo seniausių laikų naudoti dirbtiniu būdu pagaminti neorganiniai pigmentai bei natūralūs dažikliai. Tik XVIII a. meno reikmenų rinkoje atsirado sintetiniai neorganiniai, XIX a. – sintetiniai organiniai pigmentai.

Identifikuoti Rembranto kūrinių pigmentai puikai atspindi senųjų meistrų paletę. Baltos spalvos dažuose nustatytas švino baltasis, kai kuriuose darbuose – jis maišytas su kreida; geltonuose – geltonoji ochra, švino alavo geltonasis; raudonuose – raudonoji ochra, cinoberis, įvairios cheminės sudėties raudoni dažikliai; mėlynuose – smalta ir azuritas; rudoms ir juodoms spalvoms bei

atspalviams išgauti naudotos įvairios rusvų ir rudų spalvų ochros, kaulų juodasis ir anglis [36, 37].

Pigmentų gamyba – mineralų smulkinimas ir atskyrimas nuo priemaišų – buvo labai atsakingas ir svarbiausias dažų ruošimo procesas, lėmęs spalvų kokybę. Daugumos chromatinių pigmentų spalvos grožis atsiskleidžia tik tuomet, kai trinant mineralus pasiekiamas tam tikras dispersiškumo laipsnis, pvz., raudono pigmento cinoberio HgS spalva yra pati gražiausia, kai jo kristalų dydis yra apie $0,5 \mu\text{m}$; tačiau mėlynų pigmentų azurito $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ir smaltos $\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3$ dalelės privalo būti didesnės: jei jos nesiekia $1,5\text{--}2 \mu\text{m}$, pigmentai praranda spalvos intensyvumą ir tampa blyškūs [32, 33, 40–42]. Be to, pigmento tikroji spalva išgaunama tik tuomet, kai jis išgrynintas, kai nuo jo atskirtos įvairios cheminės sudėties daugiakomponentės priemaišos, natūraliai esančios mineralų ir uolienu sudėtyje. Dažniausiai tai ilgas ir labai sudėtingas procesas. Visų laikų brangiausias karališkos mėlynos spalvos pigmentas lazuritas, kitaip – natūralus ultramarinas $(\text{Na}, \text{Ca})_8[(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2 (\text{AlSiO}_4)_6]$, būdavo išgaunamas iš natrio ir kalcio aliumosilikato mineralo lazurito. Pigmento gamyba apimdavo apie 50 procesų, kadangi net ir aukščiausios kokybės lazurito sudėtyje yra tik 25–40 % mėlynos spalvos pigmentui tinkamo mineralo, kitą dalį sudaro nemaži kiekiai piritu, kalcitu, kiek mažiau kvarco, žėručio ir kt. Lazurito pigmento išeiga – apie 10 %. Todėl nenuostabu, kad geros kokybės lazurito pigmentas, jei gaminamas rankiniu būdu, tebekainuoja tiek pat, kiek ir auksas [27].

Galiausiai, nuo pigmento paruošimo, taigi ir jo imlumo rišikliui, priklausė dažų kokybė: tik tam tikros konsistencijos pigmentų ir rišiklio suspensija tinka tapyti teptuku.

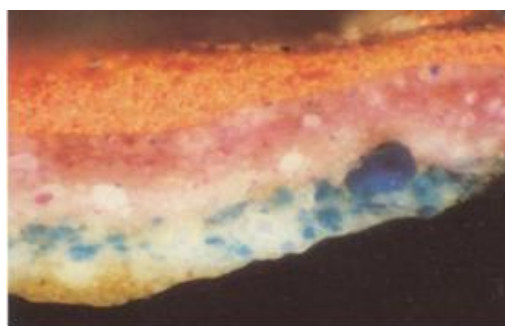
Ne mažiau svarbu dailininkui buvo išmanyti, kaip ir kokius pigmentus tarpusavyje galima maišyti, kad gautų reikiamą atspalvį ar pustonį [43, 44]. Senieji meistras žinojo, kad vario žaliasis $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ juoduoja mišiniuose su sulfidų turinčiais pigmentais, pvz., cinoberiu HgS , auripigmentu As_2S_3 , lazuritu; taigi tokių mišinių nenaudojo, o žalių dažų sluoksnius su vario pigmentais izoliuodavo lako sluoksniu [45].

Nuo seniausių laikų iki XIX a. vidurio švino baltasis $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ buvo vienintelis baltas pigmentas molbertinėje tapyboje. Šis pigmentas aptinkamas beveik visuose dažų mišiniuose, kuriais dailininkas siekė sukurti šviesesnius tapybos atspalvius. Pigmentui sąveikaujant su sieros vandeniliu susidaro tamsus, rudas ar juodos spalvos švino sulfidas PbS . Taigi teoriškai, švino baltasis turėtų būti nenaudotinas su sulfidų turinčiais pigmentais ir sieros turinčiais rišikliais. Tačiau Pb^{2+} ir S^{2-} sąveika beveik nevyksta aliejiniuose dažuose, todėl senuose aliejine technika tapytuose paveiksluose, skulptūrų polichromijoje švino baltojo mišiniai su cinoberiu ir lazuritu beveik visais atvejais išliko nepakitę. Tačiau baltyminiai klijai, panaudoti kaip dažų rišamoji medžiaga, lemdavo švino baltojo pigmento patamsėjimą [31, 46].

Turėdami nedidelę dažų paletę, bet mokėdami derinti medžiagas senieji meistrai sukūrė nuostabius šedevrus. Kaip pavyzdys – Ticiano (*Tiziano Vecellio*, 1480 ar 1485–1576) paveikslo *Bachas ir Ariadnė* (1523–1524) fragmento ir raudonų dažų skerspjūvio nuotraukos (5 ir 6 pav.); mėginio nuotraukoje matyti, kaip buvo išgauta ypatingai švytinti raudona spalva – ant mėlynų dažų sluoksnio klojant du skirtingų raudonų atspalvių dengiamųjų ir lesiruojamųjų dažų sluoksnius [41].



5 pav. Ticianas. *Bachas ir Ariadnė*. Fragmentas. Nacionalinė galerija, Londonas, Inv. Nr. 35 [41]



6 pav. Raudonų dažų (Ariadnės šalis) mėginio skerspjūvio nuotrauka atspindėtoje šviesoje, didinimas 893 kartai [41]

1.1.2. Senoviniai pigmentai, jų klasifikavimas ir cheminė sudėtis

Pigmentai (lot. *pigmentum* – dažai) – tai smulkiadisversės kietos medžiagos, pasižyminčios tam tikromis savybėmis: spalva, dengiamąja geba, imlumu riškliui, atsparumu šviesai ir kt. Pigmentų fizikines savybes lemia jų cheminė sudėtis, kristalinė struktūra, taip pat dalelių dydis ir forma bei kiti paviršiaus morfologijos ypatumai [27, 31, 47, 48].

Pigmentai klasifikuojami pagal įvairius požymius. Pagal gavimo būdą pigmentai yra natūralūs, dirbtiniai ir sintetiniai; pagal kilmę – neorganiniai ir organiniai; pagal spalvą – achromatiniai, kuriems priskiriami balti, juodi ir visų pilkų tonų pigmentai, ir chromatiniai – spalvoti. Pigmentai klasifikuojami ir pagal chromoforus – atomus ar jų grupes, kurie nulemia pigmento spalvą. Organinių pigmentų chromoforai – nesočiosios atomų grupės; neorganiniams pigmentams spalvą suteikia paprastai vienas chromoforas, dažniausiai kintamo valentingumo metalo jonas. Pavyzdžiui, kobalto pigmentų chromoforas yra Co^{2+} , ochrų – geležis Fe^{2+} ir Fe^{3+} , azurito ir malachito – varis Cu^{2+} .

Kai kurie gamtiniai baltos spalvos, bet blogų dažomųjų savybių junginiai, pvz., kreida, talkas, dolomitas, gipsas, kaolinas, asbestas, blanfiksas, baritas ir kt., naudojami kaip užpildai siekiant sumažinti dažų kainą, arba kaip substratai organiniams pigmentams.

Svarbiausių senovinių pigmentų pavadinimai, cheminė sudėtis, savybės, gavimo būdas, taikymo sritys bei naudojimo chronologinės ribos (pigmento naudojimo galutinė riba nenurodoma, jeigu pigmentas naudojamas iki šiol) pateiktos 1 lentelėje, kuri sudaryta remiantis literatūros šaltiniais [30–34, 38–66].

Meno kūrinių atribucijai svarbiausi yra tie pigmentai, kurių pasirodymo laikas dailės reikmenų rinkoje yra žinomas ir nustatyta jų naudojimo chronologija. Pavyzdžiui, švino alavo geltonasis pigmentas $\text{PbSn}_{x-1}\text{Si}_x\text{O}_3$ buvo naudojamas nuo antikos laikų iki maždaug 1750 m., vėliau jį pakeitė panašios spalvos Neapolio geltonasis PbSbO_3 ; mėlynas smaltos pigmentas $\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3$ tapybos kūriniuose atsirado apie 1500 m., jis ypač dažnai aptinkamas

XVII a. Šiaurės Europos tapytojų darbuose, rečiau naudotas XVIII a., o XIX a. visiškai išnyko iš dailininkų palečių. Nuo XVIII a. sintetiniai pigmentai pradėti gaminti pramoniniu būdu, daugelį iš jų dailininkai naudoja iki šiol. Čia būtina pažymėti, kad pastaraisiais dešimtmečiais kai kurios dailininkams dažus tiekiančios firmos pagal senąsias receptūras gamina senovinius dirbtinius ir natūralius pigmentus [67–70].

Šiuolaikiniais labai jautriais analizės metodais ištyrus pigmentų cheminę sudėtį, struktūrą, būdingas priemaišas ir kt., galima nustatyti naudotų žaliavų kilmę, unikalias gamybos technologijas, būdingas tam tikram laikmečiui ir konkrečiai geografiniai vietai, taigi pakankamai tiksliai atributuoti dailės kūrinius.

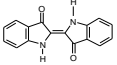
1 lentelė. Svarbiausi senoviniai pigmentai

Pigmento pavadinimas, cheminė sudėtis	Kilmė	Naudojimo chronologinės ribos	Panaudojimo sritys	Spalvos pokytis/cheminis pokytis	Spalvos ir pokyčių pavyzdžiai
Baltieji Kreida CaCO_3	natūralus	paleolitas	Sienų, molbertinė tapyba, polichromija; gruntams ruošti, glazūrų gamyboje, kaip substratas organiniams pigmentams	Visos kreidos rūšys atsparios šviesai ir spalvos pokyčiai nestebimi. Tačiau pramoninėje ar urbanistinėje rūgščioje aplinkoje (SO_3 , NO_2) stebimas kreidos virsmas į CaSO_4 ar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Sienų tapybos, pastatų iš marmuro paviršiaus sluoksniavimasis, trupėjimas. Tapybos kūriniams, kurių gruntas kreidinis, įtakos nedaro, nes kreida apsaugota rišamosios medžiagos, dažų ir lako sluoksnių
Gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	natūralus	paleolitas	Gruntams ruošti; liejant skulptūras, gaminant akvarelės, pastelės dažus	Didžiausią įtaką daro ilgalaikė drėgna aplinka ($\text{RH} > 60\%$), dėl kurios gipsas pilkėja; atsiranda mechaninių savybių pokyčių	Priešistoriniai uolų piešiniai; eksterjerų tapyba,
Švino baltasis $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	sintetinis	III t-metis pr. Kr.–XIX a. II pusė	Aliejinių, temperinių dažų ruošimui, knygų dekoravimui, glazūrų gamybai	Spalva kinta iki tamsiai rudos ir juodos, kai vyksta oksidacija iki PbO_2 . Spalva kinta iki pilkos ar juodos, susidarant PbS , kai pigmentas yra sumaišytas su sulfidų turinčiais pigmentais ir sieros turinčiomis rišamosiomis medžiagomis	Sienų tapybos, fasadų dažų tamsėjimas, jei rišamoji medžiaga yra baltyminiai klijai. Pastelės tamsėjimas kūriniuose ant popieriaus.
Kaolinas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	natūralus	paleolitas	Porceliano ir keramikos gamyboje; kaip substratas organiniams pigmentams; guašo ir aliejinių dažų užpildas	Spalvos pokyčiai nėra pastebėti	

Raudonieji Raudonoji ochra Fe_2O_3 (20–90 %)	natūrali ir sintetinė	paleolitas, sintetinės ochros–marsai nuo XVIII a.	Sienų, molbertinė tapyba, polichromija, keramika. Atspari šviesos poveikiui, pigi plačiai naudojama visose technikose. Tinka maišyti su visais pigmentais ir rišikliais, ruošiami dažai, gruntai, gaminamos glazūros	Tamsėja dėl per daug smulkiadispersiškų pigmento dalelių, kurios linę sudaryti konglomeratus	Sieninė tapyba, dažytos eksterjerų detalės
Cinoberis HgS	natūralus ir sintetinis	~4000 pr. Kr.– XV a., sintetinis nuo XIII–XIX a.	Pagrindinis raudonas pigmentas dailininkų paletėje – sieninė, molbertinė tapyba, polichromija, podažiams, inkarnatams tapyti, knygų dekoravimui, spalvinant vaškinius atspaudus, glazūrų ir spalvoto stiklo gamybai	Tamsėja iki juodos spalvos: šviesos poveikyje raudoni heksagoninės struktūros HgS kristalai pereina į kubinės struktūros juodus HgS kristalus, susidaro meta-cinoberis	Sieninė tapyba, dažai, kurių rišamoji – tempera ar baltyminiai klėjai; labai retai aliejinėje technikoje
Švino surikas Pb_3O_4	dirbtinis	antika –XX a.	Sienų tapyba, rečiau molbertinė tapyba; keramikai dekoruoti; tapybos gruntų sudedamoji dalis; podažis po cinoberiu; miniatiūrose, rankraščiams dekoruoti	Tamsėja iki rudos ir juodos spalvos, kai vyksta oksidacija iki PbO_2 . Spalva kinta iki pilkos ir balkšvos, kai susidaro PbCO_3 ; SO_2 skatina PbSO_4 susidarymą. Šiuos kitimus greitina šviesa	Sienų tapyba, fasadai dažyti dažais, kurių rišamoji medžiaga baltyminiai klėjai. Dažų sluoksnio pašviesėjimas stebimas tapyboje, skulptūrose
Realgaras As_2S_2	natūralus ir sintetinis	~4000 pr. Kr.– 1600 m.	Sienų tapyba, knygų miniatiūros; odos išdirbimo procesuose	Spalvos kitimas iki geltonos ir balkšvos. Susidaro auripigmentas As_2S_3 ir arseno oksidas As_2O_3 . Pokyčiai stebimi esant intensyviai apšviestumui, aukštai temperatūrai ir dideliam drėgnumui	Šviesos poveikyje pokytis stebimas dažuose, kurių rišamosios medžiagos tirpios vandenyje (lipai, baltyminiai klėjai)

Kraplakas alizarinas ir purpurinas. Sintetinį sudaro tik alizarinas	natūralus ir sintetinis	Antika–XIXa., sintetinis nuo 1868 m.	Naudojamas tapyboje dažniausiai audinių dažymui	Šviesos poveikyje blunka spalva	Dažyta tekstilė, popierius ir lesiruojantys dažai tapyboje
Geltonieji Geltonoji ochra $\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	natūrali ir sintetinė	paleolitas, sintetinės ochros (marsai) – nuo XVIII a.	Sienu, molbertinė tapyba, polichromija, keramika. Atspari šviesos poveikiui, pigi naudojama visose technikose, ruošiami dažai, gruntai, gaminamos glazūros; kaip substratas organiniams pigmentams	Aukštoje temperatūroje (~150 °C) spalva kinta iki raudonos ir raudonai rudos, susidarant geležies oksidui Fe_2O_3	Tokie pokyčiai yra užfiksuoti sienu bei eksterjerų tapyboje dažniausiai po gaisrų
Masikotas PbO	dirbtinis	antika–XX a.	Kaip fliusas glazūrų gamyboje; tapyboje ant stiklo ir porceliano; pagrindas aliejiniam auksavimui interjere ir eksterjere ant akmens ir tinko; molbertinėje tapyboje, polichromijoje	Spalva kinta iki rusvos ir rusvai pilkos nuo intensyvaus apšviestumo, atmosferoje esančio H_2S ir mišiniuose su pigmentais, turinčiais sulfidų	Grynas pigmentas naudotas retai nes buvo žinoma, kad jis šviesoje tamsėja
Švino alavo geltonasis Pb_2SnO_4 / $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$	sintetinis	II/I a. pr. Kr. – 1750 m.	Nuo II–I a. pr. Kr.: stiklo ir glazūrų dažymui geltona spalva. 1300–1750 m: molbertinės, sienu tapybos dažų su įvairiais riškiais gamyboje	Atsparus šviesos poveikiui bei pramoninei ar urbanistinei rūgščiai (SO_3 , NO_2) aplinkai	Spalvos pokyčiai nėra pastebėti

Auripigmentas As_2S_3	natūralus	~3100 pr. Kr. – XIX a. pab.	Egipte, Azijoje, Kinijoje – sienų tapyboje, rankraščių, knygų puošyboje imituojant auksą. Europos molbertinėje tapyboje naudotas rečiau	Spalvos kitimas iki balkšvos. Susidaro arseno oksidas As_2O_3 . Pokyčiai stebimi esant intensyviai apšviestumui, aukštai temperatūrai ir dideliam drėgnumui	Pokytis stebimas dažuose, kurių išsijusios tirpios vandenyje (lipai, baltyminiai klijai)
Šafranas, krokėtinis	natūralus	~3000 pr. Kr. – XIX a.	Rašymui „auksu“ ant pergamento, popieriaus ar marmuro; sienų apmušalų dekoravimui; alavo, sidabro lakštelių dažymui, imituojant auksą. Audinių dažymui; kaip lesiruojantys dažai tapyboje. Prieskonis, maistiniai dažai	Blunka nuo šviesos	Dažniausiai dažytuose audiniuose
Mėlynieji Azuritas $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	natūralus ir sintetinis	~3000 pr. Kr. – XIX a. pr., dirbtinis nuo XIV a.	Sienų, molbertinėje bei miniatiūrų tapyboje, ypač temperinėje ir klijinėje technikoje, taip pat dekoruojant fasadus	Spalva kinta iki žalios. Šarminėje aplinkoje azuritas virsta į paratakamitą $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$, rečiau į malachitą $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Spalva kinta iki pilkai juodos, susidarant CuS , kai aplinkoje yra H_2S ir sulfidų turinčių pigmentų	Toks virsmas stebimas sienų (pvz., Asyžiaus freskose), fasadų tapyboje, atliktoje dažais, turinčiais kalkinių ir vandenyje tirpių rišiklių, pvz., lipų, baltyminių klijų Freskose
Lazuritas, (ultramarinas – sintetinis) $(Na,Ca)_8 (AlSiO_4)_6 (SO_4,S,Cl)_2$	natūralus ir sintetinis	~3000 pr. Kr.– XVIII a.; sintetinis nuo 1822 ar 1829 m.	Freska ir molbertinė tapyba; dėl ypač didelės kainos rankraščių puošyboje naudotas tik reikšmingoms detalėms tapyti	Spalva gali kisti iki pilkos ir gelsvai pilkos. Tai sąlygoja dažų sudėtyje esančios išsijusios medžiagos rūgštėjimas arba aplinkoje esančios rūgštys; kitimas vadinamas „ultramarino liga“	Sienų tapyboje pokytis stebimas dažuose, kurių išsijusios tirpios vandenyje (lipai, baltyminiai klijai)

Smalta $\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3$	sintetinis	1500 m. –XIX a. pr.	Stiklo, glazūrų, emalių gamyboje; sienų, molbertinėje tapyboje	Pigmentas inertiškas, atsparus šviesos, atmosferos, šarmų, rūgščių poveikiui, bet galimas spalvos išblukimas dažuose, kurių rišamoji yra aliejus. Aliejuje esančios riebalų rūgštys reaguoja su smaltos sudėtyje esančiu K_2CO_3 , ir kobalto jonai netenka matricos, dėl to tetraedrinės kordinacijos Co^{2+} jonai pereina į oktaedrinę, šis struktūrinis pokytis tiesiogiai įtakoja pigmento spalvos pasikeitimą Dažai, kurių sudėtyje yra smalta įgauna žalsvą atspalvį dėl rišamosios medžiagos pageltimo	Paveikluose, skulptūrose, kai dažų rišamoji yra aliejus Tokie pokyčiai stebimi dažuose, kurių rišamoji yra aliejus arba natūrali derva
Berlyno mėlynasis $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	sintetinis	1704 m.	Naudojamas pastelėms, klijinei, aliejinei, temperos technikoms, maišomas su visais pigmentais	Atsparus šviesos ir rūgščių poveikiui, bet net silpniausi šarmai suskaido pigmentą į rusvos spalvos junginį: $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^- + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Pigmentas netinka kalkinei, silikatinei ir cementinei sienų tapybai
Indigas, indigotinas $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2$ 	natūralus ir sintetinis	~3000 pr. Kr., nuo 1880 m. sintetinis	Audiniams dažyti; tapyboje, miniatiūrose, akvarelės bei temperos, rečiau aliejiniuose dažuose	Vienas iš stabiliausių mėlynos spalvos organinių dažiklių, bet ilgai veikiant šviesai spalva kinta iki žalsvai gelsvos	Dažyti audiniai, popierius; dažai, kurių rišamoji yra aliejus ar baltyminės medžiagos
Žalieji Žalioji žemė Fe-Mg-Al-K-hidrosilikatas	natūralus ir sintetinis	paleolitas – XX a.	Sienų tapyba ant medžio lentų; inkarnatams, švelniam šaltam šešėliui išgauti	Aukštoje temperatūroje (~150 °C) spalva kinta iki raudonos ir raudonai rudos susidarant geležies oksidui Fe_2O_3	Tokie pokyčiai yra užfiksuoti sienų bei eksterjerų tapyboje, dažniausiai po gaisrų
Malachitas $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	natūralus ir sintetinis	~3000 pr. Kr.–XVIII a. pabaigos	Sienų ir molbertinė tapyba ant medžio lentų; terakotos dirbinių dekoras	Jautrus rūgščių ir aukštos temperatūros poveikiui, maišant su sulfidų turinčiais pigmentais gali	Sienų tapyba, pastatų fasadai

				susidaryti juodas CuS. Šarminėje aplinkoje ir dėl druskų, esančių tinkuose, gali susidaryti $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ ir CuSO_4 , kurie mažai keičia pigmento spalvą	
Vario žaliasis $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	natūralus ir sintetinis	antika (?) – XX a.	Sienų tapyboje, polichromijoje, knygų miniatiūrose; dažnai naudotas kaip lesiruojamieji dažai ant žaliosios žemės pigmento turinčio dažų sluoksnio	Juoduoja susidarant CuS, kai maišomas su sulfidų turinčiais pigmentais ir sieros turinčiomis rišamosiomis medžiagomis. Šiek tiek keičia spalvą sąveikaudamas su rišamosiomis medžiagomis, sudarydamas vario oleatus, rezinatus ir proteinatus	Dažuose, kurių rišamoji baltyminiai klijai Tapybos, grafikos kūriniuose su visomis rišamosiomis medžiagomis
Rudieji Rudoji ochra $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	natūrali ir sintetinė	paleolitas	Sienų, molbertinė tapyba, polichromija, keramika	Atsparus atmosferos ir šviesos poveikiui, šarminei aplinkai. Maišomas su visais riškiais ir pigmentais; akvarelėje nenaudojamas	Pokyčiai nestebimi
Umbra	natūrali ir degta umbra	paleolitas	Sienų, molbertinė tapyba, keramika	Dažuose, kurių rišamoji – aliejus, tamsėja dėl smulkių pigmento dalelių migracijos į dažų paviršių	Molbertinė tapyba
Juodieji Suodžiai C	dirbtinis	paleolitas	Retai sienų ir tapyboje ant medžio lentų, dažniau rašalo, tušo gamybai	Itin smulkiadispersiškas pigmentas gali migruoti iš apatinių tapybos sluoksnių į paviršių	Pokyčių nepastebėta
Medžio anglis $\text{C} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \dots$	dirbtinis	antika–XIX a.	Sienų tapyba; piešiniai anglimi	Atsparus atmosferos ir šviesos poveikiui, indiferentiškas visiems riškliams, maišomas su visais pigmentais tamsesniam atspalviui išgauti	Pokyčių nepastebėta
Mangano juodasis MnO_2	natūralus ir sintetinis	antika–XIX a., sintetinis nuo XIX	Sienų tapybai; keramikos dekoravimui	Atsparus karščiui, šviesai, šarmams. Gali būti maišomas su visais riškiais ir pigmentais	Pokyčių nepastebėta

1.2. Archeologinio stiklo karolių gamybos ir technologijos trumpa apžvalga

Karolių vėriniai yra laikomi vienais iš pirmųjų žmogaus sukurtų papuošalų. Jie būdavo gaminami iš akmens, spalvoto stiklo, metalo, gintaro, kriauklių, kaulo, molio, sėklų ir kt. bei įvairių medžiagų derinių. Karoliai visais laikais buvo vertingi papuošalai, dažnai – turtingumo požymis, o kai kada atstodavo ir pinigus [71, 72].

Stiklo karolių pagrindiniai gamybos procesai nesikeitė ilgus amžius: pirmiausia būdavo parenkamos ir paruošiamos žaliavos, po to žaliavos aplydomos atviruose induose; sumaišomos į vientisą masę ir išlydomos krosnyje; galiausiai formuojami dirbiniai. Aplydant 700–800 °C temperatūroje pagrindines stiklo žaliavas – kvarcą, sodą ir kreidą, pašalinamos kai kurios priemaišos, dujiniai produktai, pvz., CO₂, kuris susidaro skylant karbonatams. Sekančiame etape į tiglius sudėta stiklo masė būdavo lydoma krosnyje, kurios temperatūra pasiekdavo apie 1100 °C. Ilgą laiką abejota, ar senovės stikliai galėdavo malkomis kūrenamoje krosnyje išgauti reikiamą temperatūrą stikliui išlydyti. Abejones išskleidė eksperimentas: sukonstravus trijų sluoksnių žiedinės formos ir 1,5 m diametro stiklo lydimo krosnį, panašią į archeologinių tyrinėjimų metu rastą Amarnoje (Egiptas), buvo tiksliai pakartotas stiklo lydimo procesas, naudojant vietines žaliavas; krosnis buvo kūrenama malkomis, po penkių valandų pasiekta 1100–1150 °C temperatūra [73].

Sudėtingi stiklo karolių gaminimo būdai, tokie kaip formavimas ant šerdies ir sukimas, siekia III tūkstantmetį pr. Kr.; įvairios formos ir tekstūros dirbiniai kaip archeologinė medžiaga randami Egipte, Tigro ir Eufrato slėniuose bei Kaukazo regione [74–76].

Moksliniai tyrinėjimai rodo, kad Senovės Egipte buvo įsteigtos pirmosios stiklo gildijos, kuriose būdavo gaminami fajansiniai glazūruoti karoliukai; vėliau išstobulinti stiklo karoliukų formavimo ant šerdies, lydyto stiklo vyniojimo, mozaikinis ir kt. metodai. Manoma, kad spalvoti stiklo karoliai buvo skirti imituoti ypač brangius lazurito ir turkio akmenis [72]. III tūkst. pr.

Kr. pagamintas stiklas dažniausiai būdavo neskaidrus ir ne visiškai sustiklėjęs, gaminio viduje likdavo nesusilydęs branduolys, nes buvo naudojama žemos temperatūros ir trumpos lydymo trukmės technologija. II–I tūkstantmetyje pr. Kr. stiklo gamybos technologija buvo patobulinta: Egipte gaminto stiklo sudėtis darėsi panaši į dabartinio lydaus stiklo sudėtį.

Karoliukų gamyba vyko ir kituose Viduržemio jūros regionuose, pvz., Finikijoje XII–II a. pr. Kr. daugybė stiklo karoliukų buvo pagaminta vidiniam naudojimui ir eksportui [77]. Archeologinių kasinėjimų metu stiklo karolių buvo rasta Austrijoje, tiriant Halštato keltų kultūrą (800–450 m. pr. Kr.), La Tène vietovėje (600–100 m. pr. Kr.) Šveicarijoje. Radiniai rodo, kad tuo metu egzistavo savitos kultūros ir joms būdingi unikalūs papuošalų stiliai. Tačiau tai ne visuomet reiškia, jog senosios bendruomenės pačios gamino įvairių rūšių stiklą. Archeologų nuomone, stiklas dažnai buvo atsivežamas, pvz., III a. pr. Kr.–I a. į Britaniją stiklas buvo tik importuojamas [78]. Taigi po Naujosios Egipto karalystės (1580–1080 m. pr. Kr.) žlugimo nebebuvo nei vienos kultūros, kuriai galėtų būti priskirtas karolių gamybos monopolis.

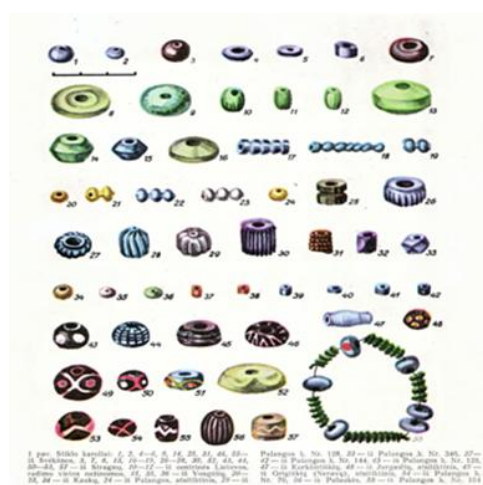
Kitas labai reikšmingas stiklo karolių gamybos periodas – romėniškasis, datuojamas apie 100 m. pr. Kr.–400 m. Karolių gamyba vystėsi daugelyje Romos imperijos regionų – Egipte, dabartinėje Sirijoje, Italijoje, Šveicarijoje, Vokietijoje, Prancūzijoje ir Anglijoje [78, 79]. Šiuo laikotarpiu buvo sukurta ir iš naujo atrasta daug karolių gamybos technologijų. Viena iš reikšmingiausių naujovių – pučiamojo vamzdelio išradimas, kuris leido greičiau ir pigiau gaminti stiklo karolius. Pučiamasis vamzdelis leido pagaminti tuščiavidurius gaminius, sumažinti jų svorį bei sunaudojamo stiklo kiekį.

Verta paminėti Artimuose Rytuose apie 600–1400 m. gamintus stiklinius karolius. Islamo šalių karoliai išsiskiria skirtingomis spalvomis, savitais dekoravimo būdais. Šią įvairovę galėjo lemti ne tik paklausa bei vyravusi mada, bet ir vietinės žaliavos, stiklui suteikdavusios spalvą [75, 80].

Viduramžių ir Renesanso epochos Italijos stiklo gamybos tradicijos siekė Romos imperijos laikus. Šimtus metų Venecija buvo Vakarų pasaulio stiklo gamybos centras. Didelę stiklo karolių paklausą lėmė pirklių, misionierių,

keliautojų mainai ir prekyba su naujai atrastomis šalimis. XV–XVIII a. Venecijos stiklo gamybos technologija buvo laikoma valstybine paslaptimi, todėl visos didesnes stiklo dirbtuvės buvo iškeltos už miesto į mažą Murano salą. 1500 m. Murano saloje veikė 24 stiklo gamyklos. 1606 m. vien Venecijoje buvo 251 stiklo karolių gamintojas. Venecijoje buvo gaminami keletos ypatingų rūšių karoliukai: labai maži sėklyčių formos, skirti drabužiams puošti; karoliukai su baltos spalvos branduoliu, kuris prasišviesdavo per skaidrią, dažniausiai raudonos spalvos stiklo masę; tretieji – rozečių (ital. *rosetta*) karoliukai – raštuoti spalvoti dirbiniai iš keletos spalvoto stiklo sluoksnių, kurie sudėtingo gamybos proceso metu susilydydavo ir susiliedavo, suformuodami tam tikrą ornamentą [75].

Patikimų žinių apie stiklo gamybą Lietuvoje iki XVI a. neturime. Apie jo naudojimą pirmaisiais mūsų eros šimtmečiais sprendžiama iš archeologinių stiklo radinių pilkapiuose ir plokštiniuose kapinynuose; manoma, kad jie būdavo importuojami. Dauguma stiklo radinių – karoliai (7 pav.) [81]. Šie karoliai tiek spalvų gama, formų įvairove, tiek dekoravimo būdais ir puošnumu yra panašūs į ankstyvųjų viduramžių karolius, aptinkamus įvairiose Europos šalyse archeologinių tyrimų metu. Europos šalyse tokie radiniai suklasifikuoti, o apibendrinti jų cheminių tyrimų rezultatai išdėstyti užsienio šalių moksliniuose darbuose [82, 83]. Lietuvoje karolių dažniausiai randami moterų ir mergaičių kapuose; pavienių – kaip amuletų – aptinkama ir vyrų įkapėse.



7 pav. Lietuvoje rastų karolių tipai [84]

Daugiausiai stiklo karolių randama prie Baltijos jūros, Nemuno deltos ir centrinės Žemaitijos kapinynuose. Radiniai liudija Lietuvos glaudžius prekybinius ryšius su kitomis Europos šalimis, Artimųjų Rytų kraštais bei Senosios Rusios žemėse buvusiais stambiais Naugardo, Kijevo ir kt. prekybos centrais [81, 84, 85].

1.2.1. Stiklas, jo struktūra ir savybės

Viena iš dirbtinio stiklo išradimo versijų galėtume laikyti Plinijaus Vyresniojo 79 m. užrašytą pasakojimą. Pasak jo, Finikijos pirkliai, gabenę iš Afrikos gamtinę sodą, nakvynei apsistojo smėlėtame Viduržemio jūros krante; sukūrę laužą ir neradę pakrantėje akmenų, jie pastatę puodą ant gabenamų sodos gabalų. Ryte žarstydami pelenus, pirkliai pastebėję saulėje spindinčius, skaidrius ir kietus luitus. Tai buvę pirmasis stiklas [83, 85]. Plinijaus versija pagrįsta stiklo gamybos technologija: smėlio, klinčių, pelenų ir sodos mišinys aukštoje temperatūroje išsilydo ir sudaro stiklą, tačiau vargu, ar tam pakanka laužo kaitros. Vis dėlto stiklo gamybos pradžia reikėtų laikyti glazūruotos keramikos atsiradimą, nes senovinių keraminių gaminių glazūros sudėtis yra panaši į lengvai lydus stiklo [86].

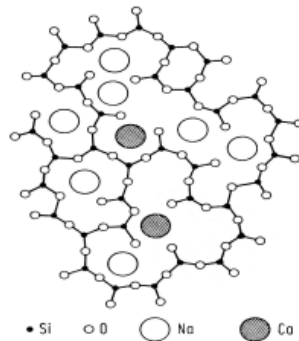
Apžvelgę archeologinių ir istorinių stiklo dirbinių mokslinių tyrimų rezultatus akivaizdžiai matome, kad seniausi dirbiniai pagaminti tik iš silikatinio stiklo. Todėl didžiausias dėmesys čia bus skirtas būtent šios rūšies stiklui.

Stiklas – amorfinė medžiaga, gaunama peršaldžius įvairios cheminės sudėties ir stingimo temperatūros lydalą, kuris pamažu didėjant klampai įgauna kietiems kūnams būdingas savybes [79, 87]. Stiklas – izotropinė medžiaga, jos fizinės savybės (šviesos lūžio rodiklis, šilumos laidumas, kristalitų augimo greitis ir kt.) įvairiomis kryptimis yra vienodos, o lydymasis ir stingimas yra grįžtamieji procesai. Nuo kristalinių medžiagų stiklas skiriasi tuo, kad jo

struktūrai būdinga artimoji tvarka – tik kelių dešimčių angstromų dydžio tvarkingai išsidėsčiusių atomų ar jonų grupės. [48, 86, 87].

Senoviam stiklui gaminti būdavo naudojamos gamtoje randamos uolienos ir mineralai, kurie pagal funkcijas skirstomi į stiklodarius, fliusus, modifikatorius ir spalvodarius. Svarbiausias silikatinio stiklo stiklodaris – silicio dioksidas, kurio įvairūs kiekiai sudaro smėlį (55–98,6 %), titnagą (85,5–90,7 %) ir lauko špatą. Grynas silicio dioksidas SiO_2 lydosi >1700 °C temperatūroje; norint gauti stiklą žemesnėje temperatūroje, pridedama fliusų, kurie sumažina lydymosi temperatūrą. Svarbiausi fliusai – soda Na_2CO_3 ir potašas K_2CO_3 . Senovėje dažniausiai būdavo naudojama gamtinė soda, kurią sudaro įvairūs kiekiai natrio ir kalcio karbonatų, natrio sulfatas, natrio chloridas ir kt., arba druskingų dirvų, pvz., Viduržemio jūros pakrančių, Egipto ir Viduriniųjų Rytų dykumų, augalų pelenai. Kaip potašo šaltinis būdavo naudojami medienos pelenai. Stiklo patvarumui svarbus silicio dioksido ir fliusų kiekių santykis. Jei fliusų daugiau – stiklas būna trapesnis ir jautresnis vandeniui, mažiau atsparus atmosferos poveikiui [73, 78]. Be to, stiklo sudėtyje yra stabilizatorių, kurie suteikia stiklui didesnę atsparumą šilumai, mažina silikato tirpumą ir gerina kitas savybes. Svarbiausios iš šių medžiagų yra aliuminio, titano, kalcio ir magnio oksidai, kurie į stiklą patenka kaolino, kreidos, dolomito ir kitų uolienuų bei mineralų pavidalu.

Dažniausiai stiklo struktūra grafiškai yra vaizduojama kaip nenutrūkstamas atsitiktinis silicio dioksido trimatis tinklas, į kurio tuštumas įsiterpia fliusų šarminių metalų jonai Na^+ arba K^+ , ir stabilizatorių divalenčiai jonai Ca^{2+} , Mg^{2+} ir kt. (8 pav.) [88].

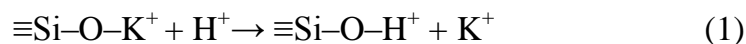


8 pav. Natrio silikatinio stiklo struktūros schema [89]

Stikliškoji būseną yra metastabili, nes turi perteklinę vidinę energiją, neišnaudotą kristalinei gardelei sudaryti, todėl stiklas mažiau stabilus nei kristalinis kūnas. Ilgainiui jame vyksta pokyčiai: pakinta spalva, jonų bei grupių valentingumas, t. y. stiklas sensta. Stiklo senėjimo procesas privalo būti įvertintas identifikuojant archeologinio stiklo cheminę sudėtį ir nustatant stiklo rūšį: aptinkamos Na, K koncentracijos yra gerokai mažesnės, nei reikėtų tikėtis iš istorinių receptų.

Sausoje aplinkoje bet kokio tipo stiklas ilgai išlieka nepakitęs. Stiklo cheminis atsparumas įvardijamas kaip gebėjimas priešintis atmosferos drėgmės ir teršalų, vandens, rūgščių, druskų tirpalų ir įvairių kitų cheminių reagentų poveikiui. Atsparumą rūgštims didina SiO_2 , o mažina stiklo sudėtyje esantys šarminiai komponentai Na_2O , CaO , MgO . Stiklo paviršiaus dūlėjimas gali vykti [87, 90, 91]:

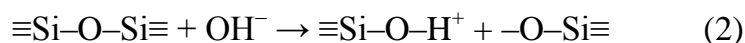
1) paveikus rūgštiniu arba neutraliu vandeniniu tirpalu, įvyksta reakcija tarp stiklo esančių Na^+ ir K^+ jonų ir tirpale esančių H^+ jonų (joninė reakcija):



Stabilizatorių divalenčių Ca^{2+} , Mg^{2+} jonų išplovimas taip pat galimas, bet mažiau tikėtinas, nes jų ryšys su silicio dioksido tinklu yra stipresnis. Joninės reakcijos metu silicio dioksido tinklas lieka nepažeistas dėl paviršiuje susiformuojančio apsauginio hidratuoto sluoksnio, tačiau per atsiradusius įtrūkimus drėgmė gali lengvai pasiekti gilesnius stiklo sluoksnius ir branduolį.

Be to, išplauti katijonai gali susijungti su ore esančiomis ar dirvožemyje ištirpusiomis SO₂ ar CO₂ dujomis ir kristalizuotis paviršiuje gipso ar kitokių junginių forma;

2) kai kontaktuojančio su stiklu tirpalo pH > 9, suyra silicio dioksido tinklinė struktūra ir išardomi visi stiklo komponentai, vyksta korozija arba ėsdinimas:



Šis stiklo destrukcijos modelis labiau tinka natrio kalcio silikatiniam stiklui.

Jei stiklo fliusas – PbO, turime švino silikatinį stiklą; dėl aplinkoje esančių rūgštinių oksidų galime tikėtis tirpių švino druskų susidarymo [92]:



Senųjų stiklo dirbinių pavadinimai – stiklas, glazūra ir emalis – nusako jų paskirtį: glazūra yra tradiciškai vadinama molio dirbinių paviršių dengianti plona, blizgi silikatinė danga; emaliu – nepermatoma matinė, balta ar spalvota silikatinė danga arba savarankiškas dirbinys; stiklu – dažniausiai skaidrus dirbinys. Senieji stiklo dirbiniai būdavo gaminami iš kvarco, šarminių metalų oksidų ir kreidos arba kalkių. Europoje gamintame stikle, glazūroje ir emalyje dažniausiai aptinkama net apie 20 % Na₂O ar/ir K₂O. Egipto emalyje šarminių metalų oksidų randami itin maži kiekiai, iki 5 % [73, 78].

Stiklo dirbinių receptūros buvo plėtojamos per ilgus šimtmečius, be to, kiekvieno geografinio regiono stiklo žaliavų individualumas lėmė didelę dirbinių įvairovę; įvykę stiklo destrukcijos procesai turi įtakos ne tik tyrimų rezultatams, bet ir jų interpretacijai. Taigi griežtas dirbinių klasifikavimas yra problemiškas.

1957 m. Forbesas pirmasis pabandė suklasifikuoti senovinį stiklą pagal chronologiją, remdamasis stiklo cheminės sudėties skirtumais, priklausančiais nuo panaudotų žaliavų. Tam tikros išvados padarytos iš pagrindinių stiklo

komponentų – stiklodario, fliusų ir stabilizatorių – analizės duomenų: bronzos amžiuje (1150–700 m. pr. Kr.) Egipto, Mesopotamijos ir Vidurio Rytų valstybėse dominavo natrio kalcio silikatinis stiklas. Be to, šios rūšies stiklą dar galima suskirstyti į didelį magnio oksidų kiekį (3,2–6,7 %) turintį stiklą ir mažą magnio oksidų kiekį (0,5–2,5 %) turintį stiklą. Magnio oksidų kiekis atspindi naudotų fliusų žaliavas: jei stiklo gamybai naudota gamtinė soda, gaunamas mažą magnio oksidų kiekį turintis stiklas; naudojant jūrinių augalų pelenus gaunamas didelį kiekį magnio oksidų turintis stiklas [78, 93–95]. Egipto emalio sudėtyje aptinkama 92–99 % SiO₂ (žaliava – smėlis), 1–5 % CaO (žaliava – smėlis, kuriame yra sudūlėjusių kriauklių), 0–5 % Na₂O (gamtinė soda, kurią egiptiečiai išgaudavo iš Wadi El Natrun druskingųjų ežerų) [72]. Bronzos amžiaus Europoje dominavo kalio natrio kalcio silikatinis stiklas, su nedideliu magnio oksido kiekiu [96, 97]. Stikle aptinkamas K₂O rodo, kad buvo naudojami sausumos medžių pelenai [78].

Romėniškojo periodo stiklo dirbinių cheminė sudėtis yra labai panaši, tai, greičiausiai, yra griežtos receptūros ir žaliavų kontrolės rezultatas [94]. Dominuoja natrio kalcio stiklas su nedideliu MgO kiekiu ir būdingais 2,6 % Al₂O₃ bei 8 % CaO kiekiais (2 lentelė).

2 lentelė. Romėniško stiklo, rasto skirtingose vietovėse, elementinė sudėtis [98]

	Anglija, <i>Wroxeter</i>	Anglija, <i>Mancetter</i>	Izraelis, <i>Jalame</i>	Vokietija, Kiolnas	Centrinė Prancūzija	Italija, <i>Augusta</i> <i>Praetoria</i>	Italija, <i>Aquileia</i>
Na₂O	17,4	17,5±1,1	15,8	16,55	16,59	16,72	17,56
MgO	0,6	0,54±0,05	0,7	0,59	0,09	0,385	0,69
Al₂O₃	1,9	2,44±0,13	2,7	2,22	2,29	2,33	2,72
SiO₂	70,8	70,4±0,7		71,17	70,02	70,09	67,74
P ₂ O ₅	0,10	0,14±0,02	0,12				
SO ₃	0,3		0,1				0,19
Cl	0,8		0,6				
K ₂ O	0,9	0,70±0,14	0,7	0,54	0,55	0,86	0,83
CaO	6,3	7,09±0,79	9,0	7,76	8,86	7,79	8,11
TiO ₂		0,08±0,02	0,1	0,09		0,056	
MnO	0,5	0,41±0,21	0,12	0,26	1,01	0,015	0,54
Fe ₂ O ₃	0,5	0,48±0,09	0,39	0,91	0,07	0,219	0,783
CuO						<0,005	0,079
BaO			0,1			0,043	
Sb ₂ O ₅		0,19±0,20					0,081
SrO						0,056	
PbO		0,03±0,01	0,004				

Aliuminio ir kalcio junginiai į stiklą patekdavo ne kaip atskiri komponentai, o su smėliu, kuriame yra 2,5 % molio ir kalkingųjų dalelių, susidarantių dūlant kriauklėms. Kaip flusas būdavo naudojama soda, vežama iš Wadi El Natrun vietovės, turinti 2–26 % NaCl; todėl romėniškojo periodo stiklo dirbiniuose aptinkama 1–2 % Cl [78].

Ankstyvaisiais viduramžiais Europos stiklo gamyboje įvyko esminis pokytis – vietoje natrio kalcio stiklo imta gaminti kalio kalcio stiklą, kurio gamybai reikalingas šarmų šaltinis buvo miške augančių paparčių, uosių ir bukų pelenai. Tokio stiklo sudėtyje gali būti iki 20 % K₂O [81].

Detalūs viduramžių stiklo karolių cheminės sudėties tyrimai rodo, kad tuo metu būdavo naudojamos tiek antikiniu receptu, pagal kurį gamindavo natrio kalcio stiklą, tiek tuometiniu viduramžių receptu kalio kalcio stiklui gauti; be to, būdavo lydomas ir abiejų šarminių metalų oksidų turintis natrio kalio kalcio stiklas [82, 98, 99].

Švino glazūros – vienos iš seniausių glazūrų, pradėtos gaminti apie 1400 m. pr. Kr. Sirijoje ir Mesopotamijoje; be to, antikos laikais Europoje iš švino turinčio stiklo būdavo gaminamas raudonos ir geltonos spalvos matinis stiklas; toks stiklas buvo žinomas ir Kinijoje. Vis dėlto švino stiklas laikomas palyginti reta stiklo rūšimi. Panašu, kad iki romėnų laikų nedideli švino oksido kiekiai patekdavo į stiklą netyčia, kartu su kitomis žaliavomis, ir tik didesni jo kiekiai buvo dedami tikslingai, siekiant sumažinti stiklo masės lydymosi temperatūrą. Apie 40–70 % švino turintis stiklas būdavo retai naudojamas iki IX–X a.; vėliau jis tapo populiariesnis gaminant stiklo karolius ir žiedus, dar vėliau – gaminant indus [73, 78, 100].

Publikuoti tyrimų rezultatai rodo, kad vienoje archeologinėje vietovėje dažnai aptinkami skirtingos cheminės sudėties karoliai. Kaip pavyzdys galėtų būti Orenburgo srities Pakrovkos kapinyne rastų 18 stiklinių karolių, datuojamų ankstyvuoju Sarmatijos periodu IV–II a. pr. Kr., apibendrinti tyrimų duomenys. Pagal identifikuotus oksidus nustatyta, kad karoliai buvo gaminami iš skirtingų rūšių stiklo; vienuose aptikta iki 3 % MgO, 15–19 % Na₂O, 5–6 % CaO ir 60–65 % SiO₂; antruose – be kitų oksidų net 17 % PbO; trečiuose – 12

% Na₂O, 3 % CaO ir 53 % SiO₂; ketvirtieji pagaminti iš natrio kalcio stiklo, kuriame yra nedidelis kiekis MgO; penktuose aptikta nedaug MgO ir didelis kiekis K₂O. Rezultatai leido tyrėjams daryti išvadą, kad karolių gamybai naudoti penki skirtingi stiklo receptai, ir prielaidą, kad sarmatų bendruomenė aktyviai dalyvavo mainų ir prekybos veikloje su Rytinės Viduržemio jūros, Indijos ir Kinijos regionais [101].

1.2.2. Spalvotas stiklas

Archeologinių tyrinėjimų metu aptinkami bespalviai ir spalvoti, skaidrūs ir nepermatomi, blizgūs ir matiniai stiklo karoliai. Senovės amatininkai iš patyrimo žinojo, kaip tam tikri stiklo masės komponentai keičia stiklo spalvą, blizgumą, skaidrumą ir kt. Maža to, kai kuriais atvejais net labai maži priemaišų kiekiai ne tik pakeisdavo vizualiai matomas stiklo savybes, bet ir lemdavo kitokias gamybos technologijas [78, 102]. Stiklo išvaizdą pakeičia daugelio pereinamųjų metalų oksidai ir druskos – spalvodariai, suteikiantys stiklui spalvą, pvz., Fe₂O₃, CoO ir kt.; drumstikliai, kurie daro stiklą nepermatomą, pvz., SnO₂, Pb₂Sb₂O₇, Ca₂Sb₂O₇, Pb₂SnO₄ (3 lentelė); skaidrikliai, pvz., MnO; ir kitos medžiagos, kaip Sb₂O₃, neleidžiančios gamybos proceso metu stiklo masėje atsirasti dujų burbuliukams ir kitokiems defektams.

3 lentelė. Stiklo drumstikliai [73]

Laikotarpis	Stiklo tipas	Drumstiklis
1450 pr. Kr.–IV a.	neskaidrus baltas ir mėlynas neskaidrus geltonas neskaidrus raudonas	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ Pb ₂ Sb ₂ O ₇ Cu ₂ O; Cu ₂ O+Cu
V a.–XVII a.	neskaidrus baltas ir mėlynas	SnO ₂ , 3Ca ₃ (PO ₄) ₂ CaF ₃ (retai)
	neskaidrus geltonas neskaidrus žalias neskaidrus raudonas	Pb ₂ SnO ₄ Cu Cu ₂ O+Cu Cu+SnO ₂
XIX a.–iki šių dienų	neskaidrus baltas	3Pb ₂ (AsO ₄) ₂ .PbO, CaF arba CaF ₃ +NaF (Na ₂ Ca) ₂ Sb ₂ O ₆ F

Stiklui dažyti būdavo naudojami bent trys metodai. Dažant pirmuoju, spalvoti pigmentai neištirpsta stiklo masėje; gaunamas spalvotas neskaidrus ir nepermatomas stiklas. Daug dažniau būdavo gaminamas spalvotas skaidrus stiklas, kuriame spalvodario jonai yra ištirpę ir tolygiai pasiskirstę stiklo matricoje. Trečias būdas – gerai pasiskirsčiusių metalų koloidų metodas: į stiklo masę pridėti Cu, Ag, Au junginiai lydale lengvai redukuojasi, jame susidaro vienodai pasiskirsčiusios stabilios koloidinės metalų dalelės. Visais istoriniais periodais šie trys būdai būdavo naudojami ir tarpusavyje kombinuojami spalvotam stiklui gauti [83]. Dažant stiklą pereinamųjų metalų spalvotais oksidais, pastarųjų būdavo pridedami įvairūs kiekiai – dažniausiai nedideli, apie 1 % nuo bendros stiklo masės, kartais – virš 50 %. Galutinė stiklo spalva priklausė ne tik nuo panaudoto metalo oksido, bet ir nuo degimo temperatūros bei krosnyje esančios oksidacinės ar redukcinės aplinkos. Visais istoriniais laikais dažniausiai būdavo naudojami vario junginiai, pasižymintys ne tik fliusų savybėmis, bet ir suteikiantys stiklui įvairių niuansų: mėlyną arba žalią, o degant redukcinėje aplinkoje – tamsiai raudoną spalvą. Balta spalva gaunama naudojant alavo ar stibio oksidus [72, 73, 78, 86, 99]. Geltonai dažyto neskaidraus stiklo gamybai būdavo naudojami du skirtingi pigmentai: nuo II tūkst. pr. Kr. egiptiečiai, o vėliau romėnai, naudojo geltoną švino stibio pigmentą $Pb_2Sb_2O_7$; II–III a. buvo atsitiktinai atrastas naujas geltonas pigmentas – švino alavo geltonasis, švino stanatas $PbSn_{1-x}Si_xO_3$ [62, 83]. Geltonai spalvai išgauti naudojo ir sidabro chloridą, sidabro oksidą, stibio oksidą, švino chromatą bei ochrą. Raudonas stiklas buvo gaunamas su raudonąja ochra ir švino chromatu. Mėlyna spalva stiklas būdavo dažomas kobalto ir vario oksidais.

1.3. Tapybos ir archeologinio stiklo pigmentų apibūdinimo metodai

Tapybos kūriniuose ir stiklo dirbiniuose naudojamų medžiagų ir pigmentų įvairovė labai didelė; jų apibūdinimui taikomi įvairiausi šiuolaikiniai fizikiniai analizės metodai. Pastaruosius dešimtmečius vis plačiau taikomos tausojančios, net minimalaus mėginio nereikalaujančios technikos, tokias, kaip LIBS, PIXE, μ RS, RBS, ICP-MS [5–12, 77, 91]; tebenaudojami ir tradiciniais tapę mikrocheminės kokybinės analizės, OM, XRD, XRF, SEM/EDX, HPLC/MS ar FTIR metodai [13–18, 97].

Tyrimo metodo pasirinkimą lemia analizuojamų medžiagų cheminė sudėtis, autentiško kūrinio mėginio dydis, suformuluota užduotis, taip pat ne mažiau svarbūs yra ir ekonominiai veiksniai. Tačiau nei vienas iš analizės metodų nėra išskirtinis ir universalus tapybos kūrinių bei stiklo pigmentams charakterizuoti, juolab, kad tiriamo dažų sluoksnio ir stiklo medžiagos būna pasenusios, dėl tarpusavio sąveikos ir aplinkos įtakos dažnai neatpažįstamai pakitusios, įgavusios kitokią cheminę sudėtį ir struktūrą. Atskirų metodų taikymas neduoda tiek daug naudos, kiek kompleksiškas vienas kito rezultatus papildančių tyrimo metodų derinimas.

Vienas iš metodų, pirmiausia taikomų pradedant tyrinėti nežinomą meno kūrinių ar kitos rūšies objektą, yra jo apžiūra optiniu mikroskopu. Pirminė apžiūra leidžia įvertinti fizinę objekto būklę, preliminariai nustatyti sukūrimo techniką, vizualiai įvertinti dažų spalvas, numatyti tinkamą mėginio paėmimo vietą ir suformuluoti tolimesnę tyrimų eigą. Antrasis svarbus žingsnis yra mėginio paėmimas, kuris gali nulemti tyrimų duomenis ir jų interpretaciją. Svarbios informacijos suteikia tapybos, stiklo, glazūruotos keramikos ir kt. mėginių skerspjūvių mikrošlifai: apie 2 x 2 mm dydžio mėginiai, įtvirtinti kietoje, skaidrioje polimerinėje dervoje ir nušlifuoti, atspindi konkrečios kūrinių vietos struktūrą – sluoksnių eiliškumą, storį, pigmentų spalvas ir kt. Mėginių skerspjūviai tyrinėjami ne tik optiniu mikroskopu regimojoje šviesoje ir taikant UV spinduliuotę, bet ir naudojami mėginio pigmentams identifikuoti

FTIR, XRD metodais arba atskirų sluoksnių elementinei sudėčiai nustatyti SEM/EDX, XRF metodais [16, 18, 51, 82, 83].

Virpesių spektroskopija apima eilę metodų, iš kurių svarbiausi – infraraudonųjų spindulių (IR) spektroskopija ir Ramano spektroskopija, paremtos molekulių virpesių analize. Kultūros vertybių medžiagų tyrimams FTIR buvo pradėta taikyti anksčiau; Ramano spektroskopijos metodas ilgą laiką nebuvo plačiau naudojamas dėl nepakankamo jautrumo, sudėtingos aparatūros ir fluorescencijos problemų [103].

IR spektroskopija – vienas iš pirminių tyrimo metodų, leidžiančių greitai ir patikimai gauti ne tik pagrindinę informaciją apie tapybos grunto ir dažų, rečiau – glazūruotos keramikos dirbinių, sudėtyje esančių pigmentų cheminę ir mineraloginę sudėtį [104–106], bet ir duomenų, padedančių nagrinėti pigmentų senėjimo pokyčius, identifikuoti korozijos produktus bei grunto ar dažų rišamąsias medžiagas [107–109]. Tiriamoji medžiaga nustatoma pagal IR spektrų absorbcines juostas, kurios yra būdingos tam tikroms atomų grupėms, o jų intensyvumas dažnai tiesiogiai proporcingas šių grupių koncentracijai [104]. Neorganinių medžiagų absorbcijos juostos yra platesnės, jų yra mažiau, jos išsidėsčiusios prie mažesnių bangos skaičių nei organinių medžiagų absorbcijos juostos, tai aiškinama išorine ir vidine jonų struktūra.

Svarbus IR spektroskopijos privalumas – paprasti mėginio paruošimo būdai. Vienais atvejais kelių miligramų mėginys gerai sumaišomas su KBr, suspaudžiama tabletė ir registruojamas IR spektras. Jei naudojamas su mikroskopu sujungtas IR spektrometras, spektrus galima registruoti tiesiai nuo mėginių skerspjūvių mikrošlifų. Nedidelį, apie 0,01 mm mėginį galima analizuoti neapdorotą, prispaudžiant jį deimantine cele. Kai taikoma visiško vidinio atspindžio IR spektroskopija (ATR–FTIR), naudojamos deimanto, ZnSe, Ge, AgCl kristalų plokštelės [22, 110].

Tapybos grunto ar dažų analizė yra sudėtingesnė nei grynų pigmentų, kadangi tiriamieji mėginiai yra nehomogeniniai daugiakomponenčiai mišiniai, sudaryti iš pigmentų, užpildų ir rišamųjų medžiagų. Įvairūs grunto ir dažų sluoksnio komponentai IR spektre duoda papildomas absorbcines juostas.

Nepaisant to, FTIR metodas sėkmingai naudojamas, o lyginant su kitais analiziniais metodais, tokiais kaip SEM/EDX, XRD, XRF, yra pranašesnis, nes vienu metu galima gauti informacijos tiek apie organines, tiek ir apie neorganines mėginio sudedamąsias dalis [111].

Analizuojant mėginius FTIR metodu vidutinėje IR bangų srityje 4000–400 cm^{-1} intervale galima sėkmingai identifikuoti daugumą neorganinių pigmentų, užpildų ir jų mišinius: karbonatus – kreidą CaCO_3 , ceruzitą PbCO_3 , hidroceruzitą $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, azuritą ir malachitą $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$; sulfatus – gipsą $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidritą CaSO_4 , baritą BaSO_4 ; silikatus – smaltą, Egipto mėlynąjį; sluoksninės struktūros silikatus, pvz., kaoliną; kai kuriuos oksidus – įvairių spalvų ochras Fe_2O_3 , acetatus, pvz., vario žaliąjį [38, 42, 45, 95, 105, 112, 113, 114], o taip pat organinius pigmentus [104, 115, 116].

Kai kurie pigmentai – metalų oksidai, pvz., cinko baltasis ZnO , masikotas PbO , surikas Pb_3O_4 ir sulfidai, pvz., cinoberis HgS , auripigmentas As_2S_3 , vidutinėje IR bangų srityje turi menkai išreikštą arba visai neturi būdingų absorbcinių juostų; jie gali būti sėkmingai nustatomi artimosios IR spektroskopijos metodu 550–230 cm^{-1} intervale [117, 118].

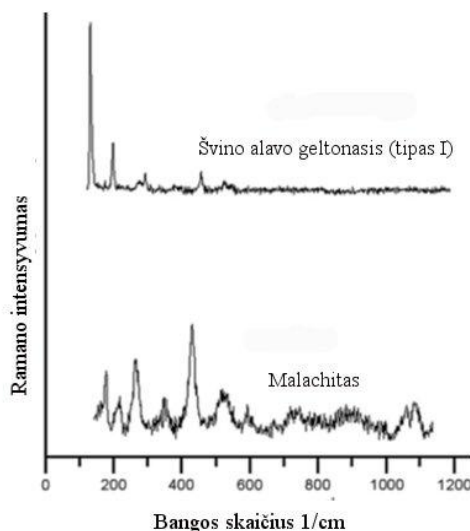
Pastarųjų dvidešimties metų pasiekimai lazerinės technikos, optinių elementų ir detektorių gamyboje iš esmės pakeitė Ramano spektroskopijos galimybes. Šiuolaikiniai Ramano spektrometrai yra mažų gabaritų, mobilūs, todėl neorganinių pigmentų analizę galima atlikti in situ – kultūros vertybių saugojimo ar eksponavimo vietoje, nepažeidžiant tiriamojo objekto paviršiaus, arba naudojant tik labai mažus mėginius. Dabar laikoma, kad Ramano spektroskopija yra vienas iš efektyviausių nedestrukcinųjų tyrimo metodų, leidžiančių charakterizuoti pigmentus ir jų irimo procesus tapybos kūriniuose [119–122], rankraščiuose [123, 124], nustatyti keramikos glazūrų ir stiklo sudėtį [125–129].

Krishna ir Ramanas 1928 m. atrado naują reiškinį, kurio esmė yra ta, kad apšvietus bandinį monochromatine spinduliuote išsklaidytoje šviesoje, be to paties dažnio spinduliuotės (Relėjaus) galima užregistruoti ir žymiai žemesnio

intensyvumo kito dažnio šviesą – Ramano sklaidą. Ramano sklaida atsiranda sąveikaujant fotonams su tiriamos medžiagos elektronais.

Ramano sklaidos procesas labai neefektyvus, kadangi tai dvifotoninis reiškinys. Įprastos Ramano spektroskopijos atveju tik vienas iš ~ 10⁸ fotonų virsta Ramano fotonu. Ilgą laiką Ramano spektroskopija buvo laikoma nejautriu molekulių tyrimo metodu. Požiūris pasikeitė atradus paviršiumi sustiprintos Ramano sklaidos reiškinį, kuris apibūdinamas kaip žymus molekulės Ramano sklaidos intensyvumo padidėjimas, kai ji adsorbuojasi ant nelygaus metalinio paviršiaus, arba yra netoli metalinio paviršiaus [103].

Ramano spektras būdingas tam tikrai medžiagai ir gali būti prilyginamas „pirštų atspaudų“ efektui nustatant junginių prigimtį ir identifikuojant mišinių komponentus. Sėkmingą μ RS metodo pritaikymą atspindi Sandro Botičelio (*Sandro Botticelli*, 1447–1510) paveikslo *Madona su Kūdikiu ir šv. Jonu*, saugomo Pjačencos (Italija) Palazzo Farnese muziejuje, grunto ir dažų tyrimų rezultatai. Nustatyta, kad gruntą sudaro anhidrito CaSO_4 ir gipso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mišinys; žali dažai – malachito ir I tipo švino alavo geltonojo pigmentų mišinys (9 pav.); raudonos spalvos dažus sudaro cinoberio HgS , masikoto PbO ir getito $\text{FeO}(\text{OH})$ mišinys [121].



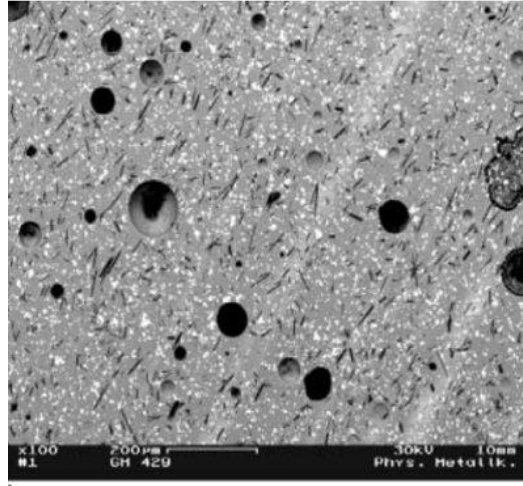
9 pav. Malachito ir I tipo švino alavo geltonojo pigmentų, kurie identifikuoti žalių dažų mėginyje, Ramano spektrai [121]

Tyrinėjant Ticiano ir Veronezės (*Paolo Veronese*, 1528–1588) paveikslų, saugomų Nacionalinėje galerijoje Londone, geltonus dažus nustatyta, kad dailininkai naudojo dviejų rūšių švino alavo geltonąjį pigmentą: I tipo Pb_2SnO_4 ir II tipo $\text{PbSn}_{0,76}\text{Si}_{0,24}\text{O}_3$. Šie du pigmentai yra labai panašios spalvos, bet būdingi skirtingiems istoriniams laikotarpiams; juos nesunku atskirti pagal Ramano spektrus [130].

Daugumos neorganinių pigmentų informatyvius spektrus galima gauti naudojant žalią (532 nm) arba raudoną (632,8 nm) lazerio spinduliuotę. Tačiau organiniai pigmentai, žadinami 400–700 nm ilgio šviesos bangų intervale, fluorescuoja, todėl jiems tirti naudojami artimosios IR spinduliuotės 785 nm arba 1064 nm lazeriai. Fluorescuojančių organinių junginių analizei labai perspektyvūs gali būti FT-Ramano spektroskopijos ir SERS metodai.

Stiklo, glazūruotos keramikos ir tapybos dažų mėginių mikrostruktūrai ir morfologijai apibūdinti bei neorganinės kilmės medžiagų elementinei sudėčiai nustatyti plačiausiai taikoma SEM/EDX [13, 77, 83, 131, 132–134]. SEM/EDX leidžia gauti aukštos rezoliucijos tiriamųjų mėginių paviršiaus atvaizdus ir charakterizuoti, pvz., archeologinio stiklo būklę, gamybos technologinius ypatumus, apibūdinti fizinius ir cheminius virsmus, įvykusius gaminant stiklą, nustatyti stiklo lydymo sąlygas bei pradines stiklo gamybos žaliavas. Be to, galima sėkmingai studijuoti tapybos dažų mėginių skerspjuvius, nustatyti elementų pasiskirstymą mėginyje bei nagrinėti pigmentų degradacijos pokyčius. Geros kokybės nuotraukoms gauti mėginio paviršius yra skenuojamas slenkančiu, gerai sufokusuotu elektronų spinduliu, kurio energija yra 0,5–30 keV intervale. Šių pirminių elektronų sąveika su mėginiu sukelia elektronų ir fotonų emisiją, iš kurių svarbiausi yra antriniai elektronai; antriniai elektronai suteikia informacijos apie paviršiaus topografiją ir elementų pasiskirstymą. Kadangi stiklo, keramikos, tapybos dažų bandiniai yra nelaidūs, tai laidumo padidinimui jų paviršius dažnai apgarinimas aukso milteliais arba anglies miltelių sluoksniu [13, 132].

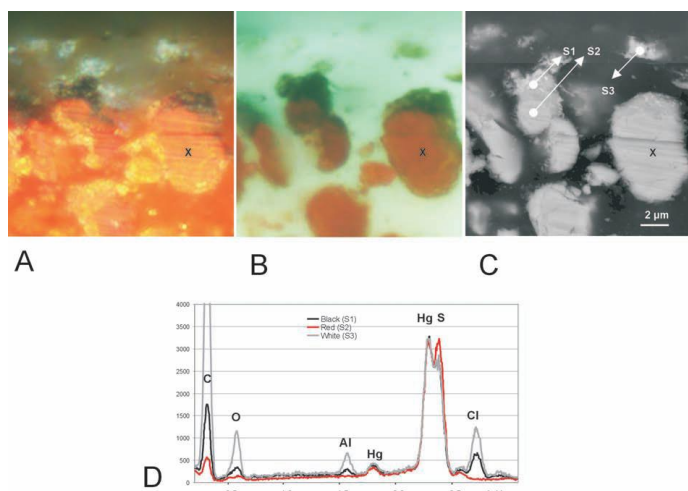
SEM/EDX metodo sėkmingo taikymo pavyzdžiais laikytini Merovingų dinastijos laikotarpio (V–VII a.) geltono stiklinio karoliuko (9 pav.) ir raudonų dažų mėginio (10 pav.) tyrimai.



9 pav. Merovingų dinastijos laikotarpio (V–VII a.) geltono stiklinio karoliuko skerspjūvio SEM vaizdas [99]

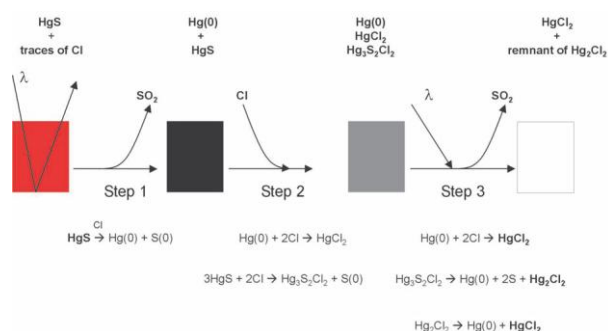
Geltono karoliuko skerspjūvio SEM nuotraukoje matosi daug burbulų, kurie parodo prastą karoliukų stiklo kokybę. Be to, stiklo matricoje matyti šviesūs švino alavo oksido ir tamsių adatų pavidalo kalcio silikato kristalai. Karoliukų geltonai spalvai išgauti buvo panaudotas II tipo švino alavo geltonasis pigmentas $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, kuris identifikuotas XRD metodu [99].

Raudonų dažų mėginio skerspjūvis tyrinėtas derinant OM ir SEM/EDX metodus (10 pav.). Optinės nuotraukos matomoje šviesoje (A) ir taikant UV spinduliuotę (B) iliustruoja raudono pigmento cinoberio kristalų dalinę fotodestrukciją. SEM vaizdas (C) rodo struktūrinius skirtumus tarp raudonos ir juodos spalvos plotų. Taškinė EDX analizė (D) atlikta juodoje (S1), raudonoje (S2) ir baltoje (S3) srityse rodo skirtingą cinoberio ir destruktijos produktų elementinę sudėtį [135].



10 pav. Raudonų dažų mėginio optinė nuotrauka matomoje šviesoje (A) ir taikant UV spinduliuotę (B); SEM vaizdas (C); taškinė EDX analizė (D) juodoje (S1), raudonoje (S2) ir baltoje (S3) srityse [135]

Remiantis raudonų dažų mėginio tyrimais sudaryta cinobrio degradacijos mechanizmo schema (11 pav.): vykstant degradacijai raudonos spalvos cinobris pirmiausia virsta juodos spalvos junginiu, kuris vėliau tampa baltos spalvos produktu [135].



11 pav. Cinobrio degradacijos mechanizmo schema [135]

Tyrinėdami kultūros vertybes, pagrindiniu Rentgeno spindulių energijos dispersinės analizės trūkumu laikome tai, kad galime identifikuoti tik tuos elementus, kurių mėginyje yra ne mažiau kaip 0,3–0,5 %. Mėginyje mažesniais kiekiais esančių elementų kokybinei analizei atlikti reikia pasitelkti kitus tyrimo metodus.

Rentgeno spindulių fluorescencinė spektrometrija labai plačiai taikoma kokybinei ir kiekybinei cheminių elementų analizei atlikti. Šis neardantis instrumentinis metodas pagrįstas antrinės emisijos Rentgeno spindulių bangos ilgių ir intensyvumų matavimu. Antrinę emisiją išskiria tiriamasis mėginys, kuomet jis veikiamas pirmine Rentgeno spinduliuote. XRF metodu galima nustatyti daugumą elementų kelių ppm tikslumu, tačiau jo jautrumas identifikuojant lengvesnius už silicį elementus bei gebėjimas atskirti bandinius su identiška ar net panašia elementine sudėtimi, yra nepakankamas. Pavyzdžiui, gipsą, kuris naudojamas kaip grunto užpildas ir gali būti selenito pavidalo, identifikuoti galima tik XRD metodu, nustatant junginio kristalinę struktūrą [23, 136–139].

Dėl metodo privalumų – nedestrukcinis, jautrus, plataus elementų nustatymo diapazono, greitas; sukurtos mažos ir portatyvios sistemos, kurios gali būti naudojamos *in situ* – XRF metodas dažnai taikomas archeologinių metalų lydinių, stiklo sudėties, glazūruotos keramikos, sieninės tapybos pigmentų tyrimams [21–23, 78, 140–142]. Kai kurių elementų, labai mažais kiekiais aptinkamų stiklo sudėtyje, identifikavimas leidžia apibūdinti panaudotas stiklo žaliavas – tai buvo atlikta analizuojant romėniškojo ir poromėniškojo laikotarpių I–V a. stiklo dirbinius, kaip archeologinę medžiagą rastus Europoje. Atlikus 278 radinių XRF analizę ir palyginus stiklo cheminę sudėtį, buvo nustatytas pagal tam tikras tendencijas kintantis Zr ir Ti kiekis, būdingas atskiriems geografiniams regionams. Iš gautų rezultatų mokslininkai padarė prielaidą, kad stiklo gamybai galėjo būti eksploatuojami geografinės vietos ir/ar genezės požiūriu skirtingi kvarco žaliavos telkiniai, kas galėtų atspindėti IV–V a. politinį nestabilumą ir iliustruoti Romos imperijos skilimą į dvi dalis [142].

Labai svarbu yra tai, kad XRF metodas leidžia nedestruktyviai tirti objektų paviršius, tyrimų taškuose nepaliekant jokių matomų žymių [143]. Tiesa, viena iš didžiausių šio metodo taikymo problemų yra rezultatų tikslumas, kuris priklauso nuo mėginio paviršiaus struktūros: tyrinėjant objektus su grublėtu paviršiumi gaunami daug didesni rezultatų nukrypimai,

lyginant su kitų analizės metodų rezultatais ar analizuojant XRF metodu lygius paviršius [23]. Be to, objektų nehomogeniškumas, pvz., metalų lydinių ar stiklo nevienalytiškumas, paviršinis korozijos sluoksnis, įvairios dangos ir dažų sluoksniai, taip pat iškraipo rezultatus. Tokiais atvejais mėginių kiekybinės analizės rezultatus reikėtų vertinti itin atsargiai, nes jie gali būti netikslūs ir neatspindėti objekto tikrosios cheminės sudėties [78].

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė – neardantis instrumentinis tyrimo metodas, plačiai naudojamas mineralams, cheminiams junginiams ir jų atmainoms identifikuoti; taikomas kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės dydžiui, struktūrai ir defektams nustatyti [78, 105, 136]. Kokybinė XRD analizė yra pagrįsta tuo, jog kiekviena fazė turi savo specifinę kristalų gardelę, sudarytą iš atominių plokštumų šeimų, o atstumai tarp plokštumų yra būdingi tik tos fazės kristalų gardelei. Todėl rentgenogramoje matoma šią fazę atitinkanti difrakcinių maksimumų sistema. Daugiafazių medžiagų – tapybos dažų, keramikos, lydinių ir kt., rentgenogramose bus matomi visų fazių difrakciniai maksimumai, o bendrą difrakcinį vaizdą sudarys visų difrakcinių maksimumų suma. Fazės, kurios kiekis medžiagoje nedidelis, bus matomi tik patys intensyviausi maksimumai. Jeigu fazės kiekis yra žemiau jautrumo ribos, tai rentgenogramoje iš viso nematysime šios fazės difrakcinių maksimumų. Metodo jautrumas įvairioms fazėms labai skirtingas ir gali būti nuo masės dešimtųjų procento dalių iki kelių procentų [105].

XRD metodas yra laikomas pagrindiniu, identifikuojant tapybos pigmentus ir užpildus [42, 144–147], ypač tuos, kurie lemia tapybos kūrinių datavimą ir atribuciją. Kiekvieno pigmento rentgeno difrakcijos vaizdas yra savitas, nepaisant kitų junginių, esančių mišinyje. Identifikuojamas ne tik pigmentas, pigmentų mišiniai, bet ir pigmentų priemaišų mikrokiekiai. Tai leidžia nustatyti pigmentų radimvietes, kas yra labai svarbu meno kūrinių atribucijai. Identifikuotos keramikos dirbinių kristalinės fazės nurodo ne tik keramikos sudėtį, bet ir degimo temperatūrą [78, 105, 148].

Stiklo, kaip amorfinės medžiagos, išsamiam apibūdinimui, natūralu, netinka XRD analizė. Tačiau reikėtų įvertinti tai, kad ankstyvųjų stiklo dirbinių sudėtyje dėl gamybos technologinių ypatumų, pirmiausia dėl sąlyginai neaukštos 600–900 °C lydimo temperatūros, dažnai yra nepakitusių pradinių kristalinės struktūros medžiagų, drumstiklių ir pigmentų. Taigi šių medžiagų identifikavimas gali būti sėkmingai atliekamas XRD metodu [62, 78, 83, 99]. Be to, identifikavus SiO₂ kristalinę formą, galima nustatyti temperatūrą, kurioje buvo formuojamas stiklo, glazūros ar keramikos gaminys: gamtinis silicio dioksidas α -kvarcas kaitinamas 573 ± 5 °C temperatūroje virsta β -kvarcu, kuris prie 867 °C virsta tridimitu, o prie 1250 °C susiformuoja kristobalitas. Visos trys kristalinės formos turi tą pačią elementinę sudėtį, jas įmanoma identifikuoti tik XRD metodu [77].

XRD metodas plačiai paplito dėl universalumo, gaunamų rezultatų patikimumo, mažos eksperimento trukmės, tikslumo ir galimybės spręsti uždavinius, kurių kitais cheminės ar instrumentinės analizės metodais išspręsti nepavyksta. Be to, XRD analizė svarbi ir tuo, kad ji leidžia analizuoti įvairios būsenos medžiagas – miltelius, plonas dangas ir kietus mėginius. Analizuojant daugiasluoksnius mėginius, pvz.: tapybos mėginių skerspjūvio šlifus, taikoma mikro-Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (μ XRD) – fokusuojant Rentgeno spindulių srautą, kiekvienas sluoksnis analizuojamas atskirai [144, 145, 149]. Pastaruoju metu, naudojant sudėtingas kompiuterines programas, šis metodas pradėtas taikyti ne tik kristalinėms, bet ir pusiau amorfinėms medžiagoms tirti [17].

Meno kūrinių tyrinėjimų sritis yra labai dinamiška, reikalaujanti glaudaus įvairių sričių specialistų bendradarbiavimo. Tik nuoseklūs ir kompleksiniai meno kūrinių tyrinėjimai suteikia žinių apie kūrybos technologinius procesus, paaiškina kūrinių irimo mechanizmus, jų priežastis bei leidžia atsakyti į daugybę restauravimo metu kylančių klausimų, taigi padeda išsaugoti kultūros vertybes.

II. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1. Reagentai, medžiagos ir tirpalai

Disertacinio darbo eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudoti šie analiziškai grynai cheminiai reagentai ir medžiagos:

distiliuotas ir bidistiliuotas vanduo; etanolis C_2H_5OH (>99,9 %) (*Sigma-Aldrich*, JAV); metiletilketonas $CH_3COC_2H_5$ (*Merck*, Vokietija); konc. azoto rūgštis HNO_3 (min. 69 %) (*Riedel-Haën*, Vokietija); konc. druskos rūgštis HCl (min. 37 %) (*Reachim*, Rusija); acto rūgštis CH_3COOH (98 % tirpalas) (*Reachim*, Rusija); sieros rūgštis H_2SO_4 (*Reachim*, Rusija); natrio šarmas $NaOH$ (*Reachim*, Rusija); amonio rodanidas NH_4SCN (*Reagent*, Latvija); kalio jodidas KJ (Uralo cheminių reagentų gamykla, Rusija); amonio tetRARodanomerkuoato $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]_2$ reagentas; kobalto dinitratas heksahidratas $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (*Reachim*, Rusija); rubidžio chloridas $RbCl$ (Uralo cheminių reagentų gamykla, Rusija); kalio bromidas KBr IR spektrinei analizei (*Merck*, Vokietija).

Tapybos dažų mėginių mikrošlifų ruošimui naudota poliesterinė derva.

Atliekant tapybos dažų mėginių, archeologinio stiklo karolių mikrocheminę kokybinę ir IR spektrinę analizę naudoti šie palyginamieji pigmentai ir rišamosios medžiagos:

- 1) **baltieji pigmentai**: kreida $CaCO_3$, švino baltasis $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, kaolinas $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, gipsas $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (*Kremer Pigmente*, Vokietija), kvarcinis smėlis (~98 % SiO_2 (Anykščių karjeras);
- 2) **raudonieji pigmentai**: raudonoji ochra $F_2O_3 \cdot nH_2O$ (*Lukas pigmente*, Vokietija), cinoberis HgS , kraplakas (*Kremer Pigmente*, Vokietija);
- 3) **geltonieji pigmentai**: geltonoji ochra $FeO(OH)$, švino alavo geltonasis I tipas Pb_2SnO_4 ir II tipas $PbSn_{1-x}Si_xO_3$ (*Kremer Pigmente*, Vokietija);

- 4) **mėlynieji pigmentai**: gamtinis ir sintetinis azuritas $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, smalta $\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3$, Egipto mėlynasis $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (*Kremer Pigmente*, Vokietija), Berlyno mėlynasis $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (*Lukas Pigmente ir Kremer Pigmente*, Vokietija);
- 5) **žalieji pigmentai**: žalioji ochra, verdigris $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vario rezinatas (*Kremer Pigmente*, Vokietija);
- 6) rišamosios medžiagos: linų aliejus; gumiarabikas; želatina, odos klįjai; miltų klįjai; kanfolija, mastika, damara; bičių vaškas.

Identifikuojant tapybos grunto ir dažų sudėtyje esančius pigmentus buvo naudota *IRUG Spectral Database* (<http://www.irug.org>) bei P. Gudyno restauravimo centre sudaryta žinomų palyginamųjų pigmentų bei rišamųjų medžiagų IR spektrų bazė.

2.2. Aparatūra ir tyrimo metodai

Mikrocheminė kokybinė analizė. Šiuo metodu atlikti metalinio tapybos pagrindo, tapybos kūrinių grunto ir dažų bei archeologinių stiklinių karoliukų mėginių tyrimai. Tiriamieji mėginiai analizuoti ant objektinių stiklelių stebint jų tirpumą rūgštyse ir šarmuose bei taikant specifines metalų jonų atpažinimo mikrokristaloskopines reakcijas. Tiriamieji pigmentai ir atitinkami palyginamieji pigmentai buvo kaitinami mufelyje apie 800 °C temperatūroje ir lyginamas spalvos kitimas. Medžiagų tyrimai atlikti stebint mėginius ir vykdomas reakcijas atspindėtoje šviesoje mikroskopu *Nikon SMZ-1/SMZ-1ESD*, kurio didinimo geba nuo 7 iki 30 kartų.

Atominė absorbcinė spektrinė analizė. Tapybos pagrindo metalų lydinio tyrimas atliktas liepsnos atominės absorbcinės spektroskopijos (LAAS) metodu naudojant japonų firmos *Hitachi 170-50* modelio atominį absorbcinį

spektrometrą. Kiekvieno metalo LAAS analizė buvo atliekama esant optimalioms nustatymo sąlygoms, kurios pateiktos 4 lentelėje.

4 lentelė. Metalų nustatymo sąlygos LAAS metodu

Metalas	Metalo nustatymo sąlygos					
	Bangos ilgis, nm	Srovės stipris, mA	Dujos	Dujų slėgis, $P \cdot 10^{-4}$ Pa	Tiesiškumo intervalas, $\mu\text{g/ml}$	Aptikimo riba, $\mu\text{g/ml}$
Pb	283,3	10	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	0,98	0,1 – 4,0	0,03
Sn	224,6	15	C_2H_2	3,43	1,0 – 10,0	0,25
Sb	217,6	15	C_2H_2	3,43	1,0 – 10	0,35
Cu	324,8	10	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	0,98	0,05 – 2,5	0,01
Ni	232	10	C_2H_2	3,43	0,25 – 4,0	0,09
Fe	248,3	15	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$	0,98	0,2 – 4,0	0,07

Analizei naudota 0,0200 g tapybos pagrindo lydinio, kuris kaitinant buvo tirpinamas koncentruotų azoto ir druskos rūgščių mišinyje (1:3), nugarinamas iki drėgnos druskos, į kurią buvo pilama 10 ml koncentruotos druskos rūgšties. Gautas tirpalas nugarinamas iki pusės tūrio ir skiedžiamas bidistiliuotu vandeniu iki 25 ml žymės kolbutėje. Matuojama gauto tirpalo atominė metalų absorbcija ir iš kalibracinių kreivių apskaičiuojamas atitinkamo metalo kiekis lydinyje.

FTIR analizė. Tiriamųjų mėginių ir palyginamųjų pigmentų infraraudonieji (IR) spektrai užrašyti spektrofotometru *FTIR-8400S* (SHIMADZU), sujungtu su IR mikroskopu *AIM-8800* ir *MCT* detektoriumi. Spektrų registravimas atliktas šiomis sąlygomis:

- 1) kai mėginys sumaišomas su KBr ir presuojamas į tabletes rankiniu minipresu *MHP-1*: spektro intervalas nuo 4000 iki 400 cm^{-1} , 100 skenavimų, skiriamoji geba 4 cm^{-1} ;
- 2) kai mėginys spaudžiamas deimantine cele *P/N0045-434*: spektro intervalas nuo 4000 iki 720 cm^{-1} , 200 skenavimų, skiriamoji geba 4 cm^{-1} .

Archeologinių karolių visiško vidinio atspindžio IR spektrai buvo užrašomi spektrometru *ALPHA* (Bruker Optics), naudojant deimanto kristalo

plokštele. Spektrų registravimas atliktas šiomis sąlygomis: spektro intervalas nuo 4000 iki 400 cm^{-1} , 24 skenavimų, skiriamoji geba 4 cm^{-1} .

Esant būtinybei tapybos dažų sluoksnis, gruntas ir archeologinio stiklo mėginiai iš skirtingų karolių skerspjuvio vietų buvo atskirti mechaniškai po mikroskopu. Rezultatyvūs spektrai apdoroti programine įranga, bazinė spektrų linija, vandens bei CO_2 eliminavimas buvo atliktas siekiant pagerinti IR spektrų kokybę.

Optinė mikroskopija. Tapybos kūrinių dažų mėginių stratigrafinė analizė atlikta optiniu mikroskopu *OLYMPUS BX60* matomoje ir taikant UV spinduliuotę (330–380nm). Nedideli, ~1 mm, dažų mėginiai buvo tinkamai orientuojami ir įtvirtinami į poliesterinę dervą, po to nušlifuojami bei poliruojami skersai tapybos sluoksniui; taip gaunamas dažų skerspjuvis. Pasiruošti dažų mėginių mikrošlifai fotografuojami.

Sarkofago dažų mėginių skerspjuvių optinės nuotraukos darytos naudojant optinį mikroskopą *OLYMPUS SZX16*. Šiems dažų mėginiams negalima buvo taikyti įprastinės šlifų ruošimo metodikos, kadangi dažų mėginių gruntas labai poringas ir sugeria dervą, todėl mėginyje išnyksta grunto ir dažų sluoksnių ribos.

Archeologinių stiklo karolių stratigrafinė analizė atlikta optiniu mikroskopu *Micros* (Austrija). Tyrimui buvo pasirinkti perlūžę karoliukai, lūžio plokštuma papildomai nebuvo šlifuojama.

SEM/EDX analizė. Tiriamųjų mėginių morfologijai, mikrostruktūrai ir elementinei sudėčiai nustatyti buvo taikytas SEM/EDX metodas. Dažų mėginių mikrošlifų skerspjuviai tirti skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu *Philips XL 30 CP* su Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru. Greitinanti įtampa – nuo 1 iki 30 keV. Elementinė sudėtis analizuota pagal L ir K spektrų linijas.

Trijų archeologinių vėrinių karolių skerspjuviai tyrinėti *Hitachi S-3500N* (Ibaraki, Japonija) ir *Hitachi TM-3000* (Tokijo, Japonija) skleidžiamuoju

elektroniniu mikroskopu, sujungtu su EDX spektrometru. Trijų vėrinių geltonų karolių elementinė sudėtis buvo apskaičiuota atliekant įvairių vietų 6 matavimus.

XRD ir μ XRD analizė. Tiriamųjų pavyzdžių Rentgeno difrakcinė analizė buvo atliekama keliais instrumentais:

- 1) tapybos mėginių skerspjūvių fazinė analizė atlikta *PANanalytical X'pert PRO* difraktometru su *X'Celerator* detektoriumi, panaudojant $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotę su 0,15 mm pirminio spindulio skersmeniu. Fazių identifikavimui naudota *HighScore* (PANalytical) su 2005 PDF-2 duomenų bazė;
- 2) archeologinių vėrinių karolių fazių sudėties identifikavimas atliktas difraktometru *AXE D8 Focus* (Bruker, Vokietija) su *LynxEye* detektoriumi, panaudojant $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotę, ir *STOE X-ray* difraktometru su *STOE IP-PSD* detektoriumi, panaudojant $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotę.

Mikro-Ramano spektroskopija. Tiriamojo stiklo karolio iš kapo 232 bei palyginamųjų švino alavo geltonųjų pigmentų (I ir II tipo) Ramano spektrai buvo užrašyti *Horiba Jobin Yvon* spektrometru *LabRam HR800*, sujungtu su 600 griovelių/mm gardele. Naudotas He–Ne lazeris generuojantis 632,8 nm spinduliuotę. Lazerio galia – iki 1mW. Ramano spektras buvo sufokusuotas naudojant mikroskopo objektyvą *50x/0,50 NA*. Spektras kalibruotas naudojant Si juostą prie $520,6 \text{ cm}^{-1}$. Integravimo laikas 50 s. Tiriamieji mėginiai prieš matavimus nei chemiškai, nei mechaniškai nebuvo apdorojami.

III. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Tapybos kūrinių technikų ir medžiagų analizinis apibūdinimas

Šioje daktaro disertacijos dalyje pristatomi 4 muziejinių vertybių – XVII ir XVIII a. tapybos kūrinių ir unikalaus polichromuoto Senovės Egipto sarkofago – trumpi apibūdinimai, kiekvienam iš šių eksponatų suformuluoti individualūs tyrimų tikslai ir pateikti tapybos technikų bei naudotų medžiagų apibendrinti tyrimų rezultatai.

Pirmasis iš jų – XVII a. nežinomo tapytojo *Madonos su Kūdikiu* paveikslas – nedidelis, 36 x 29 cm formato kūrinys (MKČM, Inv. Nr. Mt-1506) (12 pav.). Tai retas eksponatas, vienas iš keliolikos XVII a. profesionalių dailininkų ant metalinio pagrindo sukurtų paveikslų, saugomų Lietuvos muziejuose. Yra žinoma, kad XVI a. viduryje Italijoje, Vokietijoje ir Nyderlanduose atsirado ir apie 1600 m. visoje Europoje įgijo pasisekimą nedidelio formato ant metalo nutapyti paveikslai, vaizduojantys žanrinės scenas, religinius ir mitologinius siužetus, portretus [30, 32, 150, 151].

Madonos su Kūdikiu paveikslas anksčiau buvo restauruotas: autentiškos tapybos ir grunto ištrupėjimų vietos neužglaistytos restauraciniu gruntu, jos retušuotos plonu sluoksniu dažų, kurie daugelyje vietų plačiai dengia autorinę tapybą.

Madonos su Kūdikiu paveikslo tyrimų tikslas – derinant mikrocheminės, optinės mikroskopijos ir instrumentinės analizės metodus charakterizuoti kūrinio technologijos ypatumus, nustatyti paveikslo kolorito pakitimus ir jų priežastis.

Antrasis paveikslas – Lietuvoje dirbusio vokiečių kilmės dailininko Johanno Berchhoffo *Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje* – sukurtas 1674 m. (LDM, Inv. Nr. Ap.9152). Šis 283 x 281,5 cm dydžio ant drobės nutapytas kūrinys priklauso Vilniaus bernardinų bažnyčios interjero dvidešimties paveikslų ciklui, vaizduojančiam šventuosius, jų gyvenimo scenas, įvykius

stebuklus taip pat vienuolių bernardinų gyvenimo epizodus. Tai unikalūs, turintys didelę istorinę, ikonografinę ir meninę vertę kūriniai, ne kartą nagrinėti meno istorijos literatūroje [152, 153]. Po II Pasaulinio karo paveikslai pateko į LDM rinkinius; kūriniai netyrinėti technologiniu ir restauravimo aspektais, kadangi didelio formato labai sunykusios rulonuose saugomos drobės buvo neprieinamos tyrėjams. 2004 m. pradėjus restauruoti Šv. *Brunono* paveikslą (18 pav.) LDM Prano Gudyno restauravimo centre, atsirado puiki galimybė šio kūrinio technologijos studijoms.

Paveikslo Šv. *Brunonas. Stebuklas bažnyčioje* kompleksinių tyrimų tikslas – taikant mikrocheminės, optinės mikroskopijos ir instrumentinės analizės metodus identifikuoti autentiškas tapybos medžiagas, charakterizuoti paveikslo struktūrą ir kitus technologinius ypatumus, ypač reikšmingus kūrinio tapatumo, autorystės ir sukūrimo laikotarpio patvirtinimui bei J. Berchhoffo kūrybos technologinių duomenų banko papildymui; nustatyti ankstesnių restauravimų metu naudotas medžiagas – šie rezultatai labai svarbūs pasirenkant kūrinio restauravimo metodiką.

Trečiasis paveikslas – nežinomo Lietuvos tapytojo Šv. *Marija ir šv. Antanas su Kūdikiu* (drobė, aliejus, metaliniai aptaisai; 130 x 90 cm; LLBM, Inv. Nr. Aps. 38779). Į P. Gudyno restauravimo centrą paveikslas buvo atvežtas labai blogos būklės. Nuėmus kalstyto metalo aptaisus pasimatė daugybė autorinės tapybos ištrupėjimų, tačiau nustebino darni ir spalvinga daugiafigūrė kūrinio kompozicija. Paveikslo vizuali apžiūra ir fizikinių tyrimų rezultatai parodė, kad jis nebuvo anksčiau restauruotas. Paveikslo apatiniame kairiajame kampe atrastas užrašas, neabejotinai nurodantis paveikslo sukūrimo datą „A. D 1746“ (29 pav.), paskatino atlikti išsamius šio kūrinio technologinius tyrimus.

Paveikslo tyrimų tikslas – atlikti grunto ir pigmentų analizę bei skirtingos spalvos tapybos dažų mėginių stratigrafinius tyrimus; datuoto ir nerestauruoto paveikslo tyrimų rezultatais papildyti Lietuvos tapybos technologinių duomenų banką.

Ketvirtasis tyrimams pasirinktas eksponatas – Senovės Egipto sarkofagas, XI–IX a. pr. Kr. pagamintas iš *Ficus sycomorus* medienos ir gausiai ištapytas figūromis bei įrašais (27 x 192 x 50 cm; MKČM, Inv. Nr. Tt-2798). Tai vienas iš trijų sarkofagų, priklausančių negausiai Lietuvos muziejuose saugomai Senovės Egipto meno kolekcijai, kurią sudaro vos 386 eksponatai.

Šį sarkofagą 1924 m. iš Egipto į Kauną parsivežė pirmoji profesionali Lietuvos egiptologė Marija Rudzinskaitė-Arcimavičienė (1885–1941). Tąkart tai buvo antroji mokslininkės kelionė į Egiptą, vainikuota vertingu pirkinium iš Kairo muziejaus – Luksoro apylinkėse rastu sarkofagu su mumija. Iššifravusi nutapytas simbolines scenas ir hieroglifus mokslininkė nustatė, kad tai Saulės dievo Amono dainininkės sarkofagas [155].

Tyrimų tikslas – derinant įvairius analizinius metodus identifikuoti polichrominės tapybos medžiagas, charakterizuoti tapybos sluoksnių struktūrą: apibūdinti sluoksnių eiliškumą, jų cheminę sudėtį, nustatyti pigmentų pasiskirstymą sluoksniuose. Įvertinus kūrinio technologinius ypatumus parengti rekomendacijas polichrominės tapybos konservavimo metodikai.

3.1.1. Paveikslo *Madona su Kūdikiu* tapybos medžiagų ir technikos tyrimai

Paveikslo *Madona su Kūdikiu* nuotraukoje (12 pav.) skaičiais pažymėtos dažų mėginių paėmimo vietos; tokios pačios mėginių numeracijos (skliaustuose įrašant tiksliai skaičius) laikytasi aprašant mikrocheminės, OM, FTIR ir SEM/EDX analizės rezultatus.



12 pav. Nežinomas XVII a. tapytojas. *Madona su kūdikiu*.
Skaičiais pažymėtos dažų mėginių paėmimo vietos

3.1.1.1. Mikrocheminė kokybinė analizė

Atlikus preliminarinę mikrocheminę kokybinę analizę nustatyta, kad paveikslo metalinis pagrindas (1) pagamintas iš alavo ir švino lydinio skardos; jis padengtas plonu, vienasluoksniu baltos spalvos gruntu, kurio sudėtyje dominuoja švino baltasis pigmentas. Žaliai rudų dažų mėginiuose (2, 7) aptikta mėlynos spalvos vario pigmento, pablukusios smaltos ir švino baltojo. Raudonų dažų mėginių (3, 4) pigmentai – cinoberio ir švino baltojo mišinys; šį dažų sluoksnį dengia raudonos spalvos lesiruotė, kurios sudėtyje yra raudono organinio pigmento. Tamsiai pilkų dažų mėginyje (6) nustatytas suodžių ir švino baltojo mišinys. Rauduose dažuose (5) aptikta raudonos, rudos ir rusvos spalvos ochrų bei švino baltojo pigmento. Grunto ir dažų sluoksnių rišamoji medžiaga – aliejus. Paveikslo paviršius dengia vidutinio storumo pageltusio lako sluoksnis.

3.1.1.2. Atominė absorbcinė spektroskopija

Paveiklo pagrindo metalų lydinio tyrimo LAAS metodu rezultatai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Metalų kiekiai paveiklo pagrindo lydinyje, nustatyti LAAS metodu.

Metalas	Kiekis lydinyje, %
Pb	5,22
Sn	92,75
Sb	0,75
Fe	0,21
Cu	0,042
Ni	0,035

Tyrimų rezultatai rodo, kad paveikslas nutapytas ant alavinės skardos; lydinį sudaro 92,75 % alavo ir 5,22 % švino. Be to, netolygaus 1,5–2,7 mm storio skardos lakštas pagamintas liejimo būdu. Šie duomenys liudija, kad *Madonos su Kūdikiu* paveikslas – itin retas eksponatas.

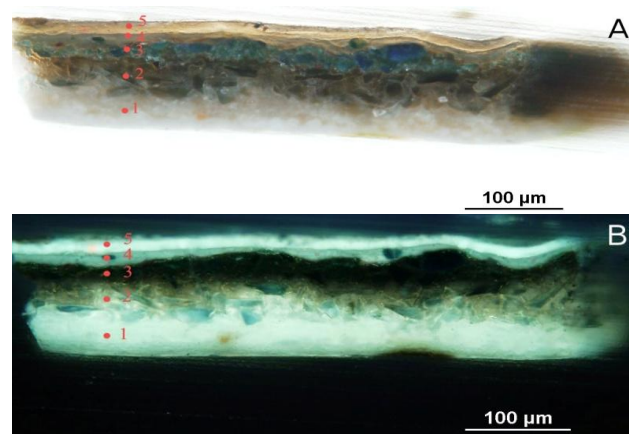
Iš publikuotų darbų žinoma, kad dauguma ant metalinio pagrindo sukurtų tapybos darbų yra tapyti ant vario plokščių; alavo lydinių skardos – labai retos. Jos būdavo gaminamos karštą lydalą išliejant ant nupoliruoto akmens ir paskleidžiant iki norimo dydžio ir storio; skardos viena pusė išeidavo lygi, kita pusė – nelygi ir šiurkštoka; pastarąją papildomai lygindavo rankiniu būdu. Lydiniuose galėjo būti iki 30 % švino; XVII a. ant tokių plokščių buvo nutapyta didesnio (iki 1 m²) ir mažesnio formato bažnytinių paveikslų, antkapinių portretų; didžiausio formato kūriniumi laikomas Georgo Bachmanno (?–1652) *Šv. Leopoldo nušvitimas*, nutapytas ant 228 x 156 cm dydžio ir 5 mm storio alavinės skardos, prikaltos prie medinės plokštės [32, 156].

Taigi gautieji rezultatai vertingai papildė technologinius duomenis apie metalinius tapybos pagrindus ir jų kiekybinę sudėtį.

3.1.1.3. Optinė mikroskopija

Šiuo metodu tyrinėti žaliai rudų (2) ir raudonų (4) dažų mėginiai, paimti iš neretušuočių autorinės tapybos vietų. Dažų mėginių skerspjūvių optinės nuotraukos matomoje šviesoje ir naudojant UV spinduliuotę suteikė informacijos apie tapybos sluoksnių eiliškumą, pigmentų dalelių dydį, spalvą, jų pasiskirstymą dažuose ir duomenų apie lako sluoksnius [32].

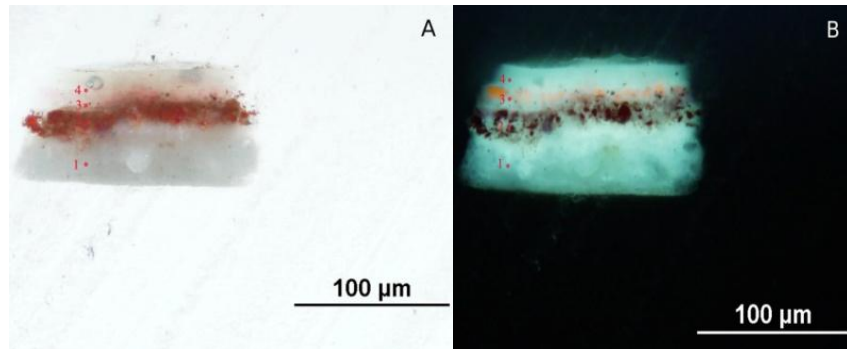
Žaliai rudų dažų mėginio skerspjūvio nuotraukos pateiktos 13 paveiksle.



13 pav. Žaliai rudų dažų mėginio skerspjūvio nuotraukos: A – matomoje šviesoje, B – naudojant UV spinduliuotę. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 320 kartų

Iš 13 paveikslo A nuotraukos matome, kad tapybos mėginį sudaro penki sluoksniai: 1 – baltos spalvos gruntas; 2 ir 3 – du netolygaus storio mėlynos spalvos, bet skirtingų atspalvių dažų sluoksniai; 4 ir 5 – du lako sluoksniai. B nuotraukoje – dėl nevienodos cheminės sudėties, taigi ir skirtingos fluorescencijos dar labiau išryškėjo abu mėlynų dažų sluoksniai, be to, matome, kad apatinį mėlynąjį sudaro melsvos spalvos stikliško pigmento dalelės, primenančios smaltą; šio sluoksnio rusvą spalvą lemia pageltusi rišamoji medžiaga. Viršutiniai du lako sluoksniai fluorescuoja skirtingai, vadinasi jie padengti ne vienu laiku.

Raudonų dažų mėginio (4) skerspjūvio nuotraukos matomoje šviesoje ir naudojant UV spinduliuotę pateiktos 14 paveiksle.



14 pav. Raudonų dažų mėginio skerspjūvio nuotraukos: A – matomoje šviesoje, B – naudojant UV spinduliuotę. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 320 kartų

Iš 14 paveikslo A nuotraukos matome, kad tapybos mėginį sudaro keturi sluoksniai: 1 – baltos spalvos gruntas; 2 – raudonai rusvos spalvos dažų sluoksnis su netolygiai išsidėsčiusiomis skirtingo dydžio raudono pigmento dalelėmis; 3 ir 4 – du lako sluoksniai. B nuotraukoje gerai išryškėja visi keturi sluoksniai. Matome, kad 2 dažų sluoksnis yra netolygaus storio, jame pigmento dalelės pasiskirsčiusios netvarkingai. Be to, 3 – lako sluoksnyje išryškėjo oranžinės spalvos pigmento, gal būt kraplako, dalelės.

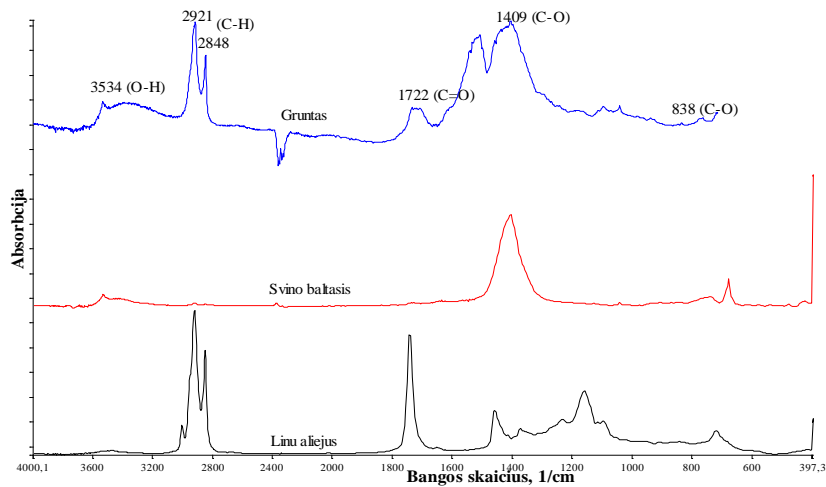
3.1.1.4. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

FTIR metodu analizuota paveikslo grunto sudėtis, tyrinėti žaliai rudų dažų mėginio (2) pigmentai ir lakas iš raudonų dažų mėginio (4).

Grunto ir palyginimui paimtų švino baltojo pigmento $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ bei linų aliejaus IR spektrai pateikti 15 paveiksle.

Grunto ir švino baltojo pigmento IR spektruose matyti gana mažo intensyvumo smailė ties 3534 cm^{-1} priskiriama hidrocercusito O–H ryšio virpesiams. Grunto IR spektre ryškios švino baltajam pigmentui būdingos absorbcinės juostos: plati, intensyvi absorbcinė juosta ties 1409 cm^{-1} , priskiriama C–O ryšio valentiniams virpesiams, ir labai mažo intensyvumo

smailė ties 838 cm^{-1} , būdinga C–O ryšio deformaciniams neplokštuminiams virpesiams [108].

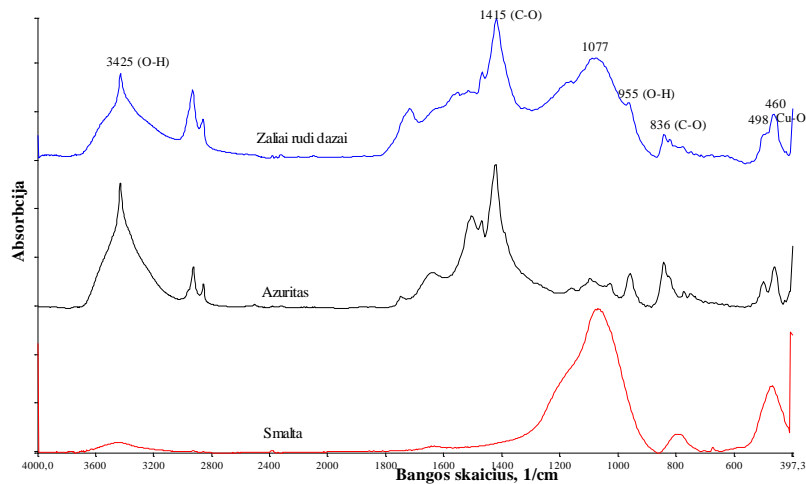


15 pav. Grunto, švino baltojo pigmento ir linų aliejaus IR spektrai

Tapybos grunto IR spektro gana intensyvios absorbcijos juostos ties 2921 cm^{-1} ir 2848 cm^{-1} būdingos C–H ryšiui, o 1722 cm^{-1} srityje – sudėtingų esterių karbonilinio C=O ryšio valentiniams virpesiams, priskirtinos grunto rišamosios medžiagos aliejaus funkcinėms grupėms. Kitos aliejams charakteringos absorbcinės juostos – 1653 cm^{-1} (riebiųjų rūgščių C=C), 1460 cm^{-1} (C–H ryšio deformaciniai virpesiai), 1238 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} (C–O), 726 cm^{-1} (C–H, $-\text{CH}_2-$)_{n>4}) šiame tapybos grunto IR spektre yra uždengtos švino baltojo pigmento funkcinų grupių virpesių absorbcijos juostomis.

Apibendrinami šiuos FTIR rezultatus galime teigti, kad paveiklo gruntas – švino baltojo pigmento ir rišamosios medžiagos aliejaus mišinys.

Žaliai rudų dažų ir palyginimui paimtų azurito $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ bei smaltos $\text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3$ pigmentų IR spektrai pateikti 16 paveiksle.



16 pav. Žaliai rudų dažų, azurito ir smaltos pigmentų IR spektrai

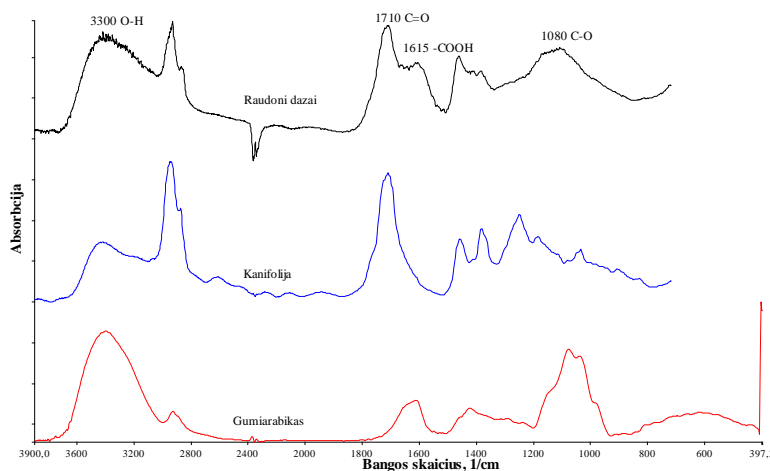
Žaliai rudų dažų IR spektre aiškiai matyti absorbcinės juostos ir smailės, kurios sutampa su palyginimui pateiktų azurito ir smaltos pigmentų absorbcijos juostomis. Intensyvi, aštrios formos absorbcijos juosta ties 3425 cm^{-1} tiek savo forma, tiek intensyvumu sutampa su azurito charakteringąja absorbcijos juosta šioje srityje, priklausančia hidroksilo grupei [104]. Be to, gana intensyvi suskaidyta absorbcijos juosta, kurios maksimumas ties 1415 cm^{-1} , atitinka azurito C–O ryšio valentinius virpesius, o aštri smailė 836 cm^{-1} atitinka azurito C–O ryšio neplokštuminius deformacinius virpesius. Be to, IR spektre yra hidratiniams karbonatams būdinga aštri O–H ryšio deformacinių virpesių absorbcijos juosta ties 952 cm^{-1} . Tiriamųjų žaliai rudų dažų IR spektre gana plačią ir intensyvią absorbcijos juostą 1077 cm^{-1} srityje galima priskirti smaltos Si–O ryšio valentiniams virpesiams, nors ir azuritas ties 1090 cm^{-1} turi mažo intensyvumo smaile, priskiriamą karbonato grupei. Tiriamųjų žaliai rudų dažų IR spektre visiškai neišryškėja mikrochemiškai nustatyto švino baltojo pigmento charakteringosios absorbcijos juostos ties 1431 cm^{-1} , 839 cm^{-1} ir 678 cm^{-1} [107], kadangi jas užkloja azurito ir smaltos absorbcijos juostos ir smailės. Be to, tik nežymią absorbcijos juostą ties 2922 , 2848 cm^{-1} ir asimetrinės formos absorbcijos juostą ties 1709 cm^{-1} galime priskirti dažų rišamajai medžiagai – aliejui.

Identifikuojant panašios cheminės sudėties mėlynos spalvos azurito pigmentą $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ir žalios spalvos malachito pigmentą $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ labai svarbi yra IR spektro ilgesnių bangų sritis apie 600 cm^{-1} . Čia stebimos absorbcijos juostos, charakteringos Cu–O ryšio valentiniams ir deformaciniams virpesiams, kurių padėtis skiriasi priklausomai nuo pigmento sandaros [42]. Tiriamųjų žaliai rudų dažų IR spektre yra azuritui būdingi Cu–O ryšio valentiniai virpesiai ties 498 ir 460 cm^{-1} .

Remdamiesi šiais FTIR analizės rezultatais galime teigti, kad žaliai rudų dažų sudėtyje yra azurito ir smaltos pigmentų ir visiškai negalime sakyti, kad yra švino baltojo pigmento, kuris nustatytas atlikus mikrocheminę kokybinę analizę.

Tiriant raudonų dažų mėginį FTIR metodu buvo tikėtasi identifikuoti lesiruotėje esantį raudoną organinį pigmentą. Gautame IR spektre, deja, nėra absorbcinių juostų, būdingų organiniams pigmentams (marenai, košeniliui ir kt.). Taigi teko konstatuoti, kad nepavyko mechaniškai atskirti labai plono dažų sluoksnio nuo jį dengiančio lako sluoksnio ir galbūt pasirinktas ne visai tinkamas, nors reikalaujantis itin mažo mėginio IR spektro užrašymo būdas mėginį spaudžiant deimantine cele.

Dažų sluoksnio IR spektras buvo lyginamas su galimų lako sluoksnio medžiagų IR spektrais. Raudonų dažų, kanifolijos ir gumiarabiko IR spektrai yra pateikti 17 paveiksle.



17 pav. Raudonų dažų, kanifolijos ir gumiarabiko IR spektrai

Tiriamųjų raudonų dažų spektre esančios absorbcijos juostos ir smailės priskirtinos lako medžiagoms: natūraliai dervai kanifolijai (ties 1710 cm^{-1} karboksilinio C=O, $2931, 2857\text{ cm}^{-1}$ ir $1458, 1384\text{ cm}^{-1}$ –CH₃ ir –CH₂) bei gumiarabikui (ties 3300 cm^{-1} O–H, juostą ties 1615 cm^{-1} , kuri dalinai atitinka asocijuoto vandens intramolekulinę ryšį ir dalinai priklauso karboksi (HOOC–) grupei, ties 1080 cm^{-1} nurodanti C–O ryšio valentinius virpesius [104]), kuris chemine sudėtimi yra artimas kitiems gamtiniams angliavandeniams – slyvų, vyšnių ir kt. lipams. Literatūroje [157] yra duomenų, kad XVIII a. restauruojant paveikslus buvo naudojamas lakas iš kanifolijos ir lipų mišinio.

Tiriamųjų raudonų dažų IR spektre švino baltojo pigmento, identifikuoto mikrocheminės kokybinės analizės metodu, charakteringosios absorbcijos juostos ties 1431 cm^{-1} , 839 cm^{-1} , 678 cm^{-1} yra visiškai uždengtos kanifolijos ir lipų absorbcijos juostomis.

Raudonų dažų IR spektre visiškai neatsispindi mikrochemiškai identifikuotas raudonos spalvos cinoberio HgS pigmentas, kadangi jo spektras $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ intervale neturi charakteringų absorbcijos juostų [104].

3.1.1.5. Rentgeno spindulių dispersinė analizė

Anksčiau aprašytų tyrimų rezultatus papildėme duomenimis, gautais atlikus tų pačių žaliai rudų ir raudonų dažų mėginių (2, 4) elementinės sudėties tyrimus skirtinguose skerspjūvių taškuose SEM/EDX metodu. Iš EDX spektrų nustatėme, kokie pagrindiniai cheminiai elementai yra tiriamųjų dažų sudėtyje, taigi atlikome kokybinę analizę [13]. Žaliai rudų dažų (2) SEM/EDX analizės rezultatai pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. Žaliai rudų dažų elementinė sudėtis nustatyta SEM/EDX metodu skirtinguose mėginio skerspjūvio taškuose, masės %

	Si	S	Ca	Cu	Pb	Al	Cl	K	Fe	Co	As
Gruntas 1	2,7	0,4	1,8	2,7	92,4	–	–	–	–	–	–
Dažų sl. 2a	35,2	0,6	2,7	4,0	41,2	1,4	1,1	8,6	2,7	2,6	0
Dažų sl. 2b	67,5	0,4	3,3	2,3	10,5	2,0	0,5	6,8	3,3	3,2	0,3
Dažų sl. 2c	41,2	0	3,3	2,2	37,3	1,9	0,8	7,2	2,6	2,5	0,9
Dažų sl. 3a	4,8	–	0,5	89,3	2,9	1,5	–	0,6	0,5	–	–
Dažų sl. 3b	5,6	–	2,9	81,3	4,7	3,0	–	1,02	0,7	–	0,6
Dažų sl. 3c	7,4	–	2,5	49,2	34,0	0,9	1,5	2,8	1,1	0,7	–

SEM/EDX metodu nustatyta, kad vizualiai kaip žaliai rudus atrodančius paveikslo dažus iš tikrųjų sudaro du skirtingos cheminės sudėties mėlynų dažų sluoksniai: apatiniame dominuoja smalta, o viršutiniame – ryškiai mėlynos spalvos grubokai sutrintas azuritas. Šiomis išvadomis negalima suabejoti, nes azurito ir smaltos pigmentai nustatyti dviem – FTIR ir SEM/EDX – metodais.

Dviejų mėlynos spalvos – smaltos ir azurito – sluoksnių derinys yra žinomas iš XVI a. rašytinių šaltinių. Tokį ir XVII a. kūriniams būdingą tapybos technikos ypatumą galėjo sąlygoti politiniai ir ekonominiai veiksniai: dėl Osmanų imperijos ekspansijos į Europą labai sumenko azurito gamyba Vengrijoje, o dėl karinių neramumų dabartinėje Afganistano teritorijoje beveik nutrūko lazurito importas; todėl imta plačiau naudoti smaltą [32, 38, 42, 158]. Nebrangus smaltos pigmentas – kvarcinio smėlio, potašo ir kobalto junginių sumaltas lydalas – yra linkęs papilkėti ar net visai išblukti, jei jis per daug smulkiai sutrintas arba netechnologiškai pagamintas, į mišinį pridėjus per daug potašo. Todėl smalta buvo maišoma su ryškiai mėlynais žymiai brangesniais pigmentais lazuritu ir azuritu [90]. Tokie mėlynos spalvos dažų sluoksnių deriniai aptinkami tyrinėjant Rubenso (*Peter Paul Rubens, 1577–1640*), Rembranto, Vermejerio, Velaskeso (*Diego de Silva y Velázquez, 1599–1660*) ir kitų meistrų kūrinius.

Paveikslo *Madona su kūdikiu* mėlynų dažų sluoksnio pažaliavimą ir parudavimą sąlygojo tik pigmentų rišamosios medžiagos ir dažus dengiančio lako pageltimas, azuritas išliko nepakitęs. Šis pigmentas keičia spalvą tik šarminėje aplinkoje virsdamas žalios spalvos paratakamitu $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ [32, 109], rečiau – žaliu malachitu $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; tokie pokyčiai pastebėti Asyžiaus Šv. Pranciškaus vienuolyno freskose.

Raudonų dažų (4) SEM/EDX analizės rezultatai pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Raudonų dažų elementinė sudėtis nustatyta SEM/EDX metodu skirtinguose mėginio skerspjūvio taškuose, masės %

	Si	K	S	Ca	Pb	Al	Hg
Gruntas 1a	–	–	–	–	100	–	–
Gruntas 1b	–	–	–	–	100	–	–
Dažų sl. 2a	0,5	–	–	–	–	–	99,5
Dažų sl. 2b	–	–	7,5	4,1	25,9	3,5	48,9
Dažų sl. 2c	0,5	–	–	2,8	65,0	1,3	30,3
Dažų sl. 3a	0,5	–	–	4,2	–	8,3	87,0
Dažų sl. 3b	–	39,7	–	0,5	–	58,1	–

Rentgeno spindulių dispersinės analizės rezultatai leido nustatyti raudonais dažais tapytų paveikslo fragmentų technologinius ypatumus: karmino raudonumo dažų sluoksnis sudarytas iš cinoberio ir švino baltojo pigmentų mišinio; jis padengtas skaidrių dažų su raudonu organiniu pigmentu lesiruotėmis, kad spalva taptų gilesnė ir sodresnė.

Lesiruotėmis dailininkai sukurdavo meistriškus perėjimus tarp šviesesnių ir tamsesnių bei kontrastingų spalvų. Žinoma, kad gaminant raudonos spalvos lesiruotes būdavo naudojamas raudonu organiniu pigmentu nuspalvintas lakas, kartais cinoberis buvo maišomas su raudonu laku [32, 115]

Apibendrinę mikrocheminės, OM, FTIR ir SEM/EDX analizės rezultatus galime detaliai apibūdinti paveikslo *Madona su Kūdikiu* tapybos sandarą, ji yra būdinga XVII a. Europos tapybai ant metalinio pagrindo. Paveikslo gruntas – švino baltojo pigmento ir aliejaus mišinys. Madonos mėlyna suknelė tapyta dviem dažų sluoksniais: apatinį sudaro smaltos, švino baltojo ir azurito pigmentai, taip pat yra nedideli kiekiai kreidos ir ochros; viršutinį – azurito, švino baltojo ir smaltos pigmentai bei nedideli kiekiai kreidos ir ochros.

Madonos raudona skraistė tapyta cinoberio ir švino baltojo pigmentų mišiniu, lesiruota dažais, sudarytais iš cinoberio ir raudono organinio pigmento. Madonos plaukų tapyboje rasta raudonos, rudos ir rusvos spalvos ochrų bei švino baltojo pigmento; paveiklo fonas padengtas pilkais dažais – suodžių ir švino baltojo mišiniu. Tapybos dažų rišamoji medžiaga – aliejus. Kad paveikslas buvo perlakuotas XVIII a., liudija tam laikmečiui būdingas restauracinis lakas, sudarytas ir kanifolijos ir lipų.

3.1.2. Paveiklo *Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje* tapybos medžiagų ir technikos tyrimai

Paveiklo *Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje* nuotraukoje (18 pav.) skaičiais pažymėtos dažų mėginių paėmimo vietos; tokios pačios mėginių numeracijos (skliaustuose įrašant tikrai skaičius) laikytasi aprašant mikrocheminės, OM, FTIR ir SEM/EDX ir μ XRD analizės rezultatus.



18 pav. Johann Berchhoff. *Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje*. 1674 m.
Skaičiais pažymėtos dažų mėginių paėmimo vietos

3.1.2.1. Mikrocheminė kokybinė analizė

Atlikus paveiklo drobės pluošto morfologinius tyrimus nustatyta, kad tapybos pagrindas – lininis audinys. Preliminarinės mikrocheminės kokybinės analizės rezultatai rodo, kad drobė padengta gana storu, vienasluoksniu rudai raudonos spalvos gruntu, kuriame aptikta kreidos, švino baltojo, įvairių spalvų – raudonos, rudos ir rusvos – ochrų bei nedidelis kiekis anglies pigmento. Grunto rišamoji medžiaga – baltyminių klijų ir aliejaus mišinys. Analizuojant dažų sluoksnio pigmentus, pilkuose dažuose (1, 12, 15, 16) aptikta pablukusios smaltos ir švino baltojo; gelsvuose dažuose (2, 7) dominuoja švino alavo geltonasis pigmentas, o baltuose (3, 9, 11, 13) – švino baltasis pigmentas. Raudonus dažus (4, 8) sudaro cinoberio ir švino baltojo pigmento mišinys; mėlynai rusvos spalvos dažus (5, 14) – mėlynos spalvos vario pigmentas, pablukusi smalta ir švino baltasis. Juodi dažai (6) – medžio anglies ir švino baltojo pigmentų mišinys. Dažų rišamoji medžiaga – aliejus. Paveiklo paviršių dengia vidutinio storumo pageltusio lako sluoksnis.

Iš archyvinių dokumentų bei Lietuvos meno istorijos yra žinoma, kad paveikslas *Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje* buvo restauruojamas 1765 ir 1860 m. [152]. Dabar atliekant restauravimo medžiagų tyrimus nustatyta, kad tam tikri paveiklo tvarkybos darbai buvo atlikti ir XX a.

Ankstyviausio restauravimo metu 1765 m. paveikslas buvo priklijuotas prie kitos drobės naudojant rusvos spalvos nevienalytę masę, sudarytą iš miltų klijų, natūralios dervos ir kreidos. Rudai raudonos spalvos restauraciniu gruntu iš kreidos, švino baltojo ir ochros buvo užtaisyti tapybos ištrupėjimai ties apatiniu paveiklo kraštu. Gal būt tuo metu kai kur buvo paretušuota tapyba – raudonosios ochros turinčių dažų, užteptų ant lako sluoksnio, rasta tyrinėjant raudonų dažų mėginį (8)

Paveikslą restauruojant antrą kartą 1860 m., atskirais drobės gabalais buvo sutvirtinti atsiradę įplyšimai ir skylės; lopai priklijuoti raudonos spalvos gruntavimo mase, pagaminta iš kreidos, raudonosios ochros ir aliejaus.

Paskutinio tvarkymo metu paveikslo nugarinėje pusėje kurie lopai buvo priklijuoti sintetiniais klizais.

3.1.2.2 Optinė mikroskopija

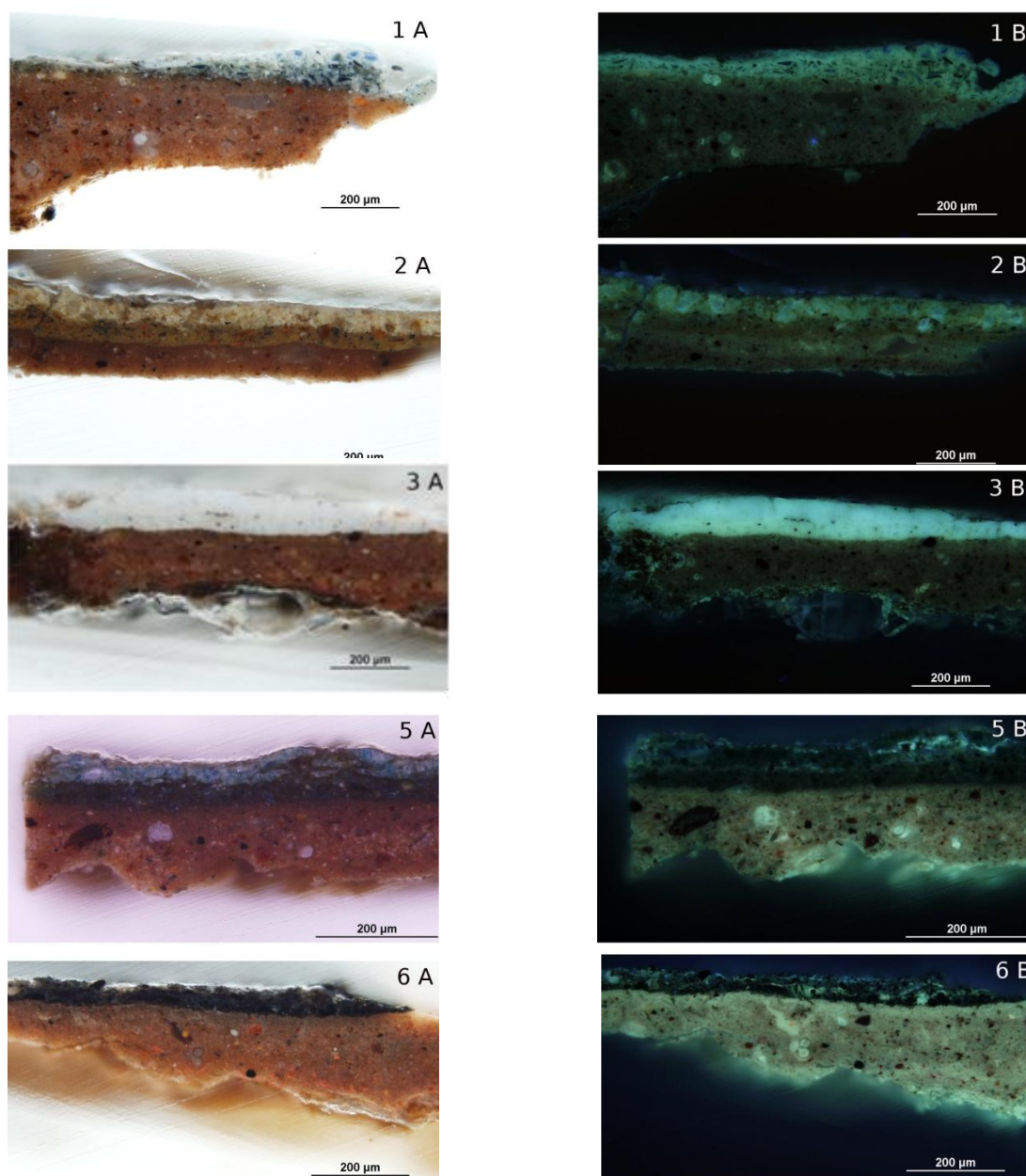
Šiuo metodu matomoje šviesoje ir taikant UV spinduliuotę nufotografuoti įvairių spalvų dažų mėginių skerspjūviai: šviesiai pilkų (1), gelsvų (2, 7), baltų (3, 9), mėlynai rusvų (5), juodų (6), raudonų (8) ir pilkų (10). Dažų mėginių skerspjūvių optinės nuotraukos suteikė informacijos apie tapybos sluoksnių eiliškumą, jų storį, pigmentų dalelių dydį, spalvą, jų pasiskirstymą dažuose ir duomenų apie lako sluoksnius [32]. Tapybos mėginių (1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10) skerspjūvių nuotraukos A – matomoje šviesoje ir B – taikant UV spinduliuotę ateiktos 19 paveiksle.

Pateikiame informatyviausių dažų mėginių skerspjūvių tyrimų rezultatus.

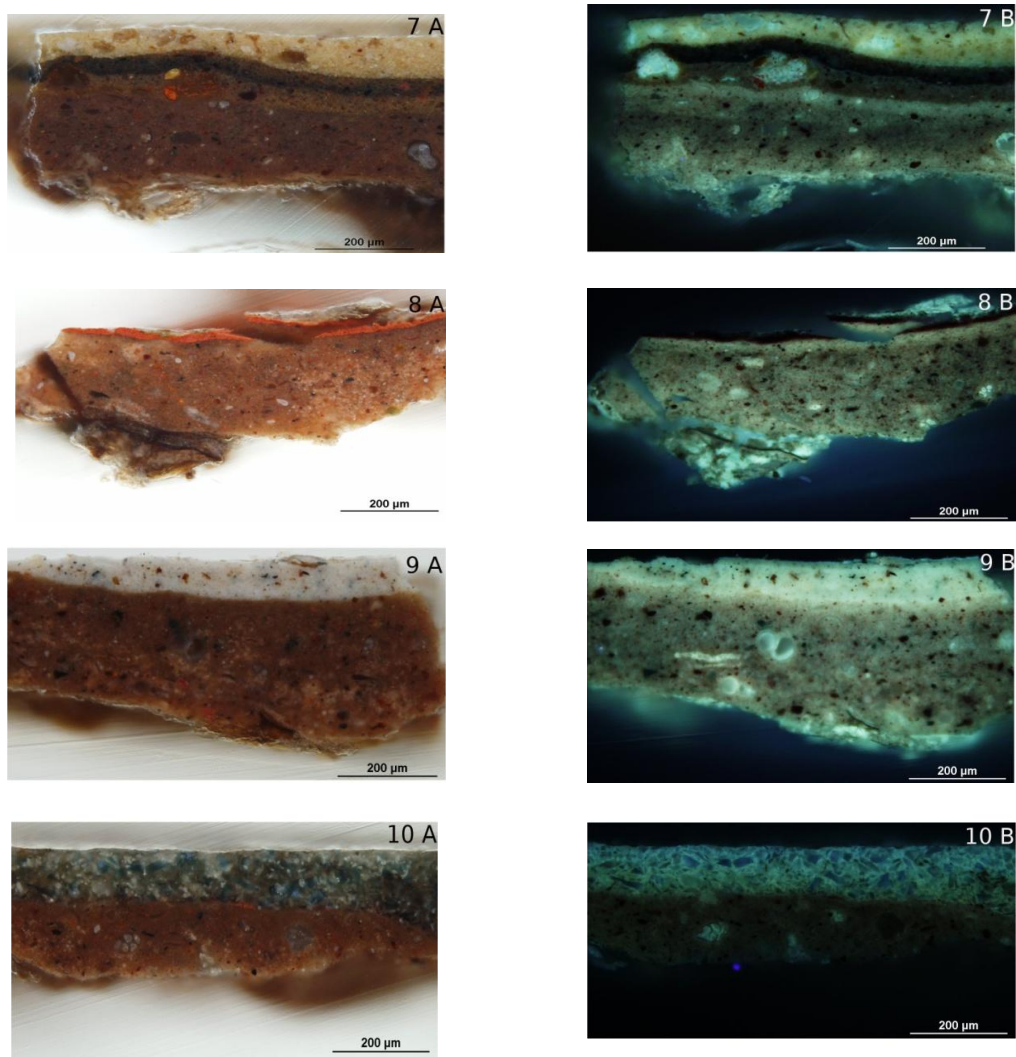
Iš 19 paveikslo 1A nuotraukos matome, kad šviesiai pilkų dažų mėginį (1) sudaro trys sluoksniai: nevienodo, 200–350 μm storio rudai raudono grunto sluoksnis, kuriame yra baltos, oranžinės, raudonos, rudos ir juodos spalvos netolygiai pasiskirsčiusių pigmentų dalelių; 75 μm storio pilkų dažų sluoksnis, kuriame galima išskirti netaisyklingos trikampio formos aštriomis briaunomis tamsiai mėlynas ir pablukusias smaltos daleles; 25–35 μm storio šviesiai pilkų dažų sluoksnis, kuriame matyti pilkšvos spalvos ir visiškai išblukusios stikliškos smaltos dalelės, bei balto pigmento dalelės. 1B nuotraukoje išryškėja riba tarp dviejų – pilko ir šviesiai pilko – dažų sluoksnių.

Pilkų dažų mėginio (10) 10 A nuotraukoje matome du sluoksnius: rudai raudonos spalvos gruntą ir 95 μm storio pilką dažų sluoksnį, kuriame yra stambių, netaisyklingos formos, aštriomis briaunomis, tamsesnės ir šviesesnės mėlynos spalvos smaltos dalelių; mėlynos spalvos skirtumas geriausiai matomas tarp panašaus dydžio dalelių. 10B Nuotraukoje galime dar aiškiau apibūdinti smaltos pigmento dalelių formą, dydį bei pasiskirstymą rišamojoje medžiagoje.

Lygindami šiuos mėginius (1, 10) galime apibūdinti labai svarbų autoriaus meninį principą, panaudotą lango rėmo tapyboje: baltais pigmentais pašviesintus pilkus dažus dailininkas panaudojo baigiamiesiems potėpiams – šviesesnėms vietoms pabrėžti.



19 pav. Tapybos mėginių skerspjūvių nuotraukos: A – matomoje šviesoje, B – naudojant UV spinduliuotę. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 320 kartų



19 pav. Tapybos mėginių skerspjūvių nuotraukos: A – matomoje šviesoje, B – naudojant UV spinduliuotę. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 320 kartų (tesinys)

Mėlynai rusvų dažų mėginio (5) 5A nuotraukoje matome keturis sluoksnius: nevienodo, 83–110 µm storio rudai raudoną gruntą, du skirtingų mėlynai rusvų atspalvių dažų sluoksnius ir lako sluoksnį. Taip pat matyti, kad apatinį dažų sluoksnį sudaro melsvos stikliškos smaltos pigmento dalelės, o viršutinį – grubokai sutrintos melsvos pigmento dalelės. Šio sluoksnio rusvą spalvą lemia pageltusi rišamoji medžiaga.

Gelsvų dažų mėginio (7) 7A nuotraukoje – keturi sluoksniai: rudai raudonas gruntas, kuriame yra baltos, oranžinės, raudonos, rudos ir juodos

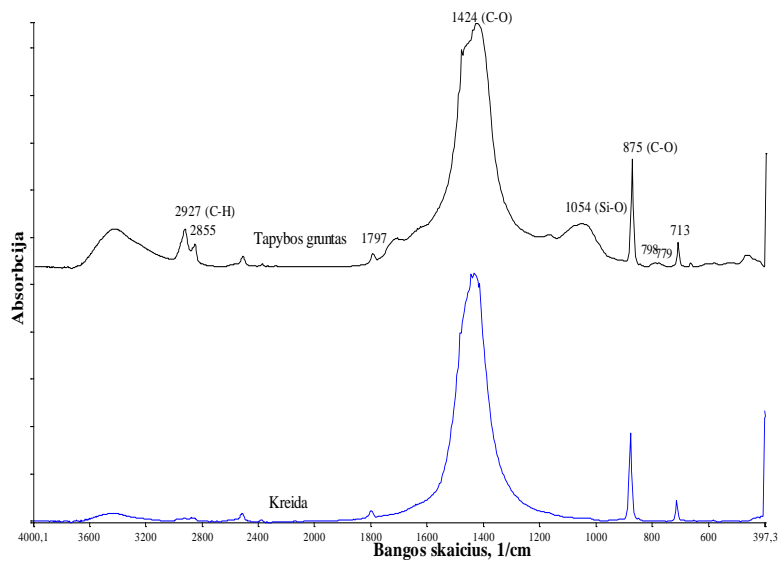
spalvos netolygiai pasiskirsčiusių pigmentų dalelių; du skirtingų rudų atspalvių dažų sluoksniai ir netolygus, 54–92 μm storio gelsvų dažų sluoksnis, kuriame yra gelsvo ir balto pigmentų dalelių.

Pastarojo mėginio (7) skerspjūvis atskleidžia dar vieną labai svarbų paveiklo sukūrimo ypatumą: dažų sluoksniai, užtepti vienas ant kito be lako tarp sluoksnių rodo, kad autorius tapė daugiasluoksnės tapybos principu.

3.1.2.3. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

FTIR metodu analizuota paveiklo autorinio grunto sudėtis, mėlyni dažai (5) ir ankstesnių restauravimų medžiagos.

Autorinio grunto ir palyginimui paimtos kreidos IR spektrai pateikti 20 paveiksle.



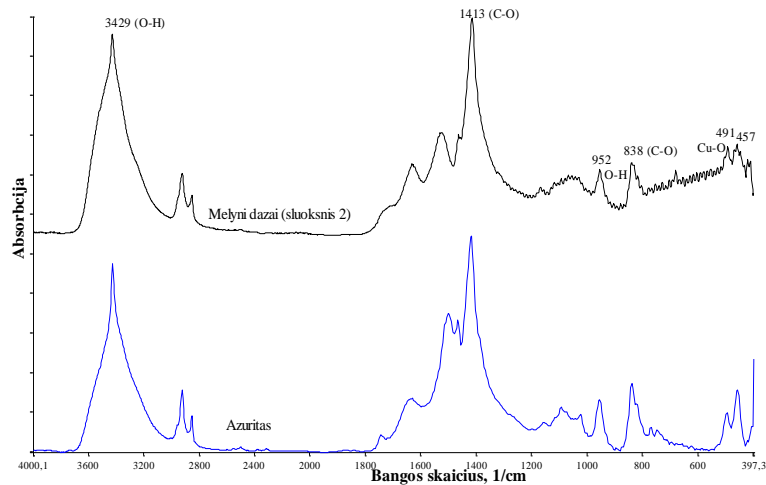
20 pav. Autorinio grunto ir kreidos IR spektrai

Paveiklo grunto IR spektre matome gana intensyvias absorbcines juostas ties 2927 cm^{-1} ir 2855 cm^{-1} , kurias galima priskirti aliejaus C–H ryšio valentiniams virpesiams. Tuo tarpu nematyti gana intensyvios, esteriniam ryšiui tarp glicerolio ir riebiųjų rūgščių charakteringos smailės ties 1744 cm^{-1} . Aliejams būdingos funkcinų grupių virpesių absorbcinės juostos ties 1653 cm^{-1} (riebiųjų rūgščių C=C), 1460 cm^{-1} (C–H), 1238 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} (C–O), 726 cm^{-1} (C–H, $(-\text{CH}_2-)_{n>4}$) yra užklojamos kreidos ir ochros

funkcinių grupių absorbcinėmis juostomis. Spektre visiškai neišryškėja mikrochemiškai nustatytų baltyminių medžiagų funkcinėms grupėms būdingos absorbcinės juostos $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (N–H), $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (C–H), $2800\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, žemo intensyvumo $2350\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ (N–H valentiniai virpesiai), $1680\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ (C=O, Amino I), $1560\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (N–H, Amino II) srityse ir ties 1450 cm^{-1} (C–H).

Grunto IR spektre dominuoja kreidai būdingos absorbcinės juostos ties 1796 , 1454 , 875 cm^{-1} ir 713 cm^{-1} . Plati intensyvi absorbcinė juosta, kurios maksimumas ties 1424 cm^{-1} , atitinka kreidos C–O valentinius virpesius. Beje, toje pačioje srityje yra ir švino baltojo pigmento C–O valentinių virpesių absorbcinė juosta ties 1411 cm^{-1} . Aštri intensyvi smailė ties 876 cm^{-1} būdinga kreidos C–O ryšio neplokštuminiams deformaciniams virpesiams. Spektre nematyti charakteringos smailės ties 839 cm^{-1} , kuri priskiriama švino baltojo pigmento C–O ryšio, nors švino baltasis pigmentas buvo nustatytas mikrocheminės kokybinės analizės metodu. Mikrochemiškai nustatyta ochrai galima būtų priskirti mažo intensyvumo absorbcines juostas ties 1054 , 799 , 779 cm^{-1} , kurios atitinka Si–O ryšio virpesius; neintensyvi dubletinė absorbinė juosta ties 799 ir 779 cm^{-1} charakteringa būtent kvarcui. Kadangi gamtinė ochra – geležingų mineralų erozijos produktas – gaunama mechaniškai perdirbant, perplaunant ir sodrinant gamtines hidroaliumosilikatines uolienas, todėl gamtinių ochrų IR spektruose dažniausiai yra ir kvarcui, ir silikatams, ir karbonatams būdingų absorbcinių juostų [104, 112]. Grunto IR spektre esančios silikatams būdingos absorbcinės juostos rodo, kad buvo panaudota gamtinės kilmės ochra. Gamtinės ochros dažančioji medžiaga yra bevandenis geležies(III) oksidas hematitas Fe_2O_3 , kurio pigmente gali būti 12–95 % [159], jis turi charakteringas absorbcines juostas ties 535 ir 475 cm^{-1} . Tačiau kai tiriamojo mėginio sudėtyje be ochros dar esti didesni kiekiai kreidos ar kitų užpildų, ochros atpažinimas IR spektroskopijos metodu yra ganėtinai keblus [105].

Mėlynų dažų (5) ir palyginimui paimto azurito IR spektrai pateikti 21 paveiksle.



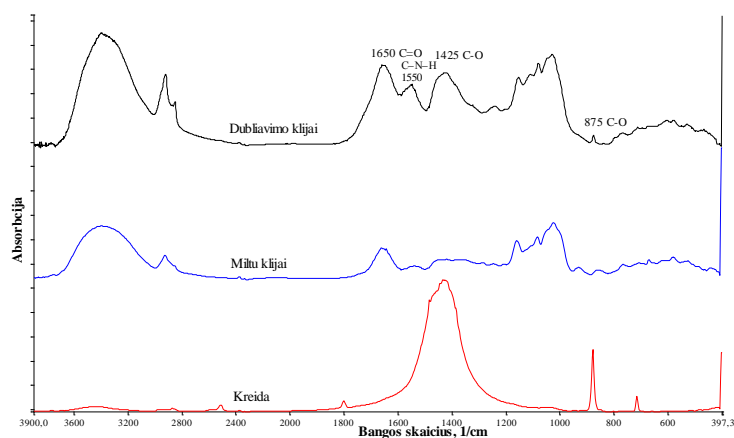
21 pav. Mėlynų dažų ir azurito IR spektrai

Mėlynų dažų IR spektre aiškiai matyti absorbcinė juosta ties 3429 cm^{-1} , kuri tiek aštria forma, tiek intensyvumu sutampa su palyginimui pateikto gamtinio azurito $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ absorbcine juosta šioje srityje. Ši juosta priklauso hidroksilo grupei, įeinančiai į pigmento sudėtį. Gana intensyvi suskaidyta absorbcinė juosta su maksimumu ties 1413 cm^{-1} atitinka azurito C–O ryšio valentinius virpesius, o aštri smailė ties 838 cm^{-1} atitinka azurito C–O ryšio neplokštuminius deformacinius virpesius. Neintensyvi aštri juosta ties 952 cm^{-1} priskiriama O–H ryšio virpesiams hidratiniuose karbonatuose. Mėlynų dažų IR spektro absorbcinės juostos ties 491 ir 457 cm^{-1} yra būdingos azurito Cu–O ryšio valentiniams virpesiams [42].

Ankstesnių restauravimų metu klijavimui naudotų medžiagų sudėčiai nustatyti mėginiai buvo paimti iš paveiklo nugarinės pusės skirtingų vietų. Restauravimui naudotų medžiagų bei palyginimui paimtų medžiagų spektrai pateikti 22–25 paveiksluose.

Pirmojo restauravimo 1765 m. metu paveikslas buvo priklijuotas prie kitos drobės naudojant rusvos spalvos nevienalytę masę; mikrocheminės kokybinės analizės metodu buvo nustatyta, kad ją sudaro miltų klijai, natūrali

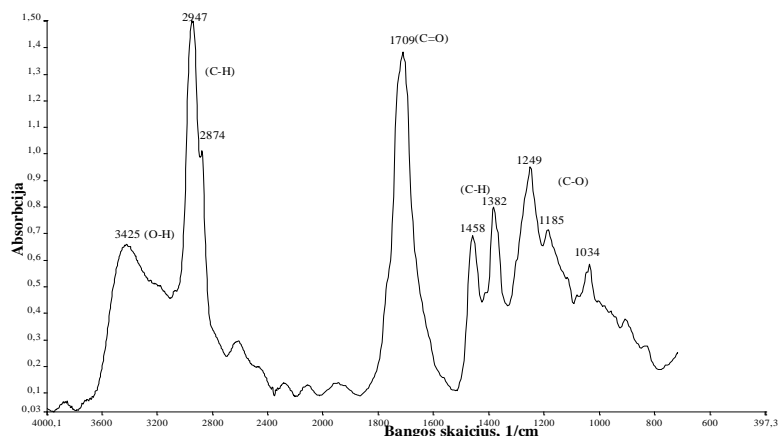
derva ir kreida. Klijavimo masės – dubliavimo klijų ir palyginimui paimtų kvietinių miltų klijų bei kreidos IR spektrai pateikti 22 paveiksle.



22 pav. Dubliavimo klijų, kvietinių miltų klijų ir kreidos IR spektrai

Dubliavimo klijų IR spektro plati absorbcinė juosta, turinti maksimumą ties 3430 cm^{-1} , priskirtina hidroksilo grupei, o absorbcinės juostos ties 2922 cm^{-1} ir 2854 cm^{-1} būdingos metilo grupei. Vidutinio intensyvumo smailės ties 1650 cm^{-1} (C=O) ir 1550 cm^{-1} (C–N–H) galėtų priklausyti miltų klijuose esančių baltyminių medžiagų funkcinių grupių virpesiams. Plati absorbcinė juosta, suskaidyta į smailes ties 1154 , 1080 ir 1025 cm^{-1} , rodo angliavandenių C–O ryšio valentinius virpesius. Absorbcinė juosta su maksimumu ties 1425 cm^{-1} ir smailė ties 873 cm^{-1} atitinka kreidos C–O ryšio virpesius.

Dubliavimo klijų IR spektre neišryškėja natūraliai dervai būdingos absorbcinės juostos vidurinėje IR spektro srityje ir karboksilinės grupės virpesių absorbcinė juosta ties 1715 cm^{-1} , nes dubliavimo klijuose yra per mažas dervos kiekis, lyginant su kitais komponentais. Todėl dervą iš dubliavimo klijų mėginio ekstrahavome etanoliu, išdžiovinome ir užrašėme IR spektrą. Natūralios dervos, esančios dubliavimo klijuose, IR spektras pateiktas 23 paveiksle.



23 pav. Natūralios dervos, esančios dubliavimo klijuose, IR spektras

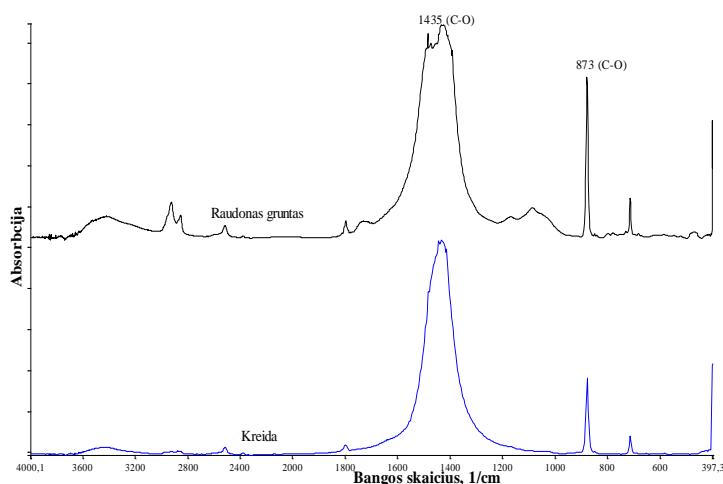
Palyginę natūralių dervų kanifolijos, damaros, mastikos ir kt. IR spektrus nustatėme, kad tiriamosios dervos visos pagrindinės absorbcinės juostos ir jų intensyvumai sutapo su kanifolijos dervai būdingomis absorbcinėmis juostomis: 3425 cm^{-1} (O–H), 2947 , 2874 cm^{-1} (C–H), 1709 cm^{-1} (C=O), 1458 , 1382 cm^{-1} (C–H), 1249 , 1185 , 1034 cm^{-1} (C–O) [104].

Antrojo restauravimo 1860 m. metu paveikslo įplyšimai ir skylės buvo užklijuotos drobiniais lopais, klijavimui naudojant raudonos spalvos grunto masę, pagamintą iš kreidos, raudonosios ochros ir aliejaus. Raudono grunto ir kreidos IR spektrai pateikti 24 paveiksle.

Raudonos spalvos grunto IR spektre dominuoja kreidai būdingos absorbcinės juostos: plati absorbcinė juosta, kurios maksimumas ties 1435 cm^{-1} , atitinka kreidos C–O valentinius virpesius, o aštri juosta ties 873 cm^{-1} būdinga kreidos C–O ryšio neplokštuminiams deformaciniams virpesiams. Mažo intensyvumo absorbcines juostas ties 1054 , 799 , 779 cm^{-1} galima priskirti Si–O ryšio virpesiams: neintensyvi dubletinė absorbinė juosta ties 799 ir 779 cm^{-1} yra charakteringa būtent kvarcui.

Šiuo atveju IR spektre negalime išskirti raudonajai ochrai spalvą suteikiančio hematito Fe_2O_3 absorbcinių juostų ties 535 , 475 cm^{-1} . Tačiau ochrą mėginyje rodo IR spektre matomos absorbcinės juostos, būdingos aliumo silikatams, kurie dažniausiai yra gamtinės ochros matrica [104]. Be jokios

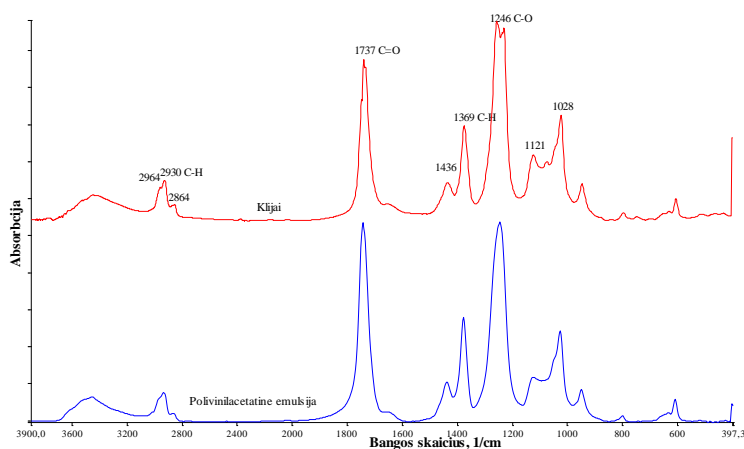
abejonės, būtų ganėtinai keblu identifikuoti ochrą tik pagal IR spektrą, prieš tai neatlikus optinės ir mikrocheminės kokybinės analizės.



24 pav. Raudonos spalvos grunto ir kreidos IR spektrai

Lopų klijavimui naudoto raudono grunto rišamosios medžiagos kiekis, lyginant su kitais komponentais, yra pernelyg mažas, todėl IR spektre neišryškėja aliejui būdingos absorbcinės juostos.

Paveikslą tvarkant XX a. kurie lopai nugarinėje pusėje buvo priklijuoti sintetiniais klijais. Šių klijų ir palyginimui pasirinktos polivinilacetatinės VAE – vinilacetato ir etileno kopolimero – emulsijos IR spektrai pateikti 25 paveiksle.



25 pav. Lopų klijavimui panaudotų klijų bei polivinilacetatinės emulsijos (VAE – vinilacetato ir etileno kopolimero emulsija) IR spektrai

Lopų klijavimui panaudotų klijų IR spektre aiškiai matyti šios absorbcinės juostos: 2933 cm^{-1} (C–H) ir 1737 cm^{-1} (C=O); 1436 cm^{-1} ir 1369 cm^{-1} (C–H); 1246 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} ir 1028 cm^{-1} (C–O). Jos sutampa su palyginimui pateiktos vinilacetato ir etileno kopolimero (VAE) emulsijos absorbcinėmis juostomis bei literatūroje [111] aprašytais polivinilacetatinių emulsijų IR spektrais.

3.1.2.4. Rentgeno spindulių dispersinė analizė

Anksčiau aprašytų tyrimų rezultatus papildėme duomenimis, gautais atlikus šviesiai pilkų (1), mėlynai rusvos spalvos (5), gelsvų (7) ir pilkų (10) dažų mėginių elementinės sudėties tyrimus skirtinguose skerspjūvių taškuose SEM/EDX metodu; jie pateikti 8–10 lentelėse.

Iš EDX analizės rezultatų galime daryti išvadą, kad visų analizuotų mėginių apatiniame rudai raudonos spalvos grunto sluoksnyje yra gamtinės kreidos, ochros, švino baltojo ir suriko. Svarbios informacijos gauta iš dažų sluoksnių SEM/EDX analizės.

Šviesiai pilkų ir pilkų dažų (1, 10) SEM/EDX analizės rezultatai pateikti 8 lentelėje.

8 lentelė. Šviesiai pilkų (1) ir pilkų dažų (10) elementinė sudėtis nustatyta SEM/EDX metodu skirtinguose mėginių skerspjūvių taškuose, masės %

Mėginys		Mg	Al	Na	Si	Cl	K	Ca	Fe	Pb	Co	Ni	As
Mėginys 1	Gruntas 1a	1,4	1,8	–	4,1	0,00	0,9	79,6	4,2	7,9	–	–	–
	Gruntas 1b	–	1,5	–	13,5	0,4	0,9	72,8	4,2	6,7	–	–	–
	Gruntas 1c	–	–	–	0,8	–	–	4,3	0,8	94,1	–	–	–
	Dažų sl.2a	–	1,2	–	24,7	–	5,1	4,9	1,8	59,1	1,8	1,1	0,4
	Dažų sl.2b	–	1,7	–	65,0	–	14,5	2,8	2,1	10,2	3,3	–	0,5
	Dažų sl.3a	–	1,5	–	59,4	–	24,9	2,1	1,6	7,3	2,3	–	0,9
	Dažų sl.3b	–	1,2	–	20,6	–	1,8	9,2	0,8	65,9	0,6	–	0,0
	Dažų sl.3c	–	1,6	–	54,5	–	25,4	2,5	2,1	9,9	3,3	–	0,8
Mėginys 10	Gruntas 1a	1,2	1,8	–	4,7	–	1,3	78,3	4,1	8,6	–	–	–
	Gruntas 1b	–	–	–	1,8	–	–	98,2	–	–	–	–	–
	Gruntas 1c	1,0	3,9	2,1	14,2	1,1	4,2	63,3	1,5	8,6	–	–	–
	Gruntas 1d	–	3,3	–	7,8	0,3	1,3	75,5	4,8	7,0	–	–	–
	Dažų sl.2a	–	1,6	0,6	58,4	1,2	1,3	7,1	2,1	13,8	2,7	–	0,2
	Dažų sl.2b	–	2,7	0,7	63,7	–	22,2	2,7	1,2	4,7	1,8	–	0,2
	Dažų sl.2c	–	1,8	–	69,9	–	4,9	4,8	2,5	13,3	2,8	–	0
	Dažų sl.2d	–	1,9	1,7	62,5	–	20,4	2,6	1,9	6,5	2,6	–	0

Pirmojo mėginio (1) abu autoriniai dažų sluoksniai yra kokybiškai vienodi, juos sudaro smaltos ir švino baltojo pigmentai bei nedideli kiekiai kreidos. Tačiau SEM/EDX metodu nustatyta, kad smaltos pigmentų kiekybinė sudėtis yra skirtinga: apatiniame sluoksnyje esančioje smaltoje nustatyta 5,09–14,53 % K, 4,87–2,76 % Ca, 24,75–65 % Si; viršutiniame – 24,97–25,37 % K, 2,06–2,45 % Ca, 54,52–59,41 % Si. Taigi abiejuose dažų sluoksniuose esančią smaltą galima laikyti kalio kalcio silikatinio stiklu, tačiau viršutinio dažų sluoksnio smaltoje kalio kiekis yra gerokai didesnis.

Pilkų dažų mėginio (10) dažų sluoksnyje taip pat rasta smaltos, švino baltojo ir nedideli kiekiai kreidos. SEM/EDX metodu smaltoje nustatyta 0,68–1,72 % Na, 20,36–22,18 % K, 2,59–2,74 % Ca ir 62,45–63,71 % Si, tokios sudėties smaltą galima laikyti natrio kalio kalcio silikatinio stiklu.

Akivaizdu, kad smaltos pigmentai buvo pagaminti naudojant skirtingas technologijas. Tačiau toliau lygindami abiejų mėginių (1, 10) smaltos pigmentų SEM/EDX analizės rezultatus, matome, kad kobalto koncentracija nedaug skiriasi, ji yra atitinkamai 2,28–3,30 % ir 1,85–2,83 %; gana mažas arseno kiekis – atitinkamai 0,85–0,92 ir 0–0,24 %; tai leidžia manyti, kad prieš naudojimą kobalto rūda buvo iškaitinta. Be to, gaminant nebuvo pridėta mangano oksido, kuris pagerina smaltos pigmento spalvą [38, 147].

Smalta – vienas iš populiariausių XVI–XVII a. mėlynų pigmentų Europos tapyboje – kobalto oksidu nudažytas kalio silikatinis stiklas, kurio sudėtyje aptinkama 66–72 % SiO₂, 0–21 % K₂O, 2–18 % CoO, 0–8 % AsO₃ ir nedideli kiekiai kalcio, mangano, geležies ir kt. oksidų. Manoma, kad kobalto junginiais nuspalvintas stiklas buvo pradėtas naudoti XV a. Venecijoje; vėliau smaltą gamino Bohemijoje, Saksonijoje, Nyderlanduose. Dėl nedidelės dengiamosios gebos smalta aliejiniuose dažuose būdavo maišoma su švino baltuoju pigmentu [32, 160].

Mėlynai rusvų dažų (5) SEM/EDX analizės rezultatai pateikti 9 lentelėje.

9 lentelė. Mėlynai rusvų (5) dažų elementinė sudėtis nustatyta SEM/EDX metodu skirtinguose mėginio skerspjūvio taškuose, masės %

Skerspjūvio vieta	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Pb	P	Cl
Gruntas 1a	–	1,4	5,1	1,3	74,9	6,2	1,2	9,9	–	–
Gruntas 1b	–	–	–	–	3,8	0,7	0,8	94,7	–	–
Gruntas 1c	2,5	1,5	2,6	–	32,3	6,5	2,7	52,0	–	–
Gruntas 1d	1,2	2,5	4,9	0,7	76,9	3,9	1,5	7,2	1,3	6,4
Dažų sl.2a	1,6	2,1	8,9	2,7	4,8	1,2	32,3	39,9	–	–
Dažų sl.2b	–	1,7	2,6	0,7	5,3	0,6	73,7	12,7	–	3,2
Dažų sl.2c	1,0	1,5	17,7	2,5	8,5	1,8	31,1	31,1	–	4,6
Dažų sl.3a	–	–	1,7	0,2	1,6	0,7	80,7	7,6	–	7,5
Dažų sl.3b	–	0,5	1,5	–	2,1	0,7	65,9	20,1	–	9,2

10 lentelė. Gelsvų (7) dažų elementinė sudėtis nustatyta SEM/EDX metodu skirtinguose mėginio skerspjūvio taškuose, masės %

	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	As	Pb	P	Ti	S	Mn	Sn
Gruntas_1	2,1	2,5	8,1	1,0	69,1	6,3	–	10,9	–	–	–	–	–
Dažų sl. 2a	0,8	6,4	11,6	0,9	50,5	9,2	–	18,9	1,3	0,6	–	–	–
Dažų sl. 2b	–	–	–	–	4,7	1,4	–	93,9	–	–	–	–	–
Dažų sl. 2c	–	–	1,1	–	2,8	0,9	45,6	–	–	–	49,6	–	–
Dažų sl. 2d	–	5,3	6,7	1,5	17,6	5,5	–	63,5	–	–	–	–	–
Dažų sl. 2e	1,7	4,3	13,5	1,1	35,5	16,7	–	20,4	4,2	0,8	–	1,9	–
Dažų sl. 2f	–	2,3	4,4	–	11,5	4,2	–	77,67	–	–	–	–	–
Dažų sl. 3a	–	–	92,0	–	2,1	0,9	–	5,0	–	–	–	–	–
Dažų sl. 3b	1,4	3,7	8,9	0,9	40,3	16,1	–	24,1	2,3	0,9	–	1,4	–
Dažų sl. 4a	–	5,2	8,6	–	3,3	3,9	–	72,4	–	–	–	–	6,7
Dažų sl. 4b	–	2,0	4,6	–	2,5	1,6	–	69,2	–	–	–	–	20,2
Dažų sl. 4c	–	–	0,8	–	2,5	0,9	–	54,3	–	–	–	–	41,5
Dažų sl. 4d	–	–	0,9	–	1,8	1,1	–	96,2	–	–	–	–	–
Dažų sl. 4e	–	–	2,6	–	5,9	2,7	–	88,7	–	–	–	–	–

Mėlynai rusvos spalvos mėginyje (5) yra du skirtingos cheminės sudėties dažų sluoksniai: apatinis rudai mėlynas, kuriame yra smaltos, švino baltojo pigmento, azurito ir nedidelis kiekis kreidos; ir viršutinis melsvai rusvas, sudarytas iš azurito ir švino baltojo mišinio bei nedidelio kiekio kreidos. Mėlynų dažų sluoksnio matomas parusvėjimas atsirado dėl rišamosios medžiagos ir tapybą dengiančio lako pageltimo.

Apatiniame dažų sluoksnyje pablukusi pilkšvos spalvos smalta lengvai atpažįstama iš pailgų dalelių, aštriomis apskilusiomis briaunomis [38]; azurito pigmentas išsiskiria skaisčia mėlyna spalva, sudaranti ryškų kontrastą su švino baltuoju pigmentu. Viršutiniame sluoksnyje dominuoja grubokai sutrinto azurito dalelės. Mėlynas azuritas šiame dažų mėginyje buvo identifikuotas ir FTIR metodu.

Dviejų mėlynos spalvos – smaltos ir azurito – sluoksnių derinys dažnas ir būdingas J. Berchhoffo tapybai, jis buvo aptiktas ir anksčiau tyrinėtuose kituose kūriniuose, pvz., *Visų Šventųjų* paveiksle, saugomame Vilniaus arkikatedroje.

Gelsvų dažų (7) SEM/EDX analizės rezultatai pateikti 10 lentelėje.

Šiame mėginyje yra bent trys dažų sluoksniai, liudijantys daugiasluoksnės tapybos principą, būdingą J. Berchhoffo kūrybai. Apatinis rudas dažų sluoksnis sudarytas iš gamtinės kreidos, mangano turinčios ochros, švino baltojo, suriko ir auripigmento As_2S_3 , kuris čia gali būti laikomas kaip priemaiša. Viduriniajame rudame dažų sluoksnyje – gamtinės kreidos, mangano turinčios ochros ir švino baltojo pigmento mišinys. Viršutinis gelsvas dažų sluoksnis sudarytas iš švino alavo geltonojo ir švino baltojo pigmentų.

Atrodytų, kad ochrų identifikavimas turėtų būti išsamiausiai išstudijuotas, nes tai vienas iš seniausių ir dažniausiai naudotų mineralinių dailės pigmentų. Ochros pavadinimas yra bendrinis, jis nusako geltonos, raudonos, rudos, žalios ir net juodos spalvos pigmentus, kurių chromoforas yra geležies oksidas [112] Ochros spalva priklauso nuo keleto faktorių, pirmiausia, nuo geležies oksido prigimties, pvz., tamsesnės raudonos spalvos ochroje yra daugiausia haematito Fe_2O_3 , o geltonoji ochra yra turtingesnė hidratuoto geležies oksido getito Fe_2O_3

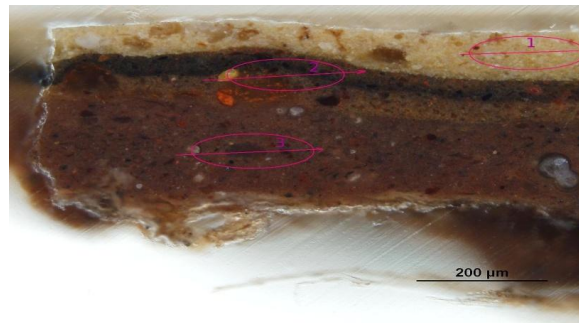
· H_2O arba $FeO(OH)$; ochros spalvą ir atspalvį gali lemti natūralios kitų medžiagų, pvz., molio mineralų, kvarco, kitų metalo oksidų, priemaišos, būdingos tam tikrai geografinei vietai, chromoforo pasiskirstymas ir pan. Be to, kai kurie ochrų eilės pigmentai yra nuo seniausių laikų gaunami dirbtiniu būdu – degtoji siena, degtoji umbra ir t.t. Atskirti skirtingos spalvos ochros rūšis nėra taip sudėtinga, tačiau panašių atspalvių ochros pigmentų identifikavimas yra keblus. Tai yra viena iš rimčiausių problemų, identifikuojant, pvz., raudonosios ochros rūšis, kurios pasižymi gausybe atspalvių ir nusakomos tokiais pavadinimais, kaip *caput mortuum*, hematitas, raudonoji ar „šiltai raudona“ ochra, gamtinė siena, degtoji siena, įvairių rūšių umbra ir kt. Minimalų ochros atspalvį gali nulemti nedideli įvairių gamtinių priemaišų kiekiai. Todėl gelsvų dažų mėginio dviejų rudos spalvos sluoksnių (19 pav. 7A) ingredientus, kuriuose dominuoja Fe ir yra mangano, apibūdinome tik kaip mangano turinčią ochrą, o ne umbrą (jos sudėtyje yra mangano junginių) tik todėl, kad, labiausiai tikėtina, čia yra kelių ochros rūšių, tame tarpe ir umbros, mišinys.

Gelsvų dažų sluoksnyje nustatyti Pb, Sn ir Si kiekiai – atitinkamai 54,26–96,23 %, 6,74–41,53 % ir 0,84–8,56 %, leido padaryti prielaidą, kad geltonas pigmentas gali būti II tipo švino alavo geltonasis pigmentas. Meno kūrinių technologijų istorijoje žinomi du Pb–Sn geltonojo pigmento tipai: I tipas – Pb_2SnO_4 ir II tipas – $PbSnO_3$ arba $PbSn_{1-x}Si_xO_3$. I tipo švino alavo geltonasis pigmentas nuo seniausių laikų buvo naudojamas stiklo gamyboje kaip drumstiklis, kaip geltonas pigmentas stiklo dažymui, kaip žaliava gaminant II tipo Pb–Sn geltonąjį pigmentą; tapyboje jis buvo plačiai naudojamas nuo 1300 m. [146, 161–163]. Tyrėjai [145, 164] įrodė, kad tapybos mėginiuose I ir II tipų Pb–Sn geltonųjų pigmentų neįmanoma atskirti atlikus tik elementinės sudėties analizę, net jei ir būtų nustatytas švino ir alavo santykis $Pb:Sn \approx 1$ ir būtų identifikuotas nedidelis kiekis SiO_2 , kuris rodytų, kad esama II tipo švino alavo geltonojo pigmento. Apibendrinę rezultatus mokslininkai padarė išvadą, kad Pb:Sn santykis nėra specifinis kuriam nors Pb–Sn geltonojo pigmento

tipui, taigi molekulinė pigmento struktūra gali būti identifikuota tik XRD arba Ramano spektroskopijos metodu.

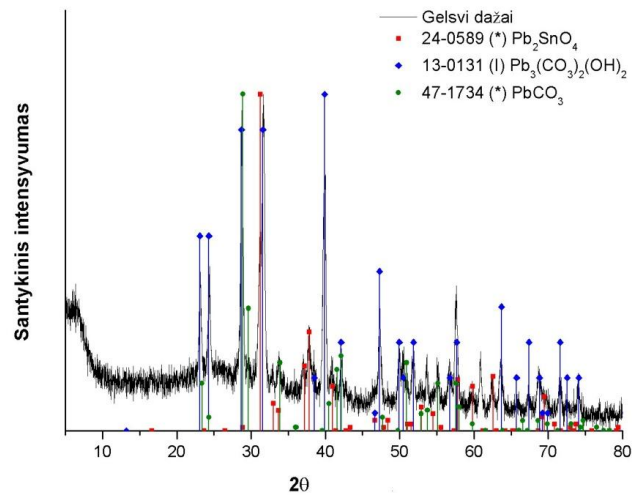
3.1.2.5. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Gelsvų dažų mėginys (7) analizuotas μ XRD metodu trijuose skirtinguose taškuose, kurių vietos pažymėtos schemoje (26 pav.): 1 taškas – gelsvi dažai, 2 taškas – rudi dažai, 3 taškas – gruntas.



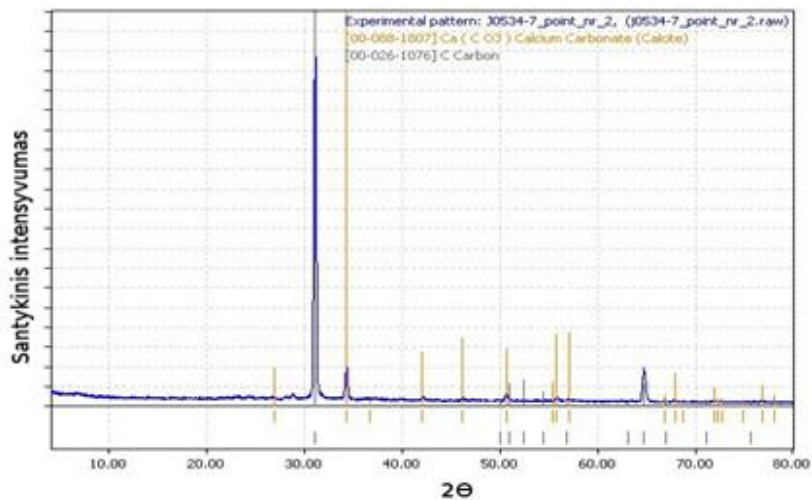
26 pav. Gelsvų dažų mėginio (7) μ XRD analizės schema

μ XRD metodu nustatyta, kas gelsvuose dažuose esantis geltonas pigmentas yra I tipo Pb–Sn geltonasis Pb_2SnO_4 . Gelsvų dažų difraktogramoje (27 pav.) identifikuotos trys fazės: švino ir alavo oksido Pb_2SnO_4 (JCPDS No. 24-0589), švino baltojo pigmento, kurį sudaro hidrocerusitas $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (JCPDS No.13-0131) ir trečioji – cerusito PbCO_3 (JCPDS No. 47-1734). Mokslininkai, tyrinėję Renesanso epochos tapybos mėginius μ XRD metodu, nustatė, kad dažuose esančių dviejų švino karbonato fazių – hidrocerusito ir cerusito – santykis gali būti labai skirtingas, jis priklauso nuo pigmentui gaminti naudotų žaliavų geografinės kilmės, laikmečio techninių galimybių ir žinių bei mokėjimo šį pigmentą pagaminti. Be to, jis tikriausiai susijęs su švino baltojo pigmento gamybos sąlygomis [149].



27 pav. Gelsvų dažų 1 taško Rentgeno spindulių difraktograma

Analizuodami rudus dažus (2 taškas) tikėjomės identifikuoti pigmentą, kurį EDX rezultatų aptarime vadiname mangano turinčia ochra. μ XRD difraktograma pateikta 28 paveiksle. Deja, dvi difraktogramoje identifikuotos fazės priskirtos angliai (JCPDS No. 26-1076) ir kalcio karbonatui – kalcitui CaCO_3 (JCPDS No. 88-1807).



28 pav. Rudų dažų 2 taško Rentgeno spindulių difraktograma

Trečiojo taško – grunto – difraktograma rodo amorfinei medžiagai, greičiausiai grunto rišamajai medžiagai būdingą kreivę, todėl šios difraktogramos nepateikiame.

Apibendrinę mikrocheminės, OM, FTIR, SEM/EDX ir μ XRD analizės rezultatus galime detaliai apibūdinti J. Berchhoffo paveikslo *Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje* tapybos sandarą, naudotas tapybines medžiagas ir autoriaus kūrybos manierą. Paveikslas nutapytas XVII a. Vakarų Europos tapybai būdinga technika, panaudojant tuo metu rinkoje buvusias vietines ir importines medžiagas. Paveikslo rudai raudoname emulsiniame grunte yra gamtinės kreidos, ochros, švino baltojo pigmento ir nedideli kiekiai suriko ir medžio anglies pigmentų. Aliejinė tapyba daugiasluoksni, švino baltuoju pašviesintais dažais sukurti šviesesni baigiamieji potėpiai; daug kur naudotas dviejų mėlynos spalvos – smaltos ir azurito – sluoksnių derinys. Dailininko paletėi būdingi pigmentai: švino baltasis, I tipo švino alavo geltonasis, cinoberis, azuritas, smalta, medžio anglis ir įvairių, nuo geltonos iki rudos, spalvų ochros.

XVIII ir XIX a. būdingos restauravimo medžiagos patvirtina kūrinio ankstesnių 1765 ir 1860 m. restauravimų datas, o sintetinių klijų naudojimas atskleidžia naujausius XX a. nedokumentuotus paveikslo tvarkybos darbus.

3.1.3. Paveikslo *Šv. Marija ir Šv. Antanas su Kūdikiu* tapybos medžiagų ir technikos tyrimai

Paveikslo *Šv. Marija ir šv. Antanas su Kūdikiu* (29 pav.) B nuotraukoje skaičiais pažymėtos dažų mėginių paėmimo vietos; tokios pačios mėginių numeracijos (skliaustuose įrašant tiksliai skaičius) laikytasi aprašant mikrocheminės, OM, FTIR, SEM/EDX ir μ XRD analizės rezultatus.



29 pav. Nežinomas Lietuvos tapytojas Šv. Marija ir Šv. Antanas su Kūdikiu. 1746 m. A – paveikslas su aptaisais prieš restauravimą; B – paveikslas prieš restauravimą, nuėmus aptaisus: skaičiais pažymėtos dažų mėginių paėmimo vietos; C – užrašas paveikslo kairiajame apatiniame kampe: A: D: 1746.

3.1.3.1. Mikrocheminė kokybinė analizė

Atlikus paveikslo drobės pluošto morfologinius tyrimus nustatyta, kad tapybos pagrindas – lininis audinys, įklijintas baltyminių klijų. Preliminarinės mikrocheminės kokybinės analizės rezultatai rodo, kad drobė padengta vienasluoksniu rusvos spalvos gruntu, kuriame aptikta kreidos, ochros, nedideli kiekiai suriko ir anglies pigmento. Grunto rišamoji medžiaga – baltyminių klijų ir aliejaus mišinys. Visuose tyrinėtuose mėginiuose tarp grunto ir dažų sluoksnio yra balto padažio sluoksnis, kuriame dominuoja švino baltasis pigmentas. Žalių dažų mėginį (1) sudaro du skirtingos žalios spalvos dažų sluoksniai: apatinis pusiau skaidrus samaninės spalvos sluoksnis ir ryškesnės žalios spalvos viršutinis sluoksnis. Šiuose abiejuose dažų

sluoksniuose yra žalio vario pigmento ir švino baltojo. Mėlynuose dažuose (2, 6) aptikta Berlyno mėlynojo ir švino baltojo pigmentų; baltuose (3) – švino baltojo pigmento; raudonuose (4) – cinoberio ir švino baltojo; šių dažų sluoksnių dengia raudonos spalvos lesiruotė, kurioje yra raudono organinio pigmento. Geltonos spalvos dažų mėginyje (5), paimtame nuo Marijos karūnos, nustatytas polimentinis auksavimas. Rudus dažus (7) sudaro rudos spalvos ochros, medžio anglies ir švino baltojo mišinys. Visų dažų rišamoji medžiaga – aliejus. Paveikslo paviršių dengia vidutinio storumo pageltusio lako sluoksnis.

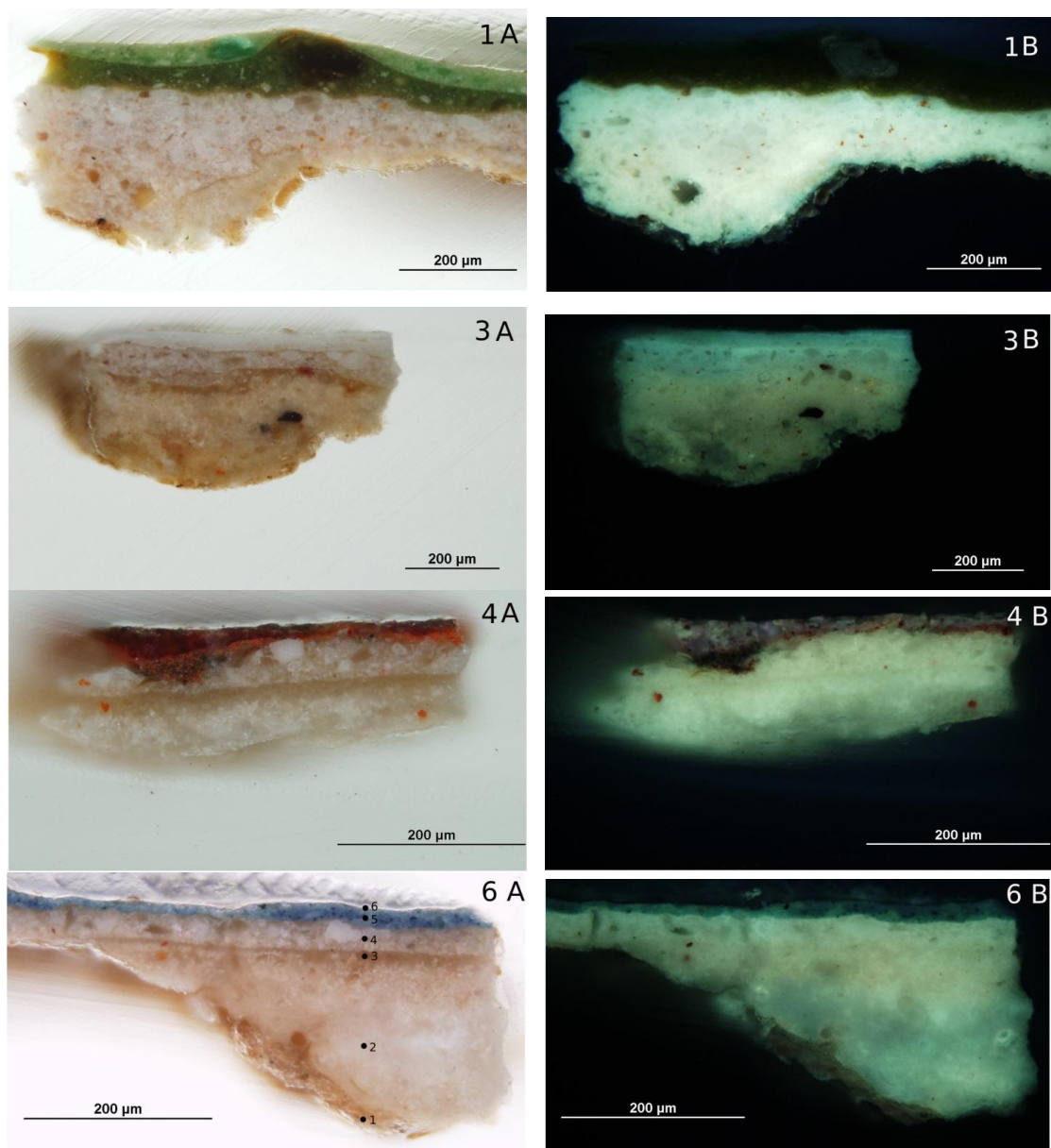
3.1.3.2. Optinė mikroskopija

Šiuo metodu tyrinėti žalios (1), baltos (3), raudonos (4) ir mėlynos (6) spalvos dažų mėginiai. Dažų mėginių skerspjūvių optinės nuotraukos matomoje šviesoje ir taikant UV spinduliuotę pateiktos 30 paveiksle.

Žalių dažų mėginio (1) 1A nuotraukoje matome penkis sluoksnius: 1 – rusvą drobės įkljinimo sluoksnį; 2 – rusvos spalvos gruntą, kuriame galima išskirti baltos, rusvos, oranžinės ir juodos spalvos pigmentus; 3 – nevienodo storio pusiau skaidrų dažų sluoksnį, kuriame samaninės spalvos medžiagos fone išryškėję tik baltos spalvos pigmento dalelės; tikėtina, kad šiame sluoksnyje yra vario rezinato; 4 – ryškesnės žalios spalvos dažų sluoksnį su ryškiai žaliomis ir baltomis pigmentų dalelėmis; 5 – lako sluoksnį.

Nuo paveikslo kairėje pusėje pavaizduotos draperijos paimtas žalių dažų mėginys (1) gerai apibūdina dailininko tapybos manierą: draperija nutapyta dviem skirtingo atspalvio ir ryškumo žalios spalvos dažų sluoksniais – ant tamsesnių dažų sluoksnio intensyviai žalios spalvos dažais sumodeliuotos ir vizualiai pagilintos audinio klostės. Panašiai nutapyta Marijos raudona suknelė: raudonų dažų mėginio (4) viršutinis raudonas sluoksnis laikytinas modeliuojamąja lesiruote. Mėlynos spalvos dažų mėginio (6), paimto nuo Marijos apsiausto, skerspjūvio nuotraukose matome tik vieną mėlynų dažų sluoksnį ant balto padažio, būdingą šviesnių fragmentų tapybai. Toks formų kūrimas būdingas Nyderlandų aliejinės tapybos technikai; taigi Lietuvos

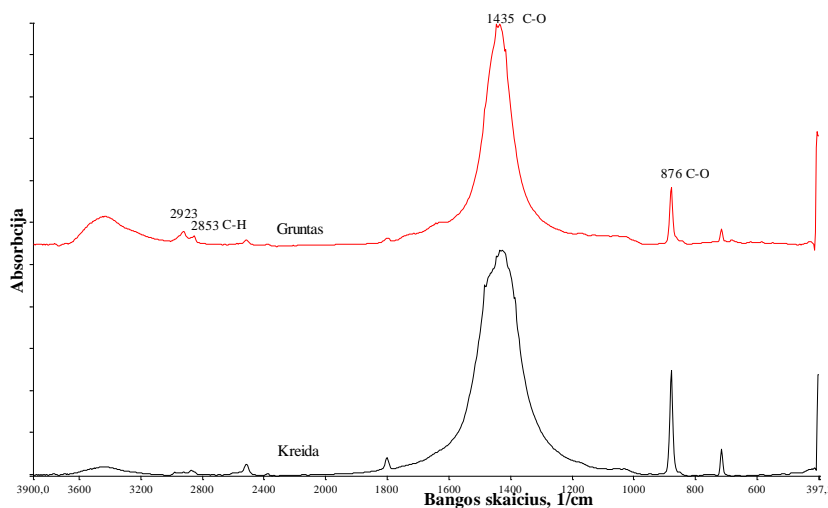
tapytojas buvo susipažinęs su nyderlandų meistrų darbais, o gal būt matė juos dirbančius savo aplinkoje ar svetur [29, 45, 165].



30 pav. Tapybos mėginių skerspjūvių nuotraukos: A – matomoje šviesoje, B – naudojant UV spinduliuotę. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 320 kartų

3.1.3.3. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

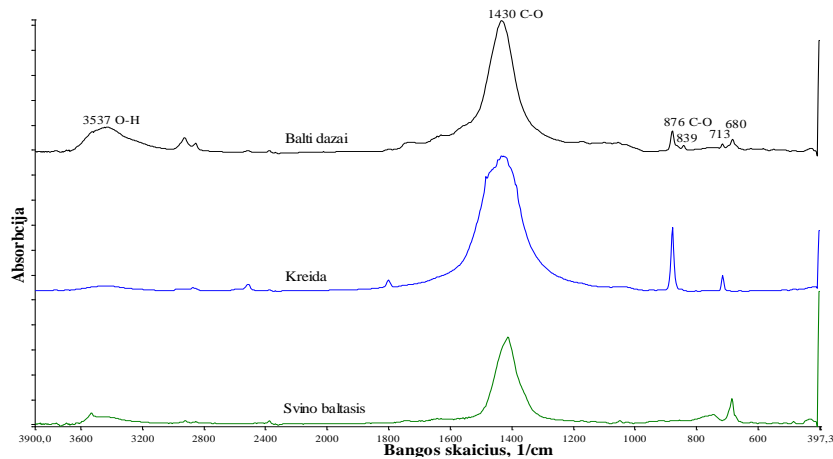
FTIR metodu analizuoti žalių (1), baltų (3) ir mėlynų (6) dažų mėginiai bei iš žalių dažų (1) mėginio mechaniškai atskirtas grunto mėginys. Pastarojo ir palyginimui paimtos kreidos IR spektrai pateikti 31 paveiksle.



31 pav. Tapybos grunto ir kreidos IR spektrai

Tapybos grunto IR spektre matome mažo intensyvumo absorbcines juostas ties 2923 cm^{-1} ir 2853 cm^{-1} , kurios būdingos aliejaus C–H ryšio valentiniams virpesiams. Aliejams būdingi funkinių grupių virpesiai ties 1653 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} ir 726 cm^{-1} yra užklojami kreidai būdingomis absorbcinėmis juostomis. Intensyvi ir plati absorbcinė juosta su maksimumu ties 1435 cm^{-1} atitinka kreidos C–O ryšio valentinius virpesius, o aštri ir intensyvi smailė ties 876 cm^{-1} būdinga C–O ryšio deformaciniams virpesiams. IR spektre visiškai nematyti mikrocheminės analizės metodu nustatytų baltyminių medžiagų, suriko ir ochros pigmentams būdingų absorbcinių juostų. Apibendrinę tapybos grunto IR spektrinės analizės rezultatus, galime tvirtinti, kad grunto sudėtyje dominuoja kreida.

Baltų dažų (3) bei palyginimui paimtų kreidos ir švino baltojo pigmento IR spektrai pateikti 32 paveiksle.

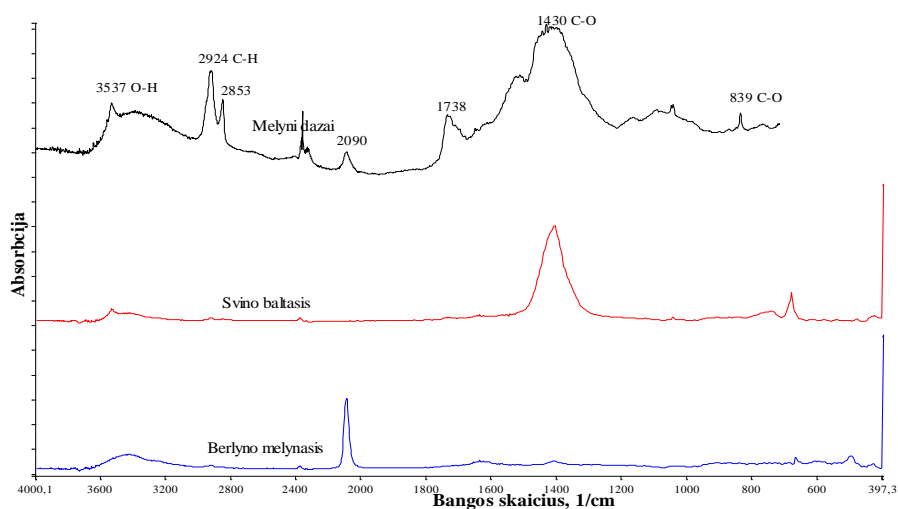


32 pav. Baltų dažų, kreidos ir švino baltojo pigmento IR spektrai

Mažo intensyvumo smailė ties 3537 cm^{-1} priskirtina švino baltojo pigmento O–H ryšiui. Plati ir intensyvi absorbcinė juosta ties 1431 cm^{-1} būdinga kreidos ir švino baltojo pigmentų C–O ryšio valentiniams svyravimams; juosta šiek tiek pasislinkusi ir yra tarp kreidos C–O ryšio ir švino baltojo pigmento C–O ryšio svyravimams būdingų bangos skaičių, nes analizuojama medžiaga – karbonatų mišinys.

Spektre akivaizdžiai matyti kreidos C–O ryšio deformaciniams virpesiams būdingos smailios juostos ties 876 cm^{-1} bei 713 cm^{-1} ir švino baltojo pigmento sudėtyje esančio švino karbonato juostos ties 839 cm^{-1} ir 680 cm^{-1} [42]. Šie karbonatų C–O ryšio virpesių absorbcinių juostų padėčių skirtumai priklauso nuo metalų katijonų ir gali būti naudojami karbonatų katijonams identifikuoti [104]. Baltuose dažuose FTIR metodu identifikuota kreida greičiausiai pateko mechaniškai atidalinant dažų sluoksnį nuo grunto.

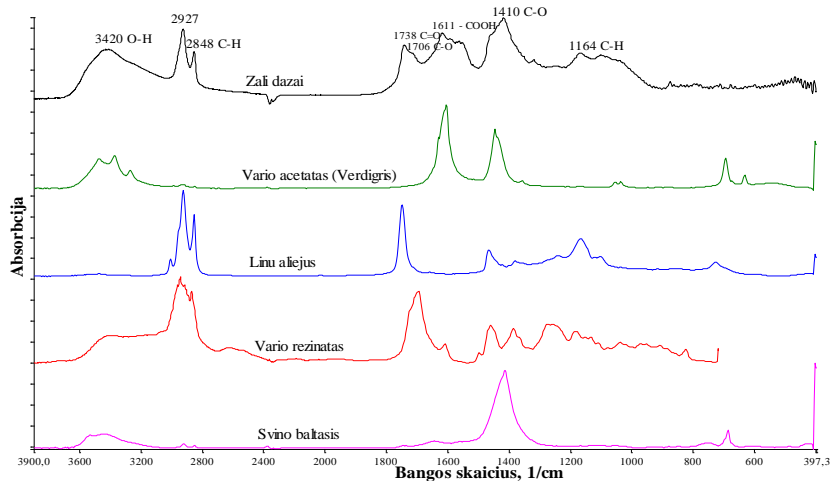
Mėlynų dažų (6) bei palyginimui pasirinkto Berlyno mėlynojo ir švino baltojo IR spektrai pateikti 33 paveiksle.



33 pav. Mėlynų dažų, Berlyno mėlynojo ir švino baltojo IR spektrai

Mėlynų dažų IR spektro gana intensyvi charakteringa smailė ties 3537 cm^{-1} priskirtina švino baltojo pigmento O–H ryšiui. Vidutinio intensyvumo absorbcinės juostos ties 2924 cm^{-1} ir 2853 cm^{-1} būdingos aliejaus C–H ryšio valentiniams virpesiams, o smailė ties 1738 cm^{-1} charakteringa esteriniam ryšiui. Kiti aliejams būdingi funkcinų grupių svyravimai – ties 1653 cm^{-1} (C=C), 1460 cm^{-1} (C–H), 1238 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} (C–O), 726 cm^{-1} (C–H (–CH₂–)_{n>4}) – mažai išryškėja. Smailė ties 2090 cm^{-1} atitinka Berlyno mėlynojo pigmento ciano grupės –C≡N būdingus valentinius virpesius. Intensyvi ir plati absorbcinė juosta ties 1431 cm^{-1} atitinka karbonatų C–O ryšiui, o smailė 839 cm^{-1} priklauso švino baltojo pigmento C–O ryšio neplokštuminiams deformaciniams virpesiams.

Iš žalių dažų mėginio (1) FTIR metodu analizuoti skirtingų atspalvių žalios spalvos sluoksniai, tačiau gauti visiškai identiški jų IR spektrai. Čia pateikiame vieną iš jų bei palyginimui – vario acetato (verdigris), vario rezinato, švino baltojo ir linų aliejaus spektrai; visi jie – 34 paveiksle.



34 pav. Žalių dažų, vario acetato (verdigris), vario rezinato, švino baltojo ir linų aliejaus IR spektrai

Žalių dažų IR spektre matyti kelioms medžiagoms būdingos absorbcinės juostos. Plačią absorbcinę juostą ties 3420 cm^{-1} iš dalies galima priskirti ir vario acetato pigmentui, ir oksiduotam aliejui – dažų rišamajai medžiagai. Beje, palyginimui pateikto vario acetato IR spektre šioje srityje matoma O–H ryšio absorbcinė juosta yra suskaidyta ir būdinga baziniam junginiui $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [45].

Vario acetato pigmentą taip pat apibūdina smailė ties 1611 cm^{-1} ir išplatėjusi juosta su maksimumu ties 1410 cm^{-1} , kurios priskiriamos acetato grupės C–O ryšio simetriniams ir nesimetriniams virpesiams. Deja, mūsų tiriamo mėginio atveju absorbcinę juostą ties 1410 cm^{-1} , galima priskirti tiek vario acetatui, tiek dažų sudėtyje esančiam švino baltajam. Gana intensyvias smailes ties 2927 ir 2848 cm^{-1} galima būtų priskirti aliejaus C–H ryšio virpesiams. Ryškiai matoma ir charakteringa smailė ties 1738 cm^{-1} yra būdinga aliejams ir priskiriama sudėtingų esterių karbonilo C=O ryšio virpesiams. Taip pat matyti labai mažo intensyvumo absorbcinė juosta ties 1706 cm^{-1} , kuri charakteringa natūralios dervos karboksilo C=O ryšio virpesiams. Pastaroji rodo, kad tikėtinas ir vario rezinato pigmentas; jam būdinga absorbcinė juosta ties 1600 cm^{-1} yra priskiriama jonizuotos karboksi grupės $-\text{COO}^-$ virpesiams. Vario rezinato pigmentas yra organinių rūgščių vario druska, dažniausiai

gaminama iš vario acetato ir Venecijos terpentino – europinio maumedžio *Larix decidua*, sakų. Tačiau vario rezinatas, jei jis yra mišinyje su vario acetatu, negali būti vienareikšmiškai nustatytas taikant tik FTIR metodą, nes vario acetato druska taip pat pasižymi absorbcine juosta 1615–1560 cm^{-1} srityje [45].

Apibendrinami FTIR analizės rezultatus galime manyti, kad žalių dažų (1) mėginio samaninės spalvos dažų sluoksnyje yra vario rezinato ir švino baltojo pigmento mišinys, o ryškiai žalios spalvos dažų sluoksnyje – vario acetato ir švino baltojo pigmentų mišinys. Natūralios dervos karboksiliniams C=O ryšiui būdinga juosta greičiausiai atsirado dėl to, kad mechaniniu būdu nepavyko atskirti labai plono dažų sluoksnio nuo jį dengiančio lako sluoksnio. Abiejų dažų sluoksnių rišamoji medžiaga – aliejus.

3.1.3.4. Rentgeno spindulių dispersinė analizė

Anksčiau aprašytų tyrimų rezultatus papildėme duomenimis, gautais atlikę žalios (1), raudonos (4) ir mėlynos (6) spalvos dažų mėginių elementinės sudėties tyrimus skirtinguose skerspjūvių taškuose SEM/EDX metodu; jie pateikti 11–13 lentelėse.

Iš SEM/EDX analizės rezultatų galime daryti išvadą, kad visų analizuotų mėginių gruntą sudaro gamtinė kreida, nedideli kiekiai suriko, ochros, cinoberio ir anglies pigmento; raudonų (4) ir mėlynų (6) dažų mėginiuose esantis baltas podažis – švino baltojo pigmento su nedideliu natūralios kreidos priedu mišinys. Svarbių duomenų gauta iš dažų sluoksnių SEM/EDX analizės.

Žalių dažų (1) SEM/EDX analizės rezultatai pateikti 11 lentelėje.

11 lentelė. Žalių dažų (1) elementinė sudėtis skirtinguose skerspjūvio taškuose nustatyta SEM/EDX metodu, masės %

	Si	Al	Ca	Pb	Fe	Cu	Cl	K
Gruntas 1	1,7	–	89,3	9,0	–	–	–	–
Gruntas 1a	0,4	0,6	3,5	95,4	–	–	–	–
Gruntas 1 b	8,9	–	82,6	8,5	–	–	–	–
Dažų sl. 2	0,5	0,6	6,3	91,3	0,7	0,5	–	–
Dažų sl. 2a	0,9	–	3,1	90,6	1,0	4,4	–	–
Dažų sl. 2b	0,9	–	4,4	90,9	–	3,8	–	–
Dažų sl. 3	1,2	–	28,8	29,2	–	38,8	1,2	0,8
Dažų sl. 3a	–	–	1,3	9,4	–	86,3	2,7	0,4
Dažų sl. 3b	–	–	2,3	56,6	–	41,1	–	–

Dabar galime detaliau apibūdinti žalių dažų mėginio (1) sluoksnių sudėtį: samaninės spalvos dažų sluoksnyje yra vario rezinato ir švino baltojo pigmento; ryškiai žalios spalvos dažų sluoksnį sudaro vario acetato ir švino baltojo pigmentai.

Raudonų dažų (4) SEM/EDX analizės rezultatai pateikti 12 lentelėje, mėlynų dažų (6) – 13 lentelėje. Raudonų dažų mėginio (4) dažų sluoksnių sudėtis būtų tokia: apatinį sluoksnį sudaro cinoberis ir švino baltasis; viršutinį – cinoberis, švino baltasis, raudonas organinis pigmentas, nusodinto ant aliuminio turinčio substrato, nedideli kiekiai gamtinės kreidos ir ochros. Mėlynuose dažuose (6) yra Berlyno mėlynojo, švino baltojo ir nedideli kiekiai gamtinės kreidos bei ochros.

12 lentelė. Raudonų dažų (4) elementinė sudėtis skirtinguose skerspjuvio taškuose nustatyta SEM/EDX metodu, masės %

	Si	Mg	K	Na	Al	Ca	Pb	S	P	Cl	Fe	Hg	Cu
Gruntas 1	–	–	–	–	–	7,6	92,4	–	–	–	–	–	–
Gruntas 1a	–	–	–	–	–	36,4	53,9	–	6,5	3,2	–	–	–
Gruntas 1b	1,3	–	–	–	–	92,0	6,7	–	–	–	–	–	–
Podażis 2	–	–	–	–	–	3,7	96,3	–	–	–	–	–	–
Podażis 2a	89,0	–	–	–	–	4,9	6,1	–	–	–	–	–	–
Podażis 2b	0,3	–	–	–	–	48,6	51,1	–	–	–	–	–	–
Dažų sl. 3	0,4	–	–	–	2,5	25,3	23,1	11,2	–	–	0,8	36,8	–
Dažų sl. 4	2,2	2,3	1,6	–	19,4	34,0	38,0	–	–	1,4	1,1	–	–
Dažų sl. 4a	5,0	1,2	2,0	1,1	12,2	19,6	52,5	–	2,2	1,9	1,1	–	1,2

13 lentelė. Mėlynų dažų (6) elementinė sudėtis skirtinguose skerspjuvio taškuose nustatyta SEM/EDX metodu, masės %

	Si	Mg	K	Na	Al	Ca	Pb	S	P	Fe	Hg
Gruntas 1	0,1	–	–	–	–	5,8	2,5	19,2	–	–	72,3
Gruntas 1a	13,7	0,8	–	–	0,9	74,6	9,4	–	–	0,7	–
Dažų sl. 3	0,9	–	–	–	–	43,7	48,1	–	–	7,3	–
Dažų sl. 3a	1,6	–	–	–	–	85,8	7,6	–	–	5,0	–
Dažų sl. 3b	1,2	–	–	–	–	2,9	85,5	–	–	10,5	–
Dažų sl. 3c	0,9	–	–	–	–	56,4	36,2	–	–	6,5	–
Dažų sl. 3d	22,1	3,0	2,8	1,1	12,6	15,0	36,3	–	3,0	4,1	–
Dažų sl. 3e	2,3	–	0,0	–	2,8	5,9	87,9	–	–	1,0	–
Dažų sl. 3f	1,5	–	–	–	1,5	6,7	88,5	–	–	1,8	–

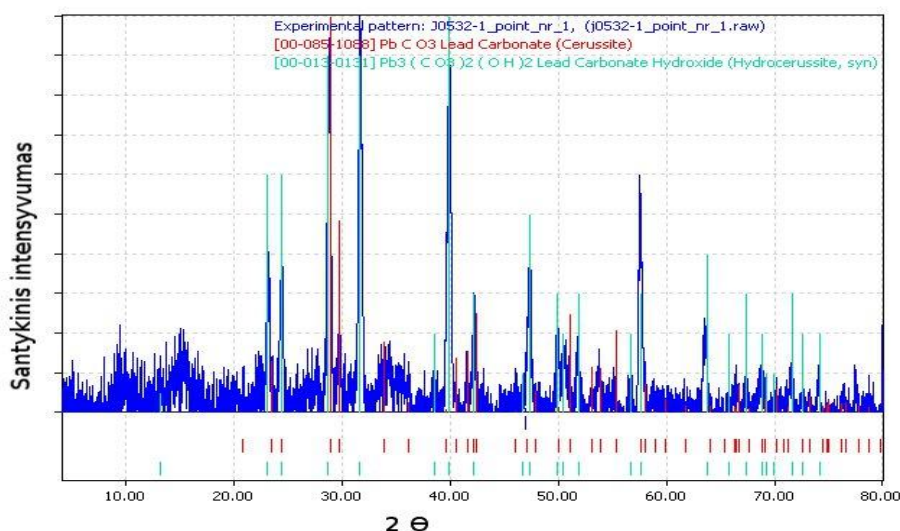
3.1.3.5. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

μ XRD metodu siekta identifikuoti (1) mėginio dviejų skirtingų žalių atspalvių dažų sluoksnių sudėtį. μ XRD analizė atlikta skirtinguose taškuose, kurių vietos pažymėtos pateiktoje schemoje (35 pav.): 1 ir 3 taškai – ryškios žalios spalvos dažų sluoksnis, 2 ir 4 taškai – samaninės spalvos dažų sluoksnis.

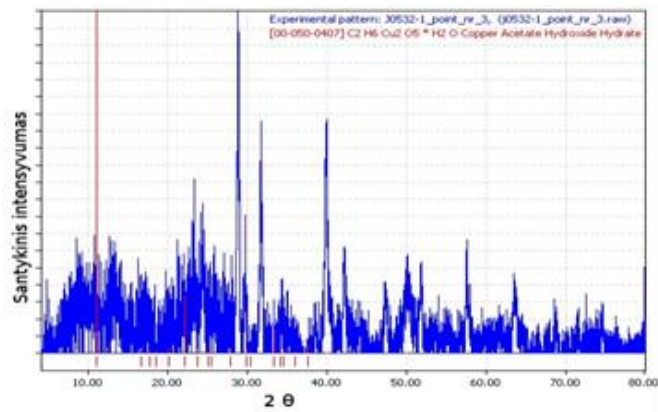


35 pav. Žalių dažų mėginio μ XRD analizės schema

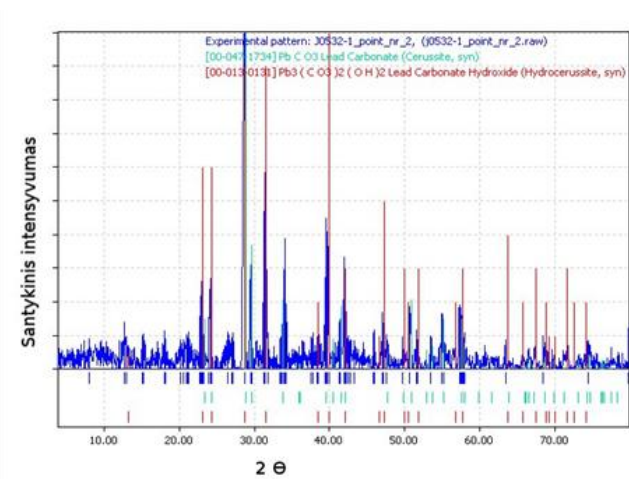
Ryškiai žalios spalvos dažų sluoksnio difraktogramos pateiktos 36 paveiksle (1 taškas) ir 37 paveiksle (3 taškas); samaninės spalvos dažų sluoksnio – atitinkamai 38 paveiksle (2 taškas) ir 39 paveiksle (4 taškas).



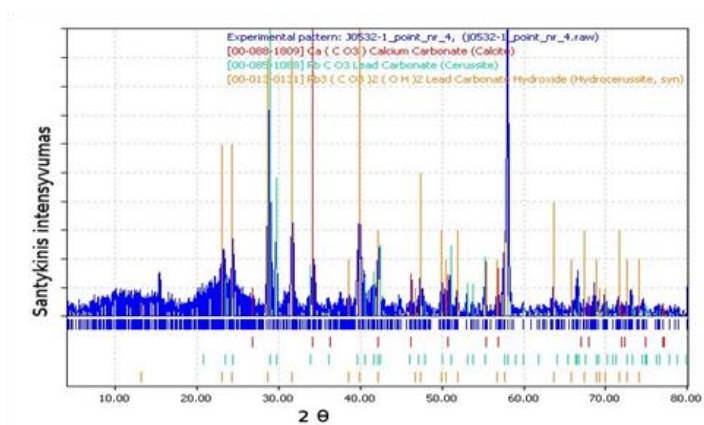
36 pav. Ryškiai žalios spalvos dažų sluoksnio 1 taško Rentgeno spindulių difraktograma



37 pav. Ryškiai žalios spalvos dažų sluoksnio 3 taško Rentgeno spindulių difraktograma



38 pav. Samaninės spalvos dažų sluoksnio 2 taško Rentgeno spindulių difraktograma



39 pav. Samaninės spalvos dažų sluoksnio 4 taško Rentgeno spindulių difraktograma

Iš pateiktų difraktogramų matome, kad visose dominuoja dvi pagrindinės fazės – jos priskirtos švino baltajam pigmentui, kurį sudaro hidrocerusitas $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (JCPDS No.13-0131) bei cerusitas PbCO_3 (JCPDS No. 85-1088); samaninės spalvos dažų sluoksnio 4 taško Rentgeno spindulių difraktogramoje yra ir trečioji, kalcitui CaCO_3 (JCPDS No. 88-1809) priskirta fazė.

Vis dėlto FTIR analizės duomenys rodo, kad žalią dažų sluoksnio spalvą lemiantys pigmentai gali būti vario žaliasis $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir vario rezinatas.

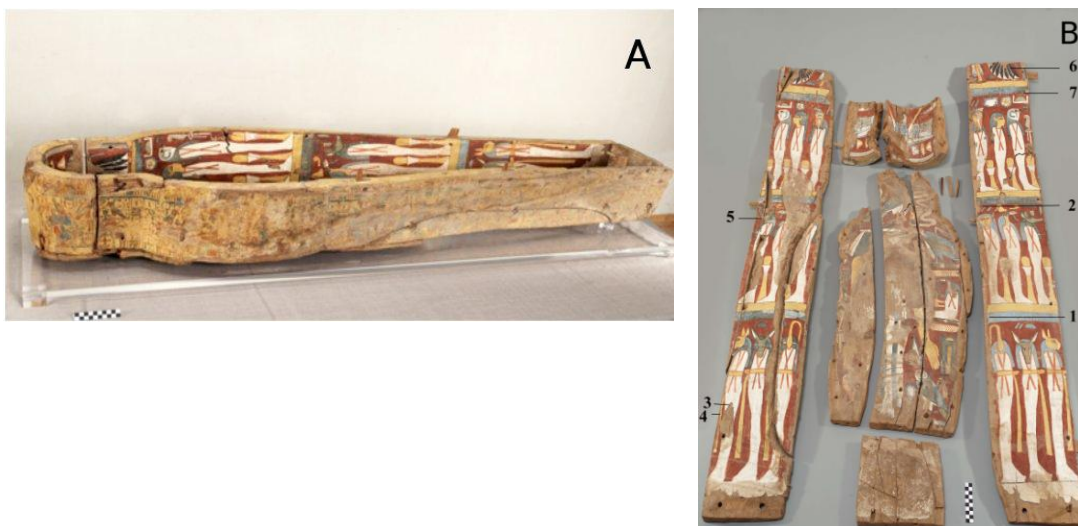
Palyginome ryškiai žalios spalvos dažų sluoksnio 3 taško difraktogramą su vario acetato $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ difraktograma; pasirodo, kad dalis tiriamojo pigmento smailių sutampa su vario acetato pigmento smailėmis, tačiau pagrindinė smailė ties $2\theta \sim 12,2^\circ$ yra triukšmų zonoje (37 pav.). Taigi laikome, kad šį pigmentą identifikuoti μXRD metodu nepavyko.

Europos dailininkai XIII–XIX a. naudojo vario žaliąjį pigmentą dėl jo vaiskios žalios spalvos. Dėl nedidelės dengiamosios gebos vario žaliasis būdavo maišomas su švino baltuoju ar švino alavo geltonuoju, o sodresnei spalvai išgauti – lesiruojamas dažais, turinčiais vario rezinato [165]. Vario žaliasis pigmentas gali būti melsvo atspalvio ar net mėlynos spalvos, priklausomai nuo to, kokia vario acetato druska jį sudaro: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ar $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Visos vario acetato druskos turi kristalinę struktūrą ir gali būti puikiai identifikuojamos XRD metodu. Sunkumai atsiranda tuomet, kai dažų sudėtyje yra švino baltojo ar švino alavo geltonojo pigmentų [45].

Amorfiniam vario rezinatumi identifikuoti reiktų taikyti kitokius tyrimo metodus, pvz., dujų chromatografiją-masių spektroskopiją [45].

3.1.5 Dievo Amono dainininkės sarkofago polichrominės tapybos medžiagų ir technikos tyrimas

Egipto sarkofago nuotraukoje (40 pav. B) skaičiais pažymėtos dažų mėginių, tyrinėtų mikrocheminės, OM, FTIR ir XRD analizės metodais, pėmimo vietos.



40 pav. Dievo Amono dainininkės sarkofago nuotraukos: A – po restauravimo, B – restauravimo metu; skaičiais pažymėtos dažų mėginių paėmimo vietos

Dievo Amono dainininkės sarkofagas yra antropoidinės formos medinis karstas, pagamintas iš tarpusavyje apvaliais kaištukais sujungtų *Ficus sycomorus* medienos lentų. Medienos nelygumai bei lentų sujungimuose esantys plyšiai užtaisyti storu grunto sluoksniu. Sarkofago sienelės ir dugnas ištapyti simboliais ir hieroglifais. Polichrominės tapybos sluoksnis purus, minkštas, paviršius matinis, neblizgus. Sarkofago viduje ant tapybos esančių dėmių išsidėstymas leidžia manyti, kad jos atsirado dėl sąlyčio su mumija.

3.1.4.1. Mikrocheminė kokybinė analizė

Sarkofago lentos gruntuotos vienodai rusvos spalvos dviejų sluoksnių gruntu: apatiniame grunto sluoksnyje yra gipso, kreidos, Fe(III) junginių turinčio smėlio, anglies bei augalinio pluošto plaušelių; viršutiniame grunto

sluoksnyje yra gipso, kreidos ir Fe(III) junginių turinčio smėlio. Atlikus apatinio grunto sluoksnyje aptiktų augalinių plaušelių (41 pav.) tyrimus nustatyta, kad tai – papirusinės viksvuolės *Cyperus papyrus* pluoštas.

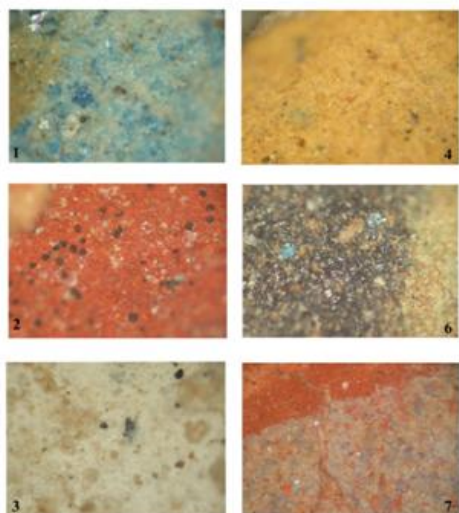


41 pav. Mėginio optinė nuotrauka, kurioje matosi apatinio grunto sluoksnyje esantys augalinio pluošto plaušeliai. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 50 kartų

Senovės Egipto dailei būdinga ne itin plati spalvų paletė [166, 167], polichrominei simbolių ir hieroglifų tapybai naudoti šešių spalvų pigmentai: baltai spalvai išgauti naudota itin baltos spalvos kreida (3); geltonai – geltonoji ochra (4); raudonai – raudonoji ochra (2); mėlynai – Egipto mėlynasis (1); žaliai – žalioji žemė ir žaliosios žemės bei Egipto mėlynojo mišinys (5); juodai – medžio anglis (6). Dažų rišamoji medžiaga yra vandenyje tirpūs angliavandeniai – medžių lipai.

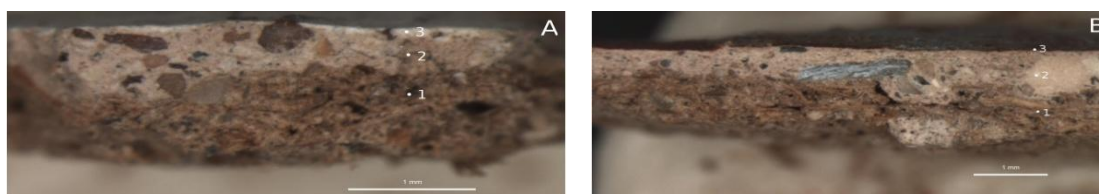
3.1.4.2 Optinė mikroskopija

Skirtingų spalvų dažų mėginių paviršiaus ir skerspjūvių nuotraukos pateiktos 42 ir 43 paveiksluose. Tapybai naudotos grynos spalvos, bet taikytas daugiasluoksnės tapybos principas.



42 pav. Dažų mėginių paviršiaus optinės nuotraukos: 1 – mėlyni dažai, 2 – raudoni dažai, 3 – balti dažai, 4 – geltoni dažai, 6 – juodi dažai, 7 – mėginys, kuriame matyti dvisluoksnė tapyba – ant raudonos spalvos dažų tapyta mėlynos spalvos dažais. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 100 kartų

Dažų mėginių stratigrafinė analizė leido nustatyti, kad sarkofago lentos gruntuotos dviejų sluoksnių rusvos spalvos gruntu, kurio storis svyruoja nuo 0,1 iki 1,5 mm. Tai iliustruoja baltų ir raudonų dažų mėginių skerspjūvio nuotraukos, pateiktos 43 paveiksle. Iš jų matyti, kad baltų dažų mėginį (A) sudaro trys sluoksniai: netolygaus storio dviejų sluoksnių gruntas, nuotraukoje pažymėtas skaičiais 1 ir 2, bei plonas, vos 0,01 mm, baltų dažų sluoksnis, pažymėtas skaičiumi 3. Analogiškos sandaros yra raudonų dažų mėginys (B).

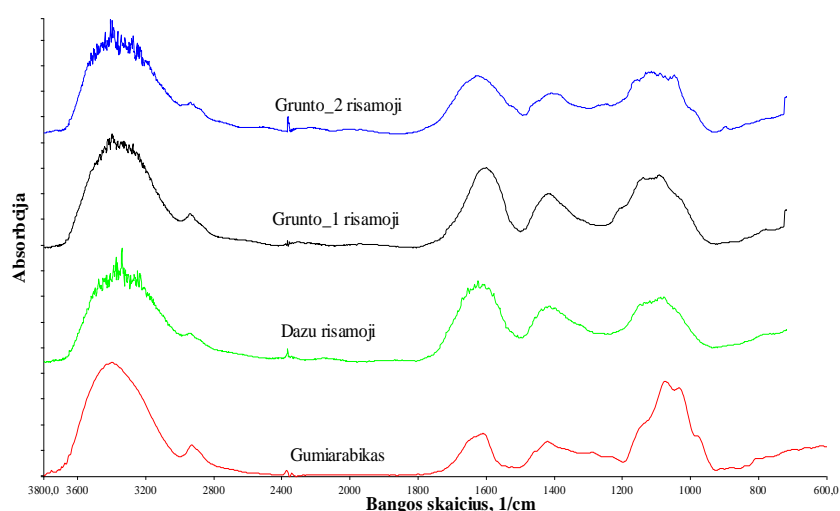


43 pav. Tapybos mėginių skerspjūvių nuotraukos: A – baltų dažų mėginys, B – raudonų dažų mėginys. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 100 kartų

3.1.4.3. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

FTIR metodu buvo atlikti grunto ir dažų rišamųjų medžiagų tyrimai; be to, identifikuoti baltų, mėlynų, raudonų ir geltonų dažų pigmentai.

Grunto ir dažų rišamosios medžiagos buvo ekstrahuojamos bidistiliuotu vandeniui; mėginiai išdžiovinti ir tuomet užrašyti IR spektrai. Abiejų grunto sluoksnių ir dažų rišamųjų medžiagų bei pasirinkto gumiarabiko IR spektrai pateikti 44 paveiksle.

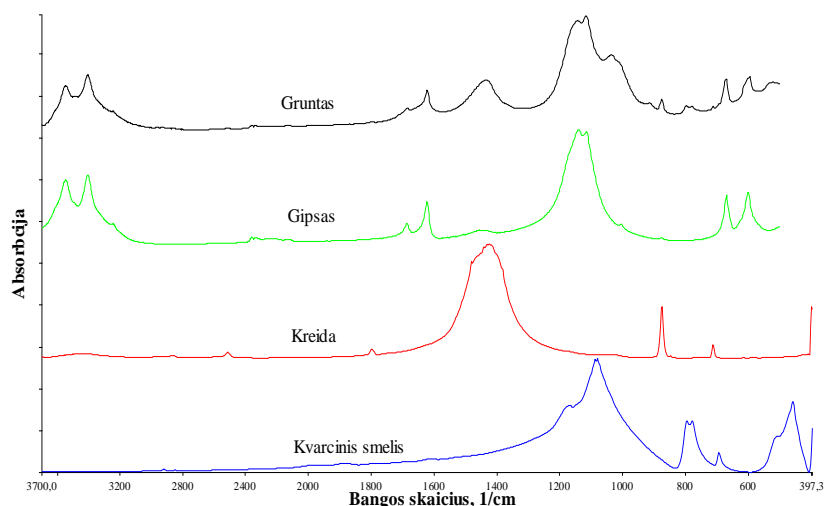


44 pav. Dviejų grunto sluoksnių ir dažų rišamųjų medžiagų bei gumiarabiko IR spektrai

Tiriamųjų mėginių ir gumiarabiko IR spektre matomos tokios pačios polisacharidams būdingos juostos ties 3300 cm^{-1} (O–H) ir ties 1620 cm^{-1} , kuri atitinka asocijuoto vandens intramolekulinį ryšį ir dalinai priklauso karboksi grupei HOOC–; $1480\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ C–H ryšio svyravimai yra silpnai išreikšti; 1080 cm^{-1} atitinka C–O ryšio valentinius svyravimus.

Sarkofago tapybos grunto ir dažų rišamosios medžiagos IR spektruose nėra absorbcinių juostų, kurios liudytų esant kitos rūšies medžiagą. Taigi FTIR analizės duomenys rodo, kad abiejų grunto sluoksnių ir dažų rišamoji medžiaga yra gumiarabikas.

FTIR metodu analizuojant gruntą, gauti identiški abiejų sluoksnių IR spektrai, todėl čia pateikiame vieną iš jų bei palyginimui – gipso, kreidos ir kvarcinio smėlio IR spektrus; visi jie pateikti 45 paveiksle.



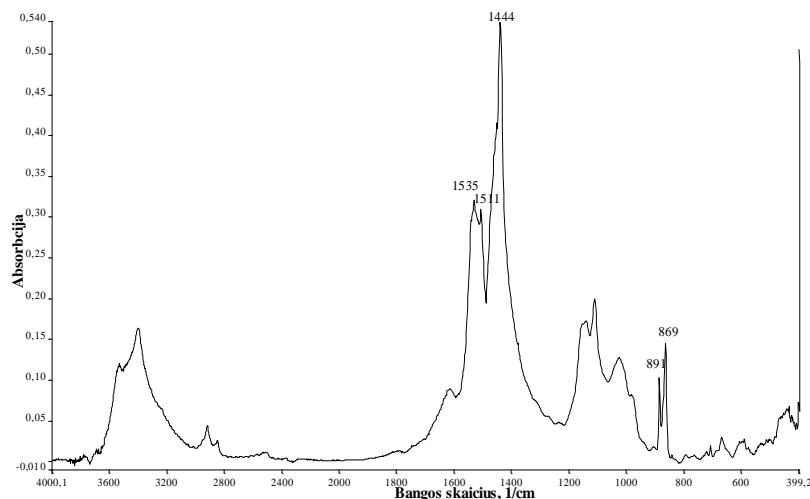
45 pav. Grunto, gipso, kreidos ir kvarcinio smėlio IR spektrai

Grunto IR spektre matyti gipsui $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ būdingos absorbcinės juostos ties 3545 ir 3402 cm^{-1} , 1683 ir 1620 cm^{-1} (O–H), 1140 ir 1118 cm^{-1} , 669 ir 602 cm^{-1} (S–O). Taip pat išskiriame absorbcines juostas ties 1435 cm^{-1} ir 876 cm^{-1} , kurios atitinka kreidos C–O virpesius. Plati ir intensyvi absorbinė juosta, būdinga kvarciniam smėliui, dalinai persidengia su gipsui charakteringa absorbcine juosta, tačiau matyti neintensyvi dubletinė absorbinė juosta ties 799 ir 779 cm^{-1} , kuri charakteringa kvarcui.

Infraraudonosios spektroskopijos rezultatai akivaizdžiai rodo, kad sarkofago tapybos grunto neorganiniai ingredientai yra gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kreida CaCO_3 ir nedidelis kiekis kvarco SiO_2 .

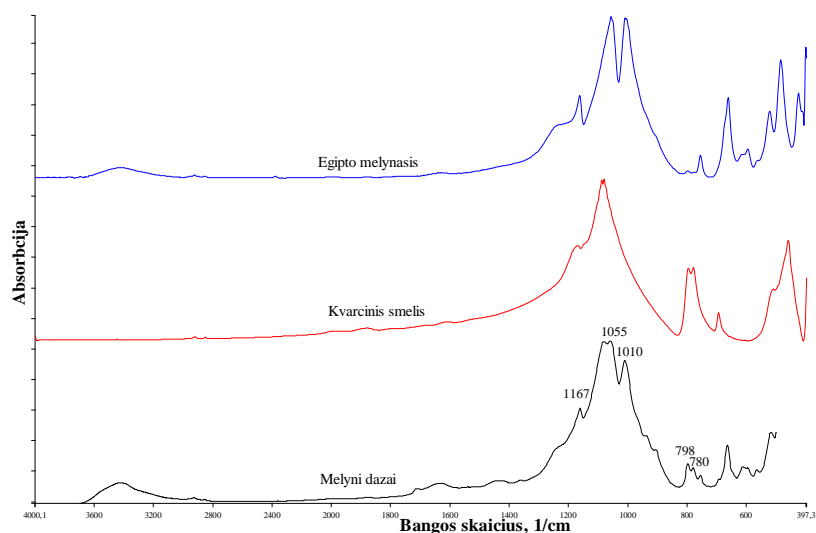
Baltų dažų mėginio IR spektras pateiktas 46 paveiksle. Baltų dažų mėginio IR spektre matyti huntitui $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ ir gipsui būdingos absorbcinės juostos. Huntitą charakterizuoja smailės ties 1535 cm^{-1} , 1511 cm^{-1} ir 1444 cm^{-1} (atitinka C–O ryšio valentinius virpesius) ir dubletinė smailė ties 891 ir 869 cm^{-1} (pagal *IRUG Spectral Database* [168]); gipsą – absorbcinės

juostos ties 3545 cm^{-1} ir 3402 cm^{-1} (O–H), ties 1140 cm^{-1} ir 1118 cm^{-1} (S–O). Tikėtina, kad gipsas į mėginį galėjo patekti iš grunto, mechaniškai atskiriant vos 0,01 mm storio baltų dažų sluoksnį.



46 pav. Baltų dažų IR spektras

Mėlynų dažų mėginio ir palyginimui paimtų Egipto mėlynojo pigmento bei kvarcinio smėlio IR spektrai pateikti 47 paveiksle.

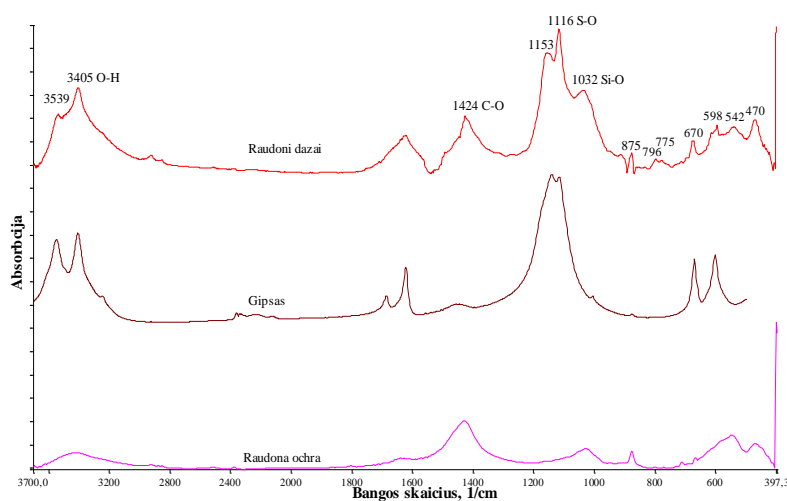


47 pav. Mėlynų dažų mėginio, Egipto mėlynojo pigmento ir kvarcinio smėlio IR spektrai

Mėlynų dažų mėginio IR spektre aiškiai matyti plati ir intensyvi suskaidyta absorbcinė juosta su viršūnėmis ties 1167 , 1055 , 1010 cm^{-1} , kuri

priskirtina Egipto mėlynajam pigmentui $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, ir būtent Si–O ryšio valentiniams virpesiams. Taip pat ryški labai charakteringa, kvarcui SiO_2 būdinga dubletinė smailė ties 798 ir 780 cm^{-1} . Taigi, jeigu neturėtume galimybės tiriamąjį mėlyną pigmentą pagal spalvą palyginti su Egipto mėlynojo pigmento etalonu ir atlikti preliminarinę mikrocheminę kokybinę analizę, tai būtų beveik neįmanoma identifikuoti Egipto mėlynąjį pigmentą tik iš IR spektro, nes jam būdingi Si–O ryšio virpesiai labai panašūs į daugelio silikatų [169].

Raudonų dažų mėginio ir palyginimui paimtų gipso ir raudonosios ochros IR spektrai pateikti 48 paveiksle.



48 pav. Raudonų dažų mėginio, gipso ir raudonosios ochros IR spektrai

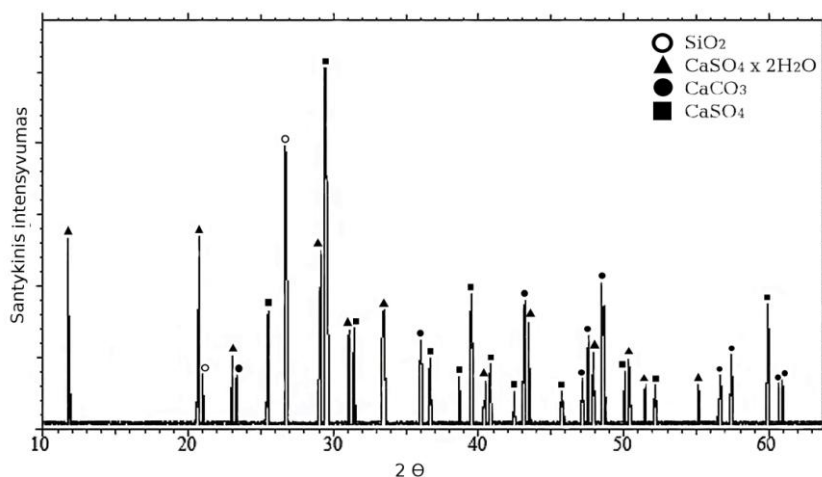
Raudonų dažų mėginio IR spektre dominuoja gipsui $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ būdingos absorbcinės juostos ties 3539 ir 3405 cm^{-1} (O–H), 1153 ir 1116 cm^{-1} , 670 ir 602 cm^{-1} (S–O). Tikėtina, kad gipsas į mėginį pateko iš grunto, mechaniškai atskiriant vos 0,01 mm storio raudonų dažų sluoksnį. Mikrocheminės analizės metodu identifikuotai ochrai galima būtų priskirti šias mažo intensyvumo absorbcines juostas ties 1032, 796 ir 775 cm^{-1} , kurios atitinka Si–O ryšio virpesius, taip pat ties 542 ir 470 cm^{-1} , kurios priskiriamos Fe–O ryšio virpesiams [112, 117, 170] ir rodo dažų sudėtyje esant hematitą – pagrindinį raudonosios ochros komponentą.

Analizuodami skirtingų regionų žemės pigmentus ochrą, sieną, umbrą ir žaliąją žemę FTIR ir SEM/EDX metodais tyrėjai [113] suklasifikavo įvairių rūšių ochrą į turinčią kaolino, turinčią kreidos ir turinčią sulfatų.

3.1.4.4 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Norėdami identifikuoti sarkofago tapybos grunto, mėlynų, raudonų, geltonų ir baltų dažų fazinę sudėtį tyrimą atlikome XRD metodu.

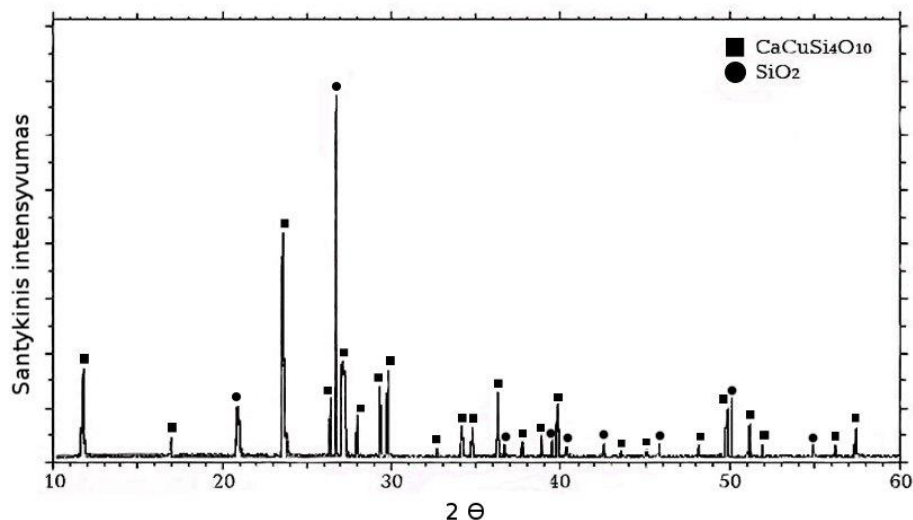
Grunto mėginio difraktograma pateikta 49 paveiksle.



49 pav. Grunto mėginio Rentgeno spindulių difraktograma

Difraktogramoje galime išskirti keturias fazes: gipso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidrito CaSO_4 , kalcito CaCO_3 ir kvarco SiO_2 fazes. Sudėtinga kiekybiškai įvertinti, ar grunto sudėtyje dominuoja gipsas, ar anhidritas, kadangi kitose difraktogramose anhidrito fazė neidentifikuota. Šiuos skirtumus galima būtų paaiškinti netolygiu medžiagų pasiskirstymu grunto masėje. Be to, anhidritas dažniausiai randamas druskingose nuogulose kartu su gipsu [172].

Mėlynų dažų mėginio difraktograma pateikta 50 paveiksle.



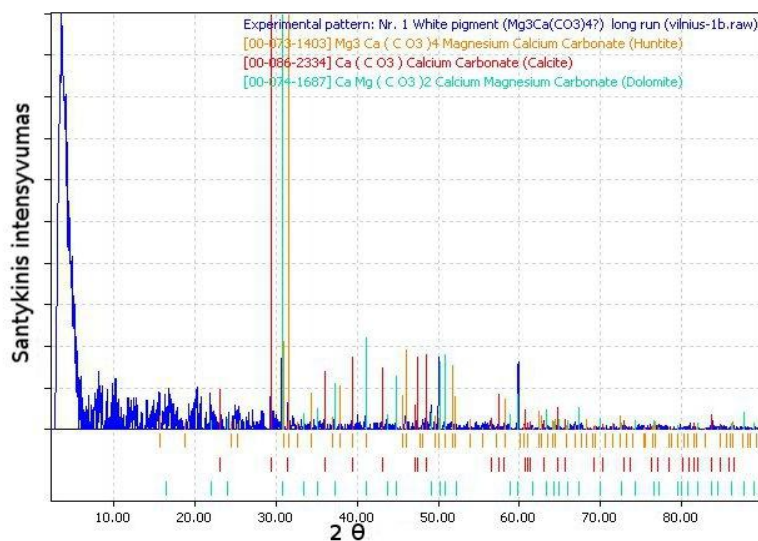
50 pav. Mėlynų dažų mėginio Rentgeno spindulių difraktograma

Mėlynų dažų mėginio difraktogramoje vyrauja kalcio vario silikato kuprorivaito $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, (PDF Nr.12–512) ir kvarco SiO_2 fazės. Gamtoje retai aptinkamas mineralas kuprorivaitas pagal cheminę sudėtį atitinka Egipto mėlynąjį pigmentą.

Egipto mėlynasis – vienas iš seniausių mineralinių pigmentų, manoma, pradėtas gaminti daugiau nei prieš 4000 m. Senovės Egipte ir Mesopotamijoje; gaunamas lydant smulkiai sumaltą ir gerai išmaišytą mišinį iš kvarcinio smėlio, kalkakmenio, vario drožlių arba vario mineralų azurito ir malachito, į kurį, kaip fliusų, pridėta sodos ar augalų pelenų. Pigmentas susidaro mišinį lydant keletą valandų aukštesnėje nei 870 °C temperatūroje [173, 169].

Iš publikuotų mokslinių darbų apie Senovės Egipto tapybos medžiagas matyti, kad Egipto mėlynasis buvo vienas iš dažniausiai naudotų mėlynųjų pigmentų sarkofagų tapybai.

Baltų dažų mėginio difraktograma pateikta 51 paveiksle.



51 pav. Sarkofago baltų dažų Rentgeno spindulių difraktograma

Baltų dažų mėginio difraktogramoje matomos smailės yra nedidelio intensyvumo; pagal duomenų bazę identifikuoti huntito $Mg_3Ca(CO_3)_4$ (PDF 73-1403), dolomito (PDF 74-1687) ir kalcito (PDF 86-2334) difrakciniai atspindžiai. Dažų sudėtyje esantys dolomitas, huntitas ir kalcitas rodo baltų pigmentų gamtinę kilmę: huntitas, natūralios kilmės karbonatas, kuris formuojasi dūlant dolomitui $CaMg(CO_3)_2$ [174].

Geltonų ir raudonų dažų Rentgeno spindulių difrakcinius spektrus gavome labai mažo intensyvumo, juose ryškios tik grunto medžiagoms būdingos smailės bei ganėtinai stiprios foninės linijos. To priežastis – plonuose, vos po 0,01 mm siekiančiuose dažų sluoksniuose yra labai mažos geltonosios ir raudonosios ochrų koncentracijos, taigi ir itin mažos koncentracijos jų spalvą lemiančių kristalinių fazių, atitinkamai limonito ir hematito.

3.2. Archeologinių stiklo karoliukų cheminės sudėties apibūdinimas

Lietuvos teritorijoje archeologinių tyrimų metu aptinkami stiklo karoliai iki šiol buvo aprašomi bei klasifikuojami tik pagal spalvą ir formą, tačiau jų cheminė sudėtis nebuvo išsamiai tyrinėta.

XIII–XIV a. datuojamas Kernavės-Kriveikiškių kapinynas visose aptinkamų archeologinių radinių kategorijose išsiskiria unikaliais, tik viduramžių Kernavės miestui būdingais dirbiniais. Tarp Kernavės archeologinių radinių nedidelę, bet labai svarbią vietą užima stiklinių karolių vėriniai, kurių surasta 14 išskirtinai moterų kapuose [178]. Įvairios formos ir dydžio karoliulių vėriniais puošdavo mirusiųjų kaklą, smulkiais biseriniais – drabužius ir apgalvius [74, 179]. Kernavės-Kriveikiškių kapinyne randami biseriniai ir didesni įvairių formų karoliai buvo plačiai paplitę tiek baltų, tiek slavų teritorijose, taigi chronologiniai jų gamybos rėmai labai platūs. Kernavės karolių kilmę bei tikslesnę datavimą gali atskleisti karolių stiklo cheminės sudėties tyrimų rezultatai.

Šioje daktaro disertacijoje pristatomi trijų geltonos spalvos karoliukų, priklausančių trims skirtingiems Kernavės-Kriveikiškių kapinyne rastiems vėriniams, tyrimų rezultatai. Vėrinių nuotraukos pateiktos 54 paveiksle.



54 pav. Archeologiniai kaklo vėriniai iš Kernavės-Kriveikiškių kapinyno

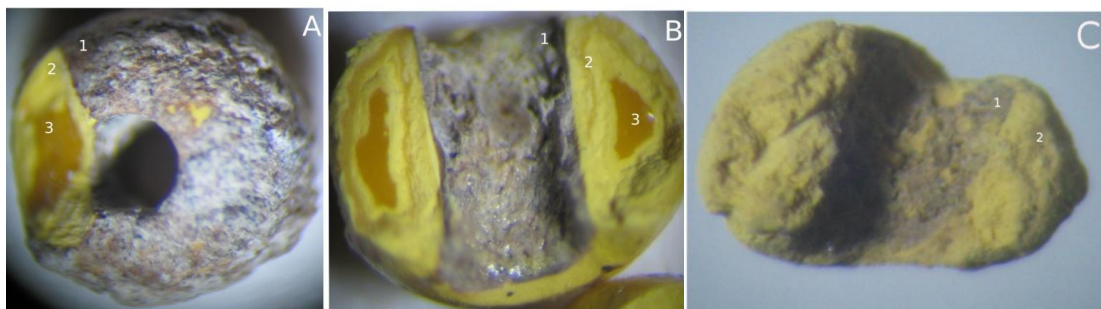
Pirmąjį vėrinį (A nuotrauka) sudaro dešimt Kauri kriauklių, vienas žvangutis ir apie 350 smulkių ir didesnių stiklinių karolių (kapas Nr. 21); antrąjį (B nuotrauka) – stilizuotas kryželis, keturi žvangučiai, apie 200 smulkių ir 10 didesnių stiklinių karolių (kapas Nr. 191); trečiąjį (C nuotrauka) – kryželis, trys skardiniai kabučiai ir apie 230 smulkių stiklinių karoliukų (kapas Nr. 232).

Visi trys tyrimams pasirinkti karoliukai yra neskaidrūs, netaisyklingos formos, apie 1,5–3 mm skersmens, suskilę. Vizualiai jie labiau panašūs į keraminius nei į stiklo dirbinius; dviejų karoliukų branduolys – stikliškas, blizgus, ryškiai geltonos spalvos, trečiojo – nepermatoma, matinė geltona; tai matome 55 paveiksle pateiktose nuotraukose.

Tyrimo tikslas – taikant mikrocheminę kokybinę, OM, SEM/EDX, ATR-FTIR, XRD ir μ RS analizės metodus identifikuoti ir tarpusavyje palyginti trijų skirtingų vėrinų karoliukų cheminę sudėtį skirtingose skilimų vietose, apibūdinti jų struktūrą ir morfologiją; nustatyti pigmentus, lemiančius geltoną dirbinių spalvą. Gautuosius rezultatus palyginti su kitose mokslinėse publikacijose pateikiamais duomenimis.

3.2.1. Optinė mikroskopija

Karoliukų skilimų vietų optinėse nuotraukose, pateiktose 55 paveiksle, gerai matyti karoliukų struktūra. A ir B karoliukai (atitinkamai kapas Nr. 21 ir Nr. 191) turi balzganą paviršinį sluoksnį (1), kiek giliau – neskaidrią matinę ryškiai geltoną sritį (2) ir geltonos spalvos stiklišką branduolį (3). Trečiasis C karoliukas (kapas Nr. 232) turi balzganą paviršinį sluoksnį (1) ir neskaidrą matinę geltoną branduolį (tokios pačios mėginių numeracijos bus laikomasi pateikiant SEM/EDX analizės rezultatus 14 lentelėje).



55 pav. Karoliukų skilimų vietų optinės nuotraukos. Fotografuota per optinį mikroskopą, didinimas 10 kartų

3.2.2. Rentgeno spindulių dispersinė analizė

SEM/EDX analizės rezultatai leido palyginti stiklo elementinę sudėtį skirtinguose karoliukų skilimo vietose (55 pav.). Karoliukų EDX analizės rezultatai pateikti 14 lentelėje.

14 lentelė. Karoliukų stiklo elementinė sudėtis skirtingose karoliukų skilimo vietose, nustatyta SEM/EDX metodu, masės %

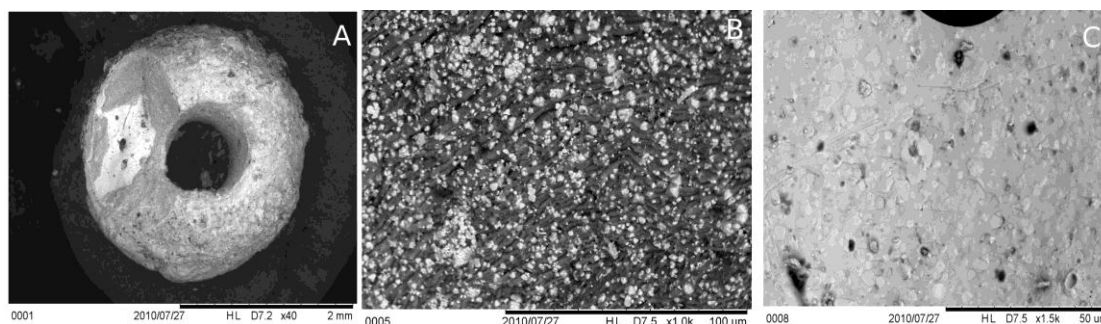
	A karoliukas			B karoliukas			C karoliukas	
	1	2	3	1	2	3	1	2
Pb	60,8	43,1	67,9	18,9	57,8	71,0	38,2	47,6
Sn	–	11,0	8,8	1,5	9,3	7,8	14,1	18,5
Si	2,2	11,5	7,2	1,3	6,2	7,3	2,6	2,7
O	13,8	24,5	10,9	26,9	13,4	9,1	18,9	23,9
C	12,9	8,9	5,2	42,7	10,7	3,9	15,1	5,6
P	5,0	–	–	0,7	–	–	1,1	–
Ca	4,2	–	–	8,0	2,6	0,9	–	–
Al	0,8	1,0	–	–	–	–	–	–
Br	–	–	–	–	–	–	–	1,6

Lygindami A ir B karoliukų SEM/EDX analizės rezultatus matome, kad stikliškų branduolių sudėtyje yra daug švino, atitinkamai 67,92 % ir 71,03 %; alavo – 8,8 % ir 7,77 %; silicio – 7,21 % ir 7,27 %; deguonies – 10,87 % ir 9,11 %. A ir B karoliukų balzganuose paviršiniuose sluoksniuose aptikta santykinai mažiau švino, atitinkamai 60,83 % ir 18,88 %, mažiau alavo – 0 %

ir 1,46 %, silicio – 2,23 % ir 1,27 %, bet daugiau deguonies – 13,85 % ir 26,93 %, daug anglies – 12,92 % ir 42,72 %; Be to, aptikti nedideli kiekiai kalcio (4,22 % ir 8,04 %), aliuminio (0,84 % ir 0 %) bei fosforo (5,02 % ir 0,7 %). C karoliuko balzganio paviršinio sluoksnio ir neskaidraus matinio geltono branduolio tyrimų rezultatai rodo panašias tendencijas.

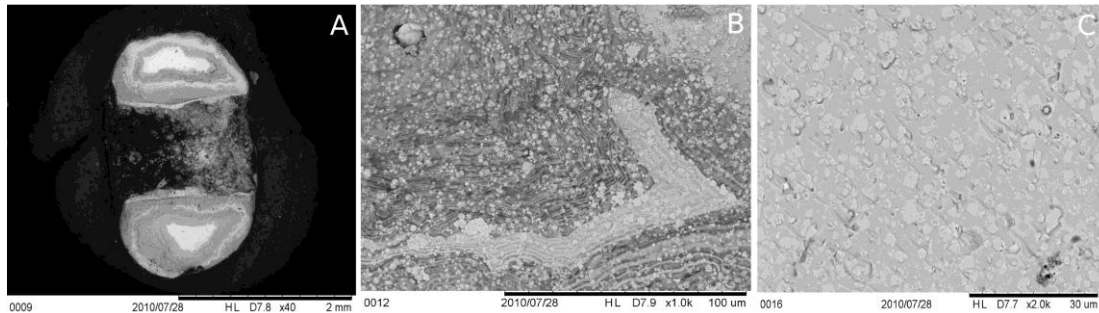
Remdamiesi gautais rezultatais galime padaryti prielaidas, kad karoliukai pagaminti iš švino silikatinio stiklo, o geltoną spalvą jam suteikia švino alavo geltonas pigmentas; paviršinių sluoksnių sudėties dominuojančios fazės – metalų oksidai, karbonatai ir gal būt fosfatai – galėtų būti laikomi dirvoje įvykusios stiklo destrukcijos produktais. Šias prielaidas sustiprina mokslininkų publikacijos, kuriose nagrinėjama įvairių istorinių laikotarpių geltonos spalvos stiklo ir glazūrų cheminė sudėtis [62, 84, 99, 126, 127, 162, 180, 181].

SEM nuotraukose, pateiktose 56 paveiksle, matome pirmojo karoliuko skirtingų skilimo vietų mikrostruktūros vaizdus: neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2, B nuotrauka) ir geltonos spalvos stikliško branduolio (3, C nuotrauka).



56 pav. Pirmojo karoliuko (kapas Nr. 21) SEM nuotraukos: A – bendras vaizdas; B – neskaidri matinė ryškiai geltona sritis (2); C – geltonos spalvos stikliškas branduolys (3)

SEM nuotraukose, pateiktose 57 paveiksle, matome antrojo karoliuko skirtingų skilimo vietų mikrostruktūros vaizdus: neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2, B nuotrauka) ir geltonos spalvos stikliškas branduolys (3, C nuotrauka).

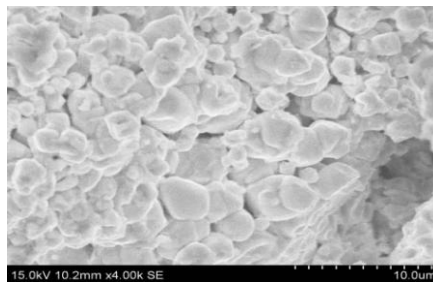


57 pav. Antrojo karoliuko (kapas Nr. 191) SEM nuotraukos: A – bendras vaizdas; B – neskaidri matinė ryškiai geltona sritis (2); C – geltonos spalvos stikliškas branduolys (3)

Pagal SEM nuotraukose matomus vaizdus pirmojo ir antrojo karoliukų neskaidrią matinę ryškiai geltoną sritį (56 pav. B nuotrauka; 57 pav. B nuotrauka) galime apibūdinti kaip destrukcijos paveiktą švino silikatinio stiklo matricą, kurioje pasiskirsčiusios švino alavo oksido dalelės (nuotraukose jos yra baltos spalvos). Vykstant destrukcijai, švino oksidas palaipsniui migruoja iš stiklo matricos, dėl to sumažėja stiklo tankis; destrukcijos paveiktas stiklas SEM nuotraukose yra tamsiai pilkos spalvos.

Stikliškų branduolių SEM nuotraukose (56 pav. C nuotrauka; 57 pav. C nuotrauka) matome pilką švino silikatinio stiklo matricą ir joje gana vienodai pasiskirsčiusius šviesesnės pilkos spalvos sferinės formos 2–5 μm dydžio švino alavo oksido grūdelių aglomeratus.

Trečiojo karoliuko neskaidraus matinio geltono branduolio SEM nuotrauka pateikta 58 paveiksle; joje matome gana tolygiai pasiskirsčiusius sferinės formos 2–3 μm dydžio grūdelių aglomeratus, linkusius sudaryti vientisą struktūrą.

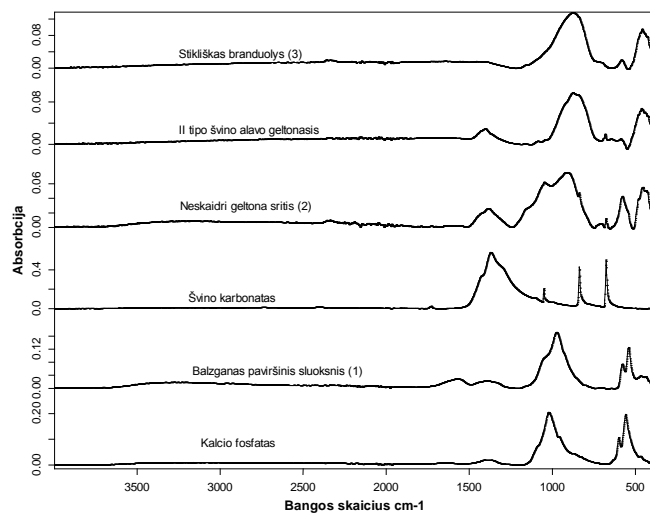


58 pav. Trečiojo karoliuko (kapas Nr. 232) SEM nuotrauka

Apibendrinami SEM/EDX tyrimų rezultatus galime padaryti išvadą, kad skirtingos stiklinių karoliukų vietos – paviršinis sluoksnis, neskaidri matinė sritis ir stikliškas branduolys – yra nevienodos struktūros ir skirtingos elementinės sudėties. Tai sietina su stiklo destrukcijos metu vykstančiais Pb, Sn ir Si migracijos procesais, o nedideli anglies, fosforo, kalcio ir aliuminio kiekiai, nustatyti karoliukų paviršiuje, – su stiklo ir archeologinės aplinkos medžiagų sąveika: tikėtina, kad stiklo paviršiniame sluoksnyje gali būti susidarę karbonatai, fosfatai, aluminatai ir kt.

3.2.3. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

ATR-FTIR metodu analizuota trijų karoliukų cheminė sudėtis skirtingose skilimo vietose. Pirmojo karoliuko geltonos spalvos stikliško branduolio (3), neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2), balzgano paviršinio sluoksnio (1) ir palyginimui pasirinktų II tipo švino alavo geltonojo pigmento, švino karbonato bei kalcio fosfato IR spektrai pateikti 59 paveiksle



59 pav. Pirmojo karoliuko (kapas Nr. 21) geltonos spalvos stikliško branduolio (3), neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2), balzgano paviršinio sluoksnio (1) ir palyginimui pasirinktų II tipo švino alavo geltonojo pigmento, švino karbonato bei kalcio fosfato IR spektrai

Geltonos spalvos stikliško branduolio (3) IR spektre matyti pagrindinės absorbcinės juostos ties 881 cm^{-1} , 586 cm^{-1} ir ties 456 cm^{-1} , kurios sutampa su II tipo švino alavo geltonojo pigmento absorbcinėmis juostomis. Literatūros,

kurioje būtų išnagrinėtas ir apibūdintas šio pigmento IR spektras, rasti nepavyko.

Neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2) IR spektre be II tipo švino alavo geltonajam pigmentui būdingų absorbcinių juostų išryškėja švino karbonatui PbCO_3 charakteringa absorbcinė juosta ties 1391 cm^{-1} (C–O valentiniai svyravimai) ir smailės ties 840 cm^{-1} ir 679 cm^{-1} (C–O deformaciniai svyravimai).

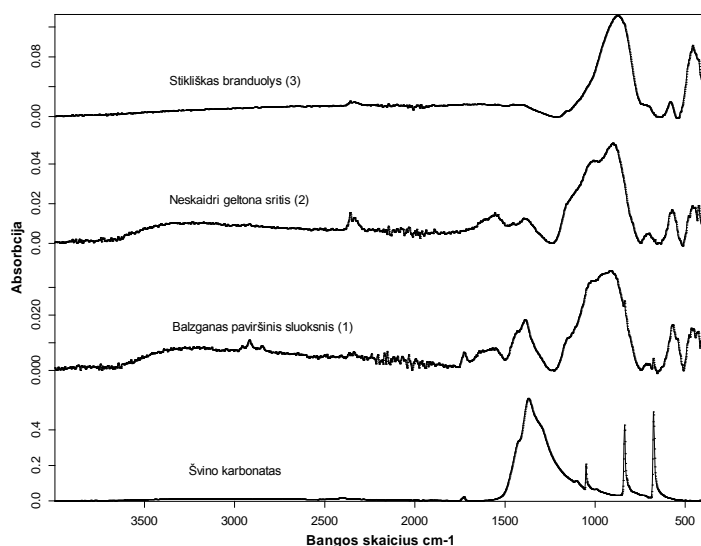
Šie rezultatai leidžia daryti išvadą, kad vykstant švino silikatinio stiklo matricos destrukcijai susidaro PbCO_3 .

Balzgano paviršinio sluoksnio (1) IR spektre išryškėja tik kalcio fosfatui būdingos absorbcinės juostos ir smailės ties 1018 cm^{-1} , 597 cm^{-1} , 560 cm^{-1} (P–O), kuris susidarė greičiausiai dėl ilgalaikės stiklo ir archeologinės aplinkos medžiagų sąveikos.

Antrojo karoliuko geltonos spalvos stikliško branduolio šerdies (3), neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2), balzgano paviršinio sluoksnio (1) ir palyginimui pasirinkto švino karbonato IR spektrai pateikti 60 paveiksle.

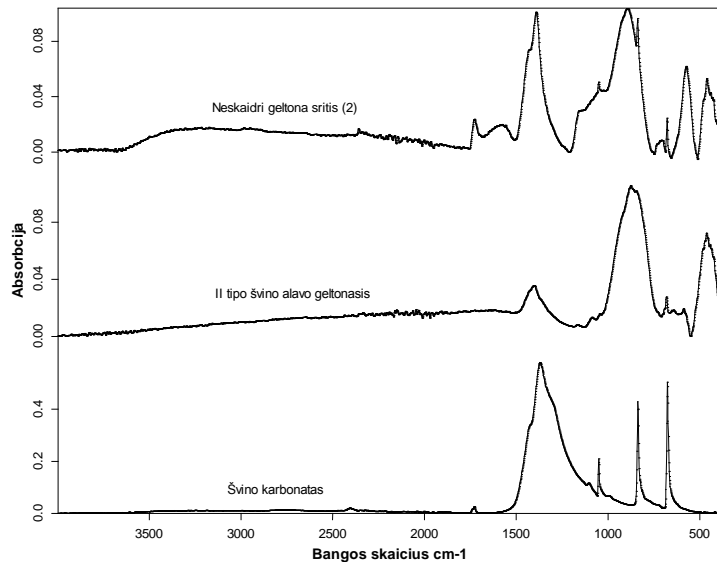
Antrojo karoliuko visų skilimo vietų IR spektrai panašūs į pirmojo karoliuko IR spektrus; yra vienas skirtumas: antrojo karoliuko balzganame paviršiniame sluoksnyje identifikuotas ne kalcio fosfatas, o švino karbonatas, kuris lemia šviesesnę karoliuko paviršiaus spalvą.

Antrojo karoliuko visų skilimo vietų IR spektrai panašūs į pirmojo karoliuko IR spektrus; yra vienas skirtumas: antrojo karoliuko balzganame paviršiniame sluoksnyje identifikuotas ne kalcio fosfatas, o švino karbonatas, kuris lemia šviesesnę karoliuko paviršiaus spalvą.



60 pav. Antrojo karoliuko (kapas Nr. 191) geltonos spalvos stikliško branduolio (3), neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2), balzganos paviršinio sluoksnio (1) ir švino karbonato IR spektrai

Trečiojo karoliuko neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2) ir palyginimui paimtų II tipo švino alavo geltonojo pigmento bei švino karbonato IR spektrai pateikti 61 paveiksle.



61 pav. Trečiojo karoliuko (kapas Nr. 232) neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2), II tipo švino alavo geltonojo pigmento ir švino karbonato IR spektrai

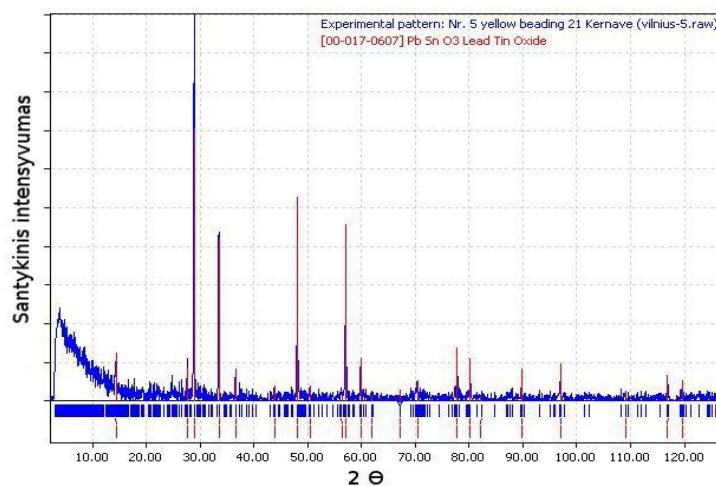
Trečiojo karoliuko neskaidrios matinės ryškiai geltonos srities (2) IR spektre matyti pagrindinės absorbcinės juostos ties 881 cm^{-1} , 586 cm^{-1} ir ties

456 cm^{-1} būdingos II tipo švino alavo geltonajam pigmentui, be to, ryškios švino karbonatui PbCO_3 charakteringos absorbcinės juostos ties 1391 cm^{-1} , 840 cm^{-1} ir 679 cm^{-1} .

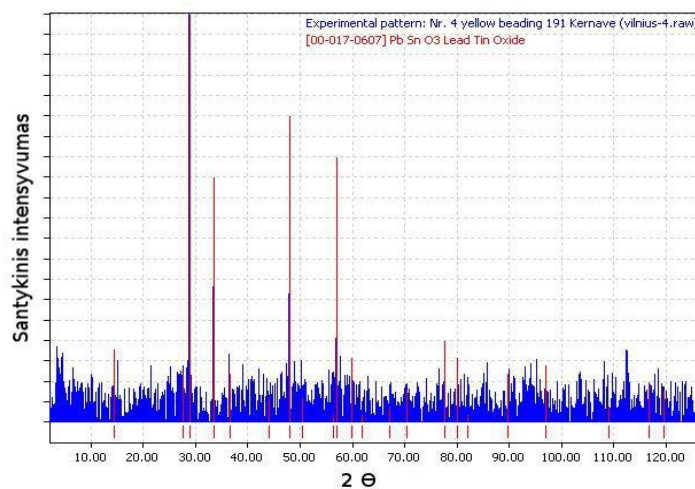
Gauti rezultatai rodo, kad ATR-FTIR metodas laikytinas rezultatyviu, nustatant švino silikatinio stiklo destrukcijos produktus.

3.2.4. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

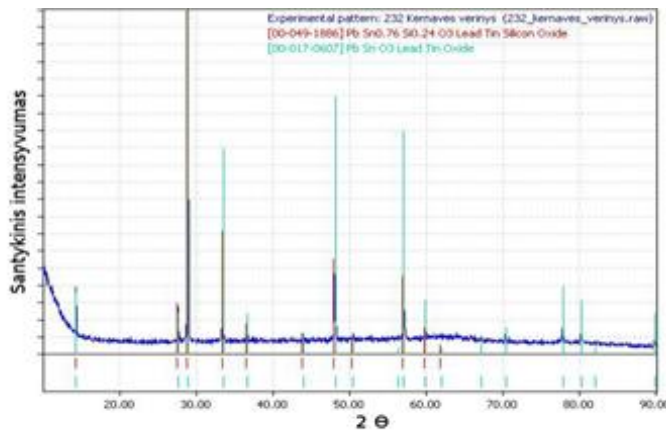
Norėdami identifikuoti stiklui geltoną spalvą suteikiančio pigmento fazinę sudėtį, karoliukus tyrėme XRD metodu. XRD difraktogramos pateiktos 62–64 paveiksluose.



62 pav. Pirmojo karoliuko (kapas Nr. 21) Rentgeno spindulių difraktograma



63 pav. Antrojo karoliuko (kapas Nr. 191) Rentgeno spindulių difraktograma



64 pav. Trečiojo karoliuko (kapas Nr. 232) Rentgeno spindulių difraktograma

Visų trijų karoliukų difraktogramų pagrindiniai difrakciniai atspindžiai buvo priskirti polikristalinio švino alavo oksido PbSnO_3 fazei (PDF [17-0607]), turinčiai kubinę kristalinę struktūrą.

Mokslininkai nėra vieningi, aiškindami II tipo švino alavo geltonojo pigmento struktūrą, pvz., anot Rooksby [180], tai – PbSnO_3 ; anot Clark ir kt. [146] – $\text{PbSn}_{0,76}\text{Si}_{0,24}\text{O}_3$, be to teigiama, kad šio junginio kristalinė struktūra, nustatyta XRD metodu, rodo, kad Sn ir Si atomai yra atsitiktinai pasiskirstę santykiu 3:1. II tipo švino alavo geltonasis pigmentas gali būti gaunamas vieno etapo sintezės būdu, kaitinant 2:1:1 santykiu sumaišytus PbO , SnO_2 ir SiO_2 optimalioje 850 °C temperatūroje. Reakcija vyksta maždaug taip:



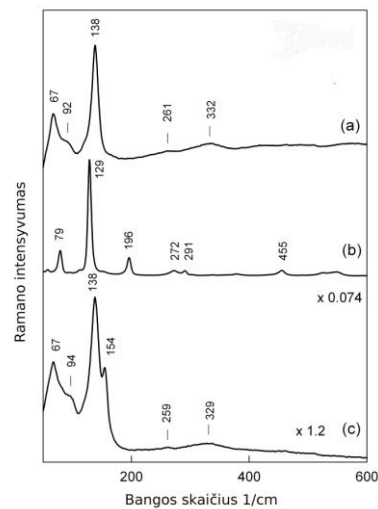
Reakcijos metu susidaro bespalvė stikliška fazė $[3\text{PbO} - 2\text{SiO}_2]$ ir sodrios geltonos spalvos fazė $[\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3]$, kurios sudėtis gali kisti [146].

Šį pigmentą pagal cheminę sudėtį galima laikyti stiklu, tačiau jis, skirtingai nei amorfinis stiklas, turi kristalinę struktūrą. Pažeidus reaguojančių medžiagų stecheometrinį santykį, gali atsirasti papildomų kristalinių fazių. Jei tik šiek tiek per didelis SiO_2 kiekis, formuojasi stikliška fazė $[3\text{PbO} - 2\text{SiO}_2]$, o SnO_2 lieka nesureagavęs; gaunamas mažiau intensyvios spalvos produktas. Jeigu SiO_2 yra gerokai per daug, gaunama pieno spalvos labai aglomeruota masė. Jeigu per daug PbO , susiformuoja I tipo švino alavo geltonasis

pigmentas Pb_2SnO_4 . Taigi, kad susidarytų $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ fazė, būtina griežtai kontroliuoti SiO_2 kiekį. II tipo švino alavo geltonojo pigmento gamybos proceso analizė, atlikta aukštos temperatūros XRD metodu, parodė, kad egzistuoja optimalus PbO , SnO_2 ir SiO_2 komponentų santykis ir optimali kaitinimo temperatūra, kuomet gaunama vienaarūšė polikristalinio švino alavo silicio oksido $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ fazė [62].

3.2.5. Mikro-Ramano spektroskopija

Pirmą kartą Lietuvoje μRS metodas buvo pritaikytas identifikuoti pigmentą, kuris archeologiniam stiklui suteikia geltoną spalvą. Trečiojo karoliuko (kapas Nr. 232) mėginio bei palyginamųjų I ir II tipo švino alavo geltonųjų pigmentų Ramano sklaidos spektrai pateikti 65 paveiksle.



65 pav. Ramano sklaidos spektrai: (a) – trečiojo karoliuko (kapas Nr. 232) mėginio; (b) – I tipo švino alavo geltonasis pigmento; (c) – II tipo švino alavo geltonasis pigmento

Tiriamąjį karoliuko spektre (a) aiškiai matyti intensyvi smailė ties 138 cm^{-1} , o greta yra kelios žemo intensyvumo Ramano juostos ties 67 , 92 , 261 , ir 332 cm^{-1} . Šiame spektre (a) nėra nė vienos juostos, kuri sutaptų su I tipo švino alavo geltonojo pigmento spektru (b) ir rodytų esant šį pigmentą stiklo sudėtyje.

Tačiau karoliuko spektras (a) identišškai sutampa su II tipo švino alavo geltonojo pigmento spektru (c), taigi akivaizdu, kad stiklo sudėtyje yra būtent šis pigmentas. Ramano spektre (c) dominuojanti viršūnė ties 138 cm^{-1} yra priskiriama Pb–O ryšio valentiniams svyravimams [146], jos padėtis gali šiek tiek priklausyti nuo mėginio ruošimui panaudotos energijos ir darbo temperatūros [126]. Reikia pažymėti, kad II tipo švino alavo geltonojo pigmento spektre (c) yra matoma žemo intensyvumo papildoma smailė ties 154 cm^{-1} , kuri nebuvo apibūdinta publikuotuose darbuose [127, 146]. Ši smailė galėtų būti siejama su priemaišomis arba specifiniu pigmento gamybos būdu.

Remiantis μRS duomenimis darome išvadą, kad geltoną spalvą karoliukams suteikia II tipo švino alavo geltonasis pigmentas.

Trijų geltonos spalvos karoliukų, priklausančių trims skirtingiems Kernavės-Kriveikiškių kapinyne rastiems vėriniams, tyrimų rezultatai, gauti OM, SEM/EDX, ATR-FTIR, XRD ir μRS metodais, leidžia daryti šiuos apibendrinimus: karoliukų stiklą sudaro švino silikatinio stiklo matrica, o geltoną spalvą suteikia II tipo švino alavo geltonasis pigmentas $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. Vizualius karoliukų skirtumus lemia nevienodas stiklo destrukcijos laipsnis. Tačiau būtina pabrėžti, kad geltono stiklo radinių, kuriuose įtariama esant švino alavo geltonąjį pigmentą, analizės rezultatų interpretavimas yra keblus.

Kernavės-Kriveikiškių kapinyno karoliukų analizės rezultatus galėjome palyginti tik su keliais publikuotais darbais, kuriuose aptariami Mastroichto (VI–VII a.) ir Merovingų dinastijos laikotarpio (V–VII a.) geltono stiklo karoliukų sudėties tyrinėjimai [78, 88, 99, 181]. Šiose publikacijose nurodoma, kad geltono stiklo matrica yra natrio kalcio silikatinis stiklas, kuris dažytas švino alavo geltonuoju pigmentu. Prinsloo ir Colombar [127] publikavo Pietų Afrikos Respublikos Mapungubwe vietovėje rastų vienuolių karoliukų Ramano spektrus bei XRF analizės rezultatus; geltonus karoliukus autoriai įvardino kaip tipišką natrio kalio kalcio silikatinį stiklą, sudėtimi panašų į VIII a. Islamo kraštuose gamintą ir naudotą stiklą, kurio ryškiai geltona spalva išgauta panaudojant kasiterito SnO_2 ir II tipo švino alavo geltonojo $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ pigmento mišinį.

IŠVADOS

1. Septynių unikalių, didelę istorinę ir meninę vertę turinčių objektų – trijų XVII ir XVIII a. paveikslų, Senovės Egipto sarkofago bei trijų archeologinių stiklo karolių – tyrimams sėkmingai pritaikyti OM, FTIR, SEM/EDX, XRD, μ XRD ir μ RS analizės metodai. Konstatuota, kad taikant kompleksinius tyrimus ir juos derinant galima tiksliai ir efektyviai identifikuoti kūrinių medžiagas, charakterizuoti jų sandarą, apibūdinti technologijas.
2. IR spektroskopija sėkmingai panaudota identifikuojant tapybos grunto ir dažų sluoksnių neorganinius tapybos pigmentus ir jų mišinius bei stiklo korozijos produktus; apibūdinta kreida, hidrocerusitas, cerusitas, azuritas, gipsas, kalcio fosfatas, smalta, Egipto mėlynasis, Berlyno mėlynasis, ochra, vario acetatas. Kai daugiakomponenčiuose grunto ir dažų mėginiuose yra iki 5 % išamosios medžiagos, ją nustatyti be ekstrahavimo ne visada pavyksta. Parodyta, kad IR spektroskopija gali būti sėkmingai panaudota identifikuojant istorines restauravimo medžiagas.
3. SEM/EDX analizės metodu nustatyta tapybos elementinė sudėtis, tyrimus vykdant skirtinguose mėginių skerspjūvių taškuose. Pagal pagrindinius elementus, kurių kiekiai viršija 0,5 %, identifikuoti cinoberio, švino baltojo, kreidos, smaltos, suriko ir kt. pigmentai. Parodyta, kad pagal smaltos specifinius elementinės sudėties bruožus galima charakterizuoti šio pigmento gamybos ypatumus. Artimos elementinės sudėties pigmentai, kaip I ir II tipo švino alavo geltonasis, cerusitas ar hidrocerusitas identifikuoti XRD ar μ RS analizės metodais.
4. SEM/EDX analizės metodu ištirti trys archeologiniai stiklo karoliukai iš Kernavės- Kriveikiškių kapinyno. Pagal elementinės sudėties skirtumus ir specifinius mikrostruktūros bruožus skirtinguose stiklo lūžimo taškuose nustatytas stiklo destrukcijos pobūdis, nevienodas švino alavo oksido dalelių pasiskirstymas švino silikatinio stiklo matricoje. Įrodyta, kad dviejų

karoliukų (kapai Nr. 21, Nr. 191) mikrostruktūra artimesnė stiklui nei trečiojo karoliuko (kapas Nr. 232).

5. XRD ir μ XRD analizės metodais, kai rentgeno spindulių srautas fokusuojamas ir kiekvienas dažų sluoksnis analizuojamas atskirai, sėkmingai identifikuoti šie pigmentai ir/ar jų mišiniai: kalcitas CaCO_3 , anglis, I tipo Pb–Sn geltonasis Pb_2SnO_4 , II tipo Pb–Sn geltonasis PbSnO_3 , hidrocerusitas $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, cerusitas PbCO_3 , Egipto mėlynasis $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidritas CaSO_4 , huntitas $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$, dolomitas $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
6. Pirmą kartą μ RS metodu identifikuotas II tipo švino alavo geltonasis pigmentas, suteikiantis geltoną spalvą archeologiniam stiklui. Disertaciniame darbe gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, kad μ RS metodas gali būti efektyviai panaudotas destruktyviam spalvotam stiklui analizuoti.

**AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARŲ
DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS**

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. J. Bagdzevičienė, J. Senvaitienė, J. Lukšėnienė, S. Tautkus. Investigation of the Technique of painting on a tin alloy plate. *Chemija*, **20** (2009) 93–100.
2. J. Bagdzevičienė, S. Tautkus. St. Bruno. A Miracle in the Church: Investigation of the Painting Technique. *Chemija*, **22** (2011) 33–40.
3. J. Bagdzevičienė, G. Niaura, E. Garškaitė, J. Senvaitienė, J. Lukšėnienė, S. Tautkus, Spectroscopic analysis of lead tin yellow pigment in medieval necklace beads from Kernavė-Kriveikiškės cemetery in Lithuania. *Chemija*, **22** (2011) 216–222.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. J. Bagdzevičienė, S. Tautkus. Study of Painting „Madonna and Child,, 8-toji Lietuvos chemikų konferencija. Vilnius (2007) 19.
2. J. Bagdzevičienė, S. Tautkus. Tapybos grunto tyrimas IR spektroskopijos metodu. Konferencija „Neorganinių junginių chemija ir technologija“. Kaunas, (2008) 88.
3. J. Bagdzevičienė, S. Tautkus. Analysis of a Medieval Yellow Beads Necklace from Kernavė-Kriveikiškės Cemetery. Conference „Chemistry and Technology of Inorganic Compounds“. Kaunas, (2009) 79.
4. J. Bagdzevičienė, S. Tautkus. Paveikslo „Šv. Brunonas. Stebuklas bažnyčioje“ tapybos technikos tyrimas. 9-toji Nacionalinė Lietuvos konferencija „Chemija 2009“. Vilnius, (2009) 16.
5. J. Bagdzevičienė, J. Kiuberis, R. Juškėnas, S. Tautkus. Sarcophagus of the Singer of God Amon: Investigation of the Technique of Polychromy. 10th National Lithuanian Conference Chemistry 2011 dedicated to the International Year. Vilnius, (2011) 24.

PADEKOS

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam darbo vadovui prof. dr. Stasiui Tautkui už suteiktas žinias ir visokeriopą paramą doktorantūros studijų metu.

Dėkoju dr. Irmai Pakutinskienei, kuri Režo moksliniame institute prie Prahos menų akademijos vykusioje stažuotėje atliko tapybos mėginių tyrimus.

Esu dėkinga prof. H.-Jürgen Meyer (Tiubingeno universitetas, Vokietija), dr. Editai Garškaitei (Vilniaus universitetas), habil. dr. Gediminui Niaurai (Biochemijos institutas, Vilnius), (HP) Dr. vrs. m. d. Remigijui Juškėnui (FTMC, Chemijos institutas, Vilnius), Reginai Ulozaitei (Lietuvos Nacionalinio muziejaus restauravimo centras, Vilnius) bei Vaidotui Čėsnei (UAB „Armgate“) už suteiktą galimybę pasinaudoti šiuolaikine instrumentine aparatūra.

Už pritarimą, palaikymą ir kantrybę esu dėkinga šeimai ir visiems bendradarbiams iš P. Gudyno restauravimo centro, o ypač dr. Jūratei Senvaitienei.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. R. Varoli-Piazza, L. Rissotto, G. Martellotti, C. Seccaroni. What do you see there? Dialogue between art historians, conservators and scientists, *in Preprints of the ICOM Committee for Conservation 16th Triennial Meeting*, Lisbon, 310 (2011).
2. B. Pakštas, J. Senvaitienė. Meno kūrinų restauravimo estetikos raida, Muziejinių eksponatų priežiūra II dalis, Meno kūrinų restauravimo etiniai ir estetiniai principai, Lietuvos muziejų asociacija, Vilnius, 13 (2009).
3. Red. J. I. Grenberg. Technologija, isledovanije i chranenije proizvedenii stankovoi i nastenoi živopisi, Isskustvo, Moskva (1987).
4. B. G. Brunetti. Science and technology for the conservation of the European cultural heritage, Luxemburg, European Communities (2003).
5. D. Panavaitė. Muziejinių eksponatų priežiūra I dalis, Meno kūrinų technikos tyrimai, Lietuvos muziejų asociacija, Vilnius, 121 (2008).
6. <http://srs.dl.ac.uk/arch/COST-G8>. 2011.11.26.
7. S. Galli, M. Mastelloni, R. Ponterio, G. Sabatino, M. Triscari. Raman and scanning electron microscopy and energy-dispersive x-ray techniques for the characterization of colouring and opaquening agents in Roman mosaic glass tesserae, *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 8/9, 622 (2004).
8. S. Denoël, G. Weber, D. Allart, and B. Gilbert. Non-destructive analysis of a 16th-century manuscript from the Gospel Book of Robert Quercentius', *in Preprints Conservation Science 2002*, Edinburgh, 208, (2002).
9. <http://www.jinaweb.org/outreach/PIXE-PAN07/lectures/PIXE-PAN%20Applications.pdf>
10. E. Aloupi, A. G. Karydas and T. Paradellis. Pigment Analysis of Wall Paintings and Ceramics from Greece and Cyprus. The Optimum Use of X-Ray Spectrometry on Specific Archaeological Issues, *X-Ray Spectrom.*, **29**, 18 (2000). http://acc.spc.uchicago.edu/mae/References/Miscellany/Aloupi%26al_2000.pdf

11. R. W. Law and J. H. Burton. Non-destructive Pb isotope analysis of Harappan Lead Artifacts using Ethylenediaminetetraacetic Acid and ICP-MS, *34th International Symposium on Archeometry*, Zaragoza (2006)
http://ifc.dpz.es/recursos/publicaciones/26/10/_ebook.pdf
12. D. Jembrih-Simbürger, C. Neelmeijer, O. Schalm, P. Fredrickx, M. Schreiner, K. De Vis, M. Mäder, D. Schryverse and J. Caenf. The colour of silver stained glass – analytical investigations carried out with XRF, SEM/EDX, TEM, and IBA, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 321 (2002).
13. M. Shreiner, M. Melcher, K. Uhler. Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage, *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 3, 737 (2007).
14. I. Petroviciu, D. Creanga, I. Melinte, I. Cretu, A. Medvedovici and F. Albu. The use of LC-MS in the identification of natural dyes in the epitaphios from Sucevița Monastery (15th century), *Rev. Roum. Chim.*, **56**, 2, 161 (2011).
15. E. Rosenberg. Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 33 (2008).
16. M. Gil, M. L. Carvalho, A. Seruya, I. Ribeiro, P. Alves, A. Guilherme, A. Cavaco, J. Mira and A. Candeias. Pigment characterization and state of conservation of an 18th century fresco in the Convent of S. Antonio dos Capuchos (Estremoz), *X-Ray Spectrom.* (2008), Published online in www.interscience.wiley.com, DOI: 10.1002/xrs.1024
17. M. Sanchez del Rio, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhee, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J. C. Dran. Microanalysis study of archaeological mural samples containing Maya blue pigment, *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 10/11, 1619 (2004).
18. T. Zorba, E. Pavlidou, M. Stanojlovic, D. Bikiaris, K. M. Paraskevopoulos, V. Nikolic, P. M. Nikolic. Technique and palette of

- XIIIth century painting in the monastery of Mileseva, *Appl. Phys. A* **83**, 719 (2006).
19. M. Sanchez Del Rio, A. Gutierrez–Leon, G. R. Castro, J. Rubio–Zuazo, C. Solis, R. Sanchez-Hernandez, J. Robles–Camacho, J. Rojas–Gaytan. Synchrotron powder diffraction on Aztec blue pigments, *Appl. Phys. A*, **90**, 55 (2008).
 20. E. Iriarte, A. Foyo, M. A. Sanchez, C. Tomillo, J. Setien. The Origin and Geochemical Characterization of Red Ochres from the Tito Bustillo and Monte castillo Caves (Northern Spain), *Archaeometry*, **51**, 2, 231 (2009).
 21. S. Sotiropoulou¹, Sister Daniilia, C. Miliani, F. Rosi, L. Cartechini, D. Papanikola-Bakirtzis. Microanalytical investigation of degradation issues in Byzantine wall paintings, *Appl. Phys. A*, **92**, 143 (2008).
 22. M. Cotte, E. Checroun, J. Susini, P. Walter. Micro-analytical study of interactions between oil and lead compounds in paintings, *Appl. Phys. A*, **89**, 841 (2007).
 23. M. Mantler, M. Schreiner. X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology, *X-ray Spectrom.*, **29**, 3 (2000).
 24. L. Robinet, M. Spring, S. Pages Camagna. Investigation of the loss of colour in smalt on degradation in paintings using multiple spectroscopic analytical techniques, in *Preprints of the ICOM Committee for Conservation 16th Triennial Meeting*, Lisbon, 250 (2011).
 25. E. Chalmin, C. Vignaud, H. Salomon, F. Farges, J. Susini, M. Menu. Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure, *Appl. Phys. A* **83**, 213 (2006).
 26. L. Rampazzi, L. Campo, F. Cariati, G. Tanda, M. P. Colombini. Prehistoric Wall Paintings: the Case of the Domus De Janas Necropolis (Sardinia, Italy), *Archaeometry*, **49**, 3, 559 (2007).
 27. J. Bagdzevičienė, L. Kruopaitė. Pigmentai ir dažikliai restauruojant kultūros vertybes, Savastis, Vilnius (2005).

28. Red. J. Mulevičiūtė. Dailės žodynas, Vilniaus dailės akademijos leidykla, Vilnius (1999).
29. B. Pakštas. Molbertinės tapybos technika, Muziejinių eksponatų priežiūra I dalis, Meno kūrybinių technikos tyrimai, Lietuvos muziejų asociacija, Vilnius, 13 (2008).
30. K. Nicolous. DuMonts Handbuch der Gemäldekunde, DuMont, Köln (2003).
31. H. Kühn. Erhaltung und Pflege von Kunstwerken. Material und Technik, Konservierung und Restaurierung, Klinkhardt&Biermann, München (2001).
32. H. Kühn, H. Rooser-Runge, R. E. Straub und M. Koller. Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken. Farbmittel, Buchmalerei, Tafel- und Leinwandmalerei, Band 1, der Philipp Reclam jun. GmbH&Co., Stuttgart (1997)
33. K. Nicolous. Handbuch der Gemälderestaurierung, Könemann (1998).
34. R. J. Gettens, E. West Fitzhugh, and R. L. Feller. Calcium Carbonate Whites, in Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. II, ed. A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 203 (1993).
35. K. Groen. Tables of grounds in Rembrandt's workshop and in paintings by his contemporaries. In Corpus of Rembrandt Paintings IV: The Self-portraits, E. van de Wetering with contributions by K. Groen, P. Klein, J. van der Veen and M. de Winkel, Dordrecht: Springer, 674 (2005).
36. P. Noble, A. Van Loon, C. R. Johnson, Jr.D. H. Johnson. Technical investigation of Rembrandt and/or studio, Saul and David, c. 1660 from the collection of the Mauritshuis, in *Preprints of the ICOM Committee for Conservation 16th Triennial Meeting*, Lisbon, 182 (2011).
37. E. van de Wetering. Rembrandt: the painter artwork, Amsterdam University Press, Amsterdam (2009).

38. B. Mühlethaler, J. Thissen. Smalt, in Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. II, ed. A. Roy, National Gallery of Art, Washington 113 (1993).
39. H. P. Schramm, B. Hering. Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung, Berlin (1989).
40. J. Plesters. Ultramarine Blue, Natural and Artificial, in Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. II, ed. A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 37 (1993).
41. R. J. Gettens, R. L. Feller and W. T. Chase. Vermilion and Cinnabar, in Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. II, ed. A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 159 (1993).
42. R. J. Gettens, E. West Fitzhugh. Azurite and Blue Verditer, in Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. II, ed. A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 23 (1993).
43. D. Bromford. The History of Colour in Art,
http://sirl.stanford.edu/~bob/teaching/pdf/arth202/Bomford_ColourArtScience_sm.pdf
44. An-Sophie Lehmann. Fleshing out the body. The 'colours of the naked' in workshop practice and art theory, 1400–1600,
http://www.annsophielehmann.nl/content/docs/08lehmann_fleshingoutthebody_nkj58.pdf
45. H. Kühn. Verdigris and Copper Resinate, in Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. II, ed. A. Roy, National Gallery of Art, Washington, Oxford University Press, 131 (1993).
46. R. J. Gettens, H. Kühn, and W.T. Chase. Lead White, in Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. II, ed. A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 67 (1993).
47. <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx>
48. Technikos enciklopedija, 4 tomas, Mokslo ir enciklopedijų leidybos centras, Vilnius (2010).

49. <http://jcsparks.com/painted/pigment-chem.html>
50. <http://www.oldandsold.com/articles20/painting-methods-12.shtml>
51. Darkening as a result of Increased Transparency in 17thC Oil Paintings, www-old.amolf.nl/publications/theses/.../chap5.pdf
52. K. Keune and J. J. Boon. Analytical imaging studies clarifying the process of the darkening of vermilion, *Anal. Chem.*, **77**, 4742 (2005).
53. M. Cotte, J. Susini, N. Metrich, A. Moscato, C. Gratzu, A. Bertagnini and M. Pagano. Blackening of Pompeian Cinnabar Paintings: X-ray Microspectroscopy Analysis, *Anal. Chem.*, **78**, 7484 (2006)
54. D. Goltz, A. Schellenberg, M. Attas, E. Cloutis, C. Collins. Spectroscopic studies on the darkening of lead white, *Appl. Spectrosc.*, **57**, 11, 1393 (2003).
55. Claire L. Hoevel. A Study of the Discoloration Products Found in White Lead Paint Films, The American Institute for Conservation, <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v04/bp04-04.html>
56. E. Kotulanová, P. Bezdička, D. Hradil, J. Hradilová, S. Švarcová, T. Grygar. Degradation of lead-based pigments by salt solutions, *J. Cult. Herit.*, **10**, 3, 367 (2009).
57. R. Van Grieken, F. Delalieux and K. Gysels. Cultural heritage and the environment, *Pure & Appl. Chem.*, **70**, 12, 2327 (1998).
<http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1998/pdf/7012x2327.pdf>
58. P. Vandenabeele, K. Lambert, S. Matthys, W. Schudel, A. Bergmans, L. Moens. In situ analysis of mediaeval wall paintings: a challenge for mobile Raman spectroscopy, *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, 707 (2005).
59. D. L. Douglass, C. Shing. The light-induced alteration of realgar to pararealgar, *American Mineralogist*, **77**, 1266 (1992)
http://www.minsocam.org/ammin/AM77/AM77_1266.pdf.
60. N. Štrbac, I. Mihajlović, D. Minić, D. Živković and Ž. Živković. Kinetics and Mechanism of Sulfides Oxidation, *Journal of Mining and Metallurgy* **45**, 1 B 59 (2009).

61. Robin J. H. Clark and Peter J. Gibbs. Raman Microscopy Of A 13th-Century Illuminated Text, A study of a rare manuscript demonstrates a promising technique for the nondestructive, in situ analysis of historical artifacts. University College London
<http://www.linklab.gr/Photos/Files/Raman-Microscopy-Of-A-13th-century.pdf>
62. M. Tite, T. Pradell, and A. Shortland. Discovery, Production and use of Tin-Based Opacifiers in Glasses, Enamels and Glazes from the Late Iron Age Onwards: a Reassessment, *Archaeometry*, **50** 67 (2008).
63. M. Ware. Prussian Blue: Artists' Pigment and Chemists' Sponge, *J. Chem. Educ.* **85**, 5 (2008),
<http://www.jce.divched.org/journal/issues/2008/may/jcesubscriber/JCE2008p0612.pdf>
64. M. J. Melo. History of Natural Dyes in the Ancient Mediterranean World, Handbook of Natural Colorants, ed. T. Bechtold and R. Mussak, John Wiley & Sons (2009), http://media.wiley.com/product_data/excerpt/90/04705119/0470511990.pdf
65. <http://dare.uva.nl/document/69411>
66. <http://dare.uva.nl/document/62357>
67. http://www.colart.se/pdf/Produktguide/LT/Beckers-A_72dpi_LT.pdf
68. http://www.lawrence.co.uk/acatalog/Lukas_Pigments.html
69. <http://www.winsornewton.com>
70. <http://kremer-pigmente.de/de>
71. R. Theunissen, P. Grave, G. Bailey. Doubts on diffusion: challenging the assumed Indian origin of Iron Age agate and carnelian beads in Southeast Asia, *World Archaeology* **32**, 1 84 (2000).
72. R. S. Ingram. Faience and Glass Beads from the Late Bronze Age Shipwreck at Uluburun, Texas A&M University (2005),
<http://nautarch.tamu.edu/pdf-files/Ingram-MA2004.pdf>
73. S. Davison. Conservation and Restoration of Glass, Elsevier Ltd. Printed and bound in Great Britain (2003).

74. <http://www.glass-beads-manufacturers.com/glass-beads-history.html>74.
75. <http://www.geocities.com/ladysveva/BeadHistory.html>
76. The discovery of glass. Prieiga internetu:
www.glassonline.com/infoserv/history.html
77. P. E. McGovern, S. J. Fleming, Ch. P. Swann. The Beads from Tomb B10a b27 at Dinkha Tepe and the Beginnings of Glassmaking in the Ancient Near East, *AJA*, **95**, 3, 395 (1991),
<http://intersci.ss.uci.edu/wiki/eBooks/Articles/Glass%20Beads%201800%20BC%20McGovern.pdf>
78. J. Henderson. *The Science and Archaeology of materials, an investigation of inorganic materials*, Routledge, London and New York (2000).
79. C. Boschetti, C. Leonelli, A. Corradi. The earliest wall mosaics and the origin of glass. An archaeological and archaeometric study on Roman Age glass from Italy, *18th Congress of the International Association for the History of Glass*, Thessaloniki, Greece, 34 (2009).
80. P. Robertshaw, M. Wood, R. Popelka-Filcoff and M. Glascock. Glass Beads of Southern Africa and Indian Ocean Trading Networks, *The biennial conference of the Society of Africanist Archaeologists*, Calgary (2006)
81. K. Strazdas. *Lietuvos stiklas nuo seniausių laikų iki 1940 metų*, Vilnius (1992)
82. A. Pöche. *Die Glasfunde des frühmittelalterlichen Handelsplatzes von Groß Strömkendorf bei Wismar*, Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Philosophischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2001), http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=969953267&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=969953267.pdf
83. M. Heck. *Chemisch–Analytische Untersuchungen an frühmittelalterlichen Glasperlen*, Dissertation, Technical University of Darmstadt (2000), Online publication: <http://elib.tu-darmstadt.de/diss/000065/>

84. R. Volkaitė-Kulikauskienė ir kt. Lietuvos archeologija:[straipsnių rinkinys]/LTSR MA Istorijos institutas; red. Kolegija, Vilnius, 77 (1979).
85. K. Strazdas. Stiklo ir jo gaminių cheminė technologija, Technologija, Kaunas (1998).
86. W. Noll. Alte Keramiken und ihre Pigmente, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1991).
87. A. Balandis, V. Jasiukevičius, M. Martynaitis, K. Strazdas. Silikatų technologijos pagrindai, Vilnius (1995).
88. G. Weiß, E. Denninger, R. Stratmann-Döhler, E. M. H. Sträßer und G. Gall. Glas, Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken. Keramik und Porzellan. Möbel, Intarsie und Rahmen. Lackkunst, Leder. Band 3, der Philipp Reclam jun. GmbH&Co., Stuttgart (1997)
89. E. Packauskas, G. Vaickelionis, Z. Valančius. Silikatų chemija, Kaunas (2000).
90. P. Santopadre, M. Verita. A Study of Smalt and its Conservation Problems in Two Sixteenth-Century Wall Paintings in Rome', *Stud. Conserv.*, **51**, 1, 29 (2006).
91. T. Calligaro. PIXE in the study of archaeological and historical glass, *Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications*, Puebla, Mexico, 25 (2007).
92. M. Wolfgang. Neues zur Konservierung von Glasmalereien um 1900, *Restauro*, **1**, 20 (2003).
93. M. J. Baxter, H. E. M. Cool, C. M Jackson. Comparing glass compositional analyses, *Archaeometry*, **48**, 3, 399 (2006).
94. T. Rehren. Rationales in Old World Base Glass Compositions, *J. Archaeol. Science*, **27**, 1225 (2000).
95. O. Dussart, B. Velde, et al. Glass from Qal'at Sem'an (Northern Syria): The reworking of glass during the transition from Roman to Islamic compositions, *J. Glass Stud.*, **46**, 67 (2004).

96. I. Angelini, G. Artioli, P. Bellintani, V. Diella, M. Gemmi, A. Polla, A. Rossi. Chemical analyses of Bronze age glasses from Frattesina di Rovigo, Northern Italy, *J. Archeol. Science*, **31**, 1175 (2004).
97. A. C. Towle. A Scientific and Archeological Investigation of Prehistoric Glasses from Italy, Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy (2002).
98. A. Aerts, K. Janssens and F. Adams, H. Wouters. Trace-Level Microanalysis of Roman Glass from Khirbet Qumraⁿ, Israel, *J. Archaeol. Science*, **26**, 883 (1999).
99. M. Heck, and P. Hoffmann. Analysis of Early Medieval Glass Beads – The Raw Materials to Produce Green, Orange and Brown Colours, *Mikrochim. Acta*, **139**, 71 (2002).
100. O. Schalma, D. Caluwe, H. Wouters, K. Janssens, F. Verhaeghe, M. Pieters. Chemical composition and deterioration of glass excavated in the 15th–16th century fishermen town of Raversijde (Belgium), *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 10–11, 1647 (2004).
101. M. E. Hall. Chemical Analyses of Sarmatian Glass Beads from Pokrovka, Russia, *J. Archaeol. Science*, **25**, 1239 (1998).
102. L. Biek and J. Bayley. Glass and other Vitreous Materials, *World Archaeology*, **11**, 11 (1979).
103. G. Niaura. Ramano spektroskopijos taikymas pigmentų nustatymui kultūros vertybėse, Muziejinių eksponatų priežiūra I dalis, Meno kūrybos technikos tyrimai, Lietuvos muziejų asociacija, Vilnius, 157 (2008).
104. M. R. Derick, D. Stulik, J. M. Landry. Infrared Spectroscopy in Conservation Science, The Getty Conservation institute, Los Angeles (1999).
105. R. Šiaučiūnas, K. Baltakys, A. Baltušnikas. Silikatinių mežiagų instrumentinė analizė, Kaunas, 171 (2007).
106. G. E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P. G. Zambonin. Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery, *J. Cult. Herit.*, **3**, 177 (2002).

107. S. A. Centeno, M. I. Guzman. Characterization by FTIR of the effect of lead white on some properties of proteinaceous binding media, *JAIC*, 139 (2004).
108. J. Weerd, A. Loon and J. J. Boon. FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil, *Stud. Conserv.*, **50**, 3 (2005).
109. L. A. Ahle, P. Baglioni, D. Dini and E. Ferroni. Green Degradation Products of Azurite Wall Paintings: Identification and Conservation Treatment, *Stud. Conserv.*, **43**, 80 (1998).
110. A. Rizzo. Progress in the application of ATR-FTIR microscopy to the study of multi-layered cross-sections from works of art, *Anal. Bioanal. Chem.*, **392**, 47 (2008).
111. T. J. S. Learner. Analysis of Modern Paints, The Getty Conservation Institute, 81 (2004).
112. D. Bikiaris, S. Daniilia, S. Sotiropoulou, O. Katsimbiri, E. Pavlidou, A. Moutsatsou, Y. Chryssoulakis. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece, *Spectrochim. Acta, Part A*, **56**, 3 (1999).
113. C. Genestar, C. Pons. Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**, 269 (2005).
114. C. Martin de Fonjaudran, A. Nevin, F. Piqué, S. Cather. Stratigraphic analysis of organic materials in wall painting samples using micro-FTIR attenuated total reflectance and a novel sample preparation technique, *Anal. Bioanal. Chem.*, **392**, 77 (2008).
115. H. Schweppe, J. Winter. Madder and Alizarin, in *Artists Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. III., ed. E. W. Fitzhugh, National Gallery of Art, Washington, 109 (1997).
116. C. E. Silva, L. P. Silva, H. G. M. Edwards, L. F. C. de Oliveira. Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments, *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 2183 (2006).

117. S. Vahur, U. Knuutinen, I. Leito. ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 500–230cm⁻¹ for identification of inorganic red pigments, *Spectrochim. Acta, Part A*, **73**, 764 (2009).
118. S. Vahur. Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments, Dissertation, Institute of Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of Tartu, Estonia (2010). http://dspace.utlib.ee/dspace/bitstream/handle/10062/14740/vahur_signe.pdf
119. A. Perardi, A. Zoppi, E. Castellucci. Micro-Raman spectroscopy for standard and in situ characterisation of painting materials, *J. Cult. Herit.*, **1**, 269 (2000).
120. S. Daniilia, K. S. Andrikopoulos, S. Sotiropoulou, I. Karapanagiotis. Analytical study into El Greco's baptism of Christ: clues to the genius of his palette, *Appl. Phys. A*, **90**, 565 (2008).
121. D. Bersani, P. P. Lottici, A. Casoli, D. Cauzzi. Pigments and binders in "Madonna col Bambino e S. Giovannino" by Botticelli investigated by micro-Raman and GC/MS, *J. Cult. Herit.*, **9**, 97 (2008).
122. R. R. Ernst. In situ Raman microscopy applied to large Central Asian paintings, *J. Raman Spectrosc.*, **41**, 275 (2010).
123. E. V. Hayez, S. Denoe, Z. Genadry and B. Gilbert. Identification of pigments on a 16th century Persian manuscript by micro-Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 781 (2004).
124. L. Burgio, R. J. H. Clark. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation, *Spectrochim. Acta, Part A*, **57**, 1491 (2001).
125. C. Sandalinas, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, J. Miralles. Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb Sn Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery, *J. Raman Spectrosc.*, **37**, 10, 1146 (2006).

126. K. Sakellariou, C. Miliani, A. Morresi, M. Ombelli. Spectroscopic investigation of yellow majolica glazes, *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 61 (2004).
127. L. C. Prinsloo, P. A. Colomban. Raman spectroscopic study of the Mapungubwe oblates: glass trade beads excavated at an Iron Age archeological site in South Africa, *J. Raman Spectrosc.*, **39**, 79 (2008)
128. L. D. Kock, D. DeWaal. Raman analysis of ancient pigments on a tile from the Citadel of Algiers, *Spectrochim. Acta, Part A*, **71**, 1348 (2008).
129. R. Falcone, P. Galinetto, B. Messiga, E. Negri, M. P. Riccardi, G. Sommariva, M. Verita. Original Paper Combined SEM-EDX and Raman spectroscopy for the characterisation of glass Al-rich refractory interfaces. *Microchim. Acta* (2008), DOI 10.1007/s00604-007-0898-5 Printed in The Netherlands.
130. L. Burgio, R. J. H. Clark, I. Sheldon, G. D. Smith. Pigment identification by spectroscopic means: evidence consistent with the attribution of the painting Young Woman Seating at a Virginal to Vermeer, *Anal. Chem.*, **77**, 1261 (2005).
131. M. Ortega-Aviles, C. M. San-German, D. Mendoza-Anaya, D. Morales, M. Jose-Yacaman, Characterization of mural paintings from Cacaxtla, *J. Mat. Sci.*, **36**, 2227 (2001).
132. R. Falcone, P. Galinetto, B. Messiga, E. Negri, M. P. Riccardi, G. Sommariva, M. Verita. Combined SEM-EDX and Raman spectroscopy for the characterisation of glass/Al-rich refractory interfaces, *Microchim. Acta* (2008) DOI 10.1007/s00604-007-0898-5, Printed in The Netherlands.
133. D. Ajò, U. Casellato, E. Fiorin, P. A. Vigato. Ciro Ferri's frescoes: a study of painting materials and technique by SEM-EDS microscopy, X-ray diffraction, micro FT-IR and photoluminescence spectroscopy, *J. Cult. Herit.*, **5**, 333 (2004).
134. M. Roel, S. Plant, J. Henderson, I. Andreescu-Treadgold and P. D. Brown. Characterisation of archaeological glass mosaics by electron

- microscopy and X-ray microanalysis, *Journal of Physics: Conference Series*, **26**, 351 (2006).
135. K. Keune and J. J. Boon. Analytical imaging studies clarifying the process of the darkening of vermilion, *Anal. Chem.*, **77**, 4742 (2005).
 136. A. R. West. Basic Solid State Chemistry, 2nd ed. by John Wiley & Sons, England (1999).
 137. A. M. Pollard, C. Heron. Archaeological Chemistry. 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry (2008).
 138. B. Beckhoff, B. Kanngießler et al. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, Berlin (2006).
 139. A. M. Pollard, C. M. Batt et al. Analytical Chemistry in Archaeology, Cambridge University Press (2007).
 140. G. Vittiglio, K. Janssens, U. B. Vekemans, F. Adams, A. Oost. A compact small-beam XRF instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value, *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 1697 (1999).
 141. Z. Šmit, K. Janssens, O. Schalm, M. Kos. Spread of facon-de-Venise glassmaking through central and western Europe, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **213**, 717 (2004).
 142. A. Aerts, B. Velde, K. Janssens, W. Dijkman. Change in silica sources in Roman and post-Roman glass, *Spectroch. Acta, Part B*, **58**, 659 (2003).
 143. A. M. De Francesco, G. M. Crisci, M. Bocci. Non-Destructive Analytic method using XRF for Determination of Provenance of Archaeological Obsidians from the Mediterranean Area: a Comparison with Tradicional XRF Methods, *Archaeometry*, **50**, 2, 337 (2008).
 144. S. Švarcova, E. Kotulanova, D. Hradil, P. Bezdička. Laboratory Powder X-ray Microdiffraction – The use for Pigments and Secondary Salts Identification in Frescoes, *9th International Conference on NDT of Art*, Israel (2008).
 145. D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilova, P. Bezdička, V. Grunwaldova, I. Fogas, C. Miliani. Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow

- pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows, *J. Cult. Herit.*, **8**, 377 (2007).
146. R. J. H. Clark, L. Cridland, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, R. Withnall. Synthesis, structural characterisation and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow types I and II and lead antimonate yellow: their identification on Medieval paintings and manuscripts, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **16**, 2577 (1995).
147. D. Ajò, U. Casellato, E. Fiorin, P. A. Vigato. Ciro Ferri's frescoes: a study of painting materials and technique by SEM-EDS microscopy, X-ray diffraction, micro FT-IR and photoluminescence spectroscopy, *J. Cult. Herit.*, **5**, 333 (2004).
148. V. G. Lee, T. H. Yeh. Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, *Mater. Sci. Eng., A*, **485**, 5 (2008).
149. E. Welcomme, P. Walter, P. Bleuet, J. Hodeau, E. Dooryhee, P. Martinetto, M. Menu. Classification of lead white pigments using synchrotron radiation micro X-ray diffraction, *Appl. Phys. A*, **89**, 825 (2007).
150. J. Edocs. Restoration of Two Icons Painted on Iron Plates in the Eastern Orthodox Church in Gṙbóc, in Preprints of the 9th Triennial ICOM CC Meeting, Dresden, Vol. II, 641 (1990).
151. I. Horovitz, The Consolidation of Paintings on Copper Supports, in: Preprints of the 11th Triennial ICOM CC Meeting Edinburgh, Vol. I, 276–281 (1996).
152. R. Janonienė. Šv. Brunono paveikslas iš Vilniaus Bernardinų bažnyčios, *Menotyra*, **3**, 28, 3 (2002).
153. R. Janonienė. Šventųjų pranciškonų kulto atspindžiai Vilniaus bernardinų bažnyčios tapyboje, *Menotyra*, **2**, 15, 33 (1999).
154. J. Blažiūnas. Vilniaus Šv. Pranciškaus Asyžiečio ir Bernardino Sieniečio bažnyčios ir vienuolyno paveikslų restauravimo istorija, rankraštis humanitarinių mokslų menotyros krypties daktaro laipsniui įgyti, numatytas gynimas 2012 ruduo.

155. A. Snitkuvienė. Lietuva ir Senovės Egiptas XVI a. pab. – XXI a. pr. keliautojų, kolekcininkų ir mokslininkų pėdsakais, Nacionalinis M. K. Čiurlionio dailės muziejus (2011).
156. J. Krauze. Problematyka technologiczno-warsztatowa, korozyjna i konserwatorska malarstwa na podłożu metalowym, *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki*, **13**, 50 (2002).
157. А. Б. Алешин. Реставрация станковой масляной живописи в России. Художник РСФСР, 160 (1989).
158. A. M. Seldes, J. E. Burucua, M. S. Maier, G. Abad, A. Jauregui and G. Siracusano. Blue Pigments in South American painting (1610–1780), *JAIC*, **38**, 100 (1999).
159. <http://www.mineralszone.com/minerals/ochre.html>
160. M. Gil, M. L. Carvalho, A. Seruya, I. Ribeiro, P. Alves, A. Guilherme, A. Cavaco, J. Mira and A. Candeia. Pigment characterization and state of conservation of an 18th century fresco in the Convent of S. Antó nio dos Capuchos (Estremoz), *X-Ray Spectrometry* (2008), Published online www.interscience.wiley.com, DOI: 10.1002/xrs.1024
161. H. Kühn. Lead tin yellow, in *Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. II, ed. A. Roy, National Gallery of Art, Washington, Oxford University Press, 83 (1993).
162. M. Heck, Th. Rehren, and P. Hoffmann. The Production of Lead-Tin Yellow at Merovingian Schleithem (Schwitzerland), *Archaeometry*, **45**, 33 (2003).
163. I. Borgia, B. G. Brunetti, C. Miliani, C. Ricci, C. Seccaroni, A. Sgamellotti. The combined use of lead tin yellow type I and II on canvas painting by Pietro Perugino, *J. Cult. Heritage*, **8**, 65 (2007).
164. C. Sandalinas, S. Ruiz-Moreno. Lead tin-antimony yellow, historical manufacture, molecular characterization and identification in seventeenth- century Italian paintings, *Stud. Conserv.*, **49**, 41 (2003).
165. <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/recipe/curesinate.html>

166. G. Killen. *Egyptian Woodworking and Furniture* (Shire Egyptology), Shire Publications Ltd. UK, 7 (1994).
167. I. Narkiss, H. Wellman. *The Examination and Conservation of a Wooden Egyptian Coffin Lid. Conservation in Ancient Egyptian Collections*, Archetype Publications, London, 173 (1995).
168. <http://www.irug.org>
169. J. Riederer. Egyptian Blue, in *Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. III, ed. E. W. Fitzhugh, National Gallery of Art, Washington, 23 (1997).
170. J. L. Mortimore, L. J. R. Marshall, M. J. Almond, P. Hollins, W. Matthews. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques, *Spectrochim. Acta Part A*, **60**, 1179 (2004).
171. H. D Ruan, R. L. Frost, J. T. Klopogge, L. Duong, Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite, *Spectrochim. Acta A*, **58**, 967 (2002).
172. *Technikos enciklopedija, Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas*, Vilnius, I tomas, 84 (2003).
173. M. C. Gaetani, U. Santamaria, C. Seccaroni. The Use of Egyptian Blue and Lapis Lazuli in the Middle Ages, *Stud. Conserv.*, **49**, 13 (2004).
174. W. A. Dollase, R. J. Reeder. Crystal structure refinement of huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, with X-ray powder data, *American Mineralogist*, **71**, 163 (1986), <http://www.jcdeelman.demon.nl/dolomite/bookprospectus.html>
175. D. A. Rice, J. D. Cashion and S. Bocquet. Crystallographic and magnetic order analysis of a banded limonite, *Hyperfine Interactions*, **91**, 697 (1994).
176. M. Uda, *Characterization of Pigments Used in Ancient Egypt*. In: *X-rays for Archaeology*, Springer, the Netherlands, **1**, 3 (2005).
177. M. Uda, T. Tsunokamia, R. Muraia, K. Maedac, I. Harigaid, Y. Nakayamad, S. Yoshimurad, T. Kikuchie, K. Sakuraif and Y. Sasa.

- Quantitative analysis of ancient Egyptian pigments by external PIXE, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **75**, 1–4, 476 (1993).
178. G. Vėlius. Kernavė in the context of towns of the Grand Duchy of Lithuania, *Archeologia Lituana*, **4**, 161 (2003).
179. M. Vitkūnas. Kernavės miestas XIII–XIV amžiuje, Lietuvos lokaliniai tyrimai 2002 – 2005, http://www.llt.lt/pdf/archeologija_132-193.pdf
180. H. P. Rooksby. A yellow cubic lead tin oxide opacifier in ancient glasses, *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 20 (1964).
181. M. Heck, Th. Rehren, and P. Hoffmann. The Production of Lead-Tin Yellow at Merovingian Schleithem (Schwitzerland), *Archaeometry*, **45**, 33 (2003).