

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Tomas Petrėnas

**ŠIUOLAIKINIŲ KERAMIKOS KONSERVAVIMO
METODŲ KŪRIMAS IR PRITAikomUMO
TYRIMAS**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos katedroje 2009–2013 metais studijuojant doktorantūroje ir ginama eksternu

Mokslinis konsultantas – prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P).

TURINYS

SANTRUPOS	5
Į V A D A S	6
1 LITERATŪROS APŽVALGA.....	8
1.1 Šiuolaikinė ir istorinė keramika	8
1.1.1 Bendroji šiuolaikinės ir istorinės keramikos apžvalga.....	8
1.1.2 Šv. Pilypo vienuolyno keramika	14
1.1.3 Lietuviška statybinė keramika.....	17
1.1.4 Istorinės lietuviškos keramikos atkūrimas	20
1.2 Keramikos konservavimo metodai	23
1.2.1 Polimeriniai konservavimo metodai.....	23
1.2.2 Zolių-gelių metodas.....	27
1.3 Keramikos bei glazūrų apibūdinimo metodai	29
2 EKSPERIMENTINĖ DALIS.....	37
2.1 Reagentai, tirpalai ir tiriamosios medžiagos	37
2.2 Eksperimento metodika.....	38
2.3 Aparatūra ir priemonės.....	40
3 REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	42
3.1 Katijonų migracijos iš šiuolaikinės nekonservuotos ir konservuotos keramikos tyrimas	42
3.1.1 Šiuolaikinės keramikos konservavimas polimerine PVA danga. 42	
3.1.2 Katijonų migracijos iš keramikos tyrimas.....	46
3.2 Naujų istorinės keramikos konservavimo metodų kūrimas	55
3.2.1 Šv. Pilypo vienuolyno statybinės keramikos sudėties tyrimas....	55
3.2.2 Konservuotos ir nekonservuotos senovinės statybinės keramikos	
paviršiaus morfologijos ir elementinės sudėties analizė.....	57
3.2.3 Konservuotos ir nekonservuotos senovinės statybinės keramikos	
termogravimetrinė analizė.....	62
3.2.4 Konservuotos ir nekonservuotos senovinės statybinės keramikos	
kontaktinio kampo matavimai.....	63

3.2.5	Katijonų migracijos tyrimas iš konservuotos ir nekonservuotos senovinės statybinės keramikos	67	
3.3	Atkurtos istorinės lietuviškos XIV-XVI a. keramikos konservavimas ir tyrimas	78	
3.3.1	Konservuotos ir nekonservuotos keramikos apibūdinimas.	78	
3.3.2	Metalų jonų migracijos tyrimai iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos.	86	
IŠVADOS		91	
AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS			94
PADĖKOS		95	
LITERATŪROS SĄRAŠAS		96	

SANTRUPOS

AAS	atominės absorbcijos spektrometrija
AFM	atominės jėgos mikroskopija
DSC	diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
EDX	Rentgeno spindulių dispersinė analizė
HPLC	efektyvioji skysčių chromatografija
ICP	indukuotos plazmos spektroskopija
ICP-MS	indukuotos plazmos masių spektroskopija
IR	infraraudonųjų spindulių spektroskopija
Paraloid B-82	etilakrilato ir metilmetakrilato kopolimeras
Plexisol P550-40	polibutilmetakrilatas
Plextol B 500	etilakrilato ir metilmetakrilato kopolimeras
PVA	polivinilo alkoholis
SEM	skenuojanti elektroninė mikroskopija
Silres BS 16	kalio metilo silikonatas
TG	termogravimetrija
XRD	Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

I V A D A S

Konservuojant ar restauruojant istorinius keraminius kultūrinio paveldo radinius ar pastatus labai svarbu nepažeisti tiriamojo objekto paviršiaus, nepakeisti jo vidinės struktūros ir cheminės sudėties. Kitaip tariant, konservavimo procedūra turi išsaugoti vertingą objektą ateičiai, bet neturi dar labiau jo sugadinti. Todėl naujų ir pažangių medžiagų ir technologijų paieška bei kūrimas kultūros vertybėms konservuoti yra vienas iš svarbiausių ir aktualiausių mūsų laikmečio tikslų, keliamų konservatoriams ir restauratoriams. Atliekant keramikos konservavimą yra svarbu ne tik parinkti konservavimo medžiagas, kurios užtikrintų nepakitusią kultūros objekto sudėtį, bet ir efektyviai jį apsaugotų nuo išorinės aplinkos ardančio poveikio.

Per pastaruosius kelis dešimtmečius architektūrinio paveldo išsaugojimas suvienijo ne vien tik tyrėjus biologus, chemikus, fizikus, bet ir architektus, inžinierius bei archeologus [1-6]. Restauravimas ir konservavimas yra pagrindiniai procesai, kurie leidžia išsaugoti eksploatuojamas kultūros vertybes. Dauguma istorinių pastatų buvo statomi dešimtmečiais, todėl restauruojant ir konservuojant tokius kultūrinio paveldo objektus susiduriama su didžiulėmis problemomis. Viena iš jų yra didelė statybinių medžiagų įvairovė. Kai yra atkuriamas pažeistas istorinis mūras, turi būti panaudojamos plytos ar kitokios konstrukcinės medžiagos, kurios išlaikytų estetinę ir cheminę pusiausvyrą su autentiškais pastato dalimis [1, 7, 8]. Kaip jau buvo minėta, konservavimo medžiagų parinkimas yra vienas svarbiausių dalykų, norint tinkamai apsaugoti kultūros vertybes. Jos turi ne tik nepakeisti konstrukcinių medžiagų sudėties ir išvaizdos, bet ir atitikti kitus labai svarbius dalykus. Šios medžiagos turi užtikrinti maksimaliai veiksmingą ir ekonomišką apsaugą, pasižymėti hidrofobinėmis savybėmis, bet tuo pačiu pasižymėti geru vandens garų pralaidumu, pasižymėti cheminiu ir fotocheminiu stabilumu, pasižymėti geromis optinėmis savybėmis, kad nepakistų pirminė medžiagos spalva, atitikti aplinkos apsaugos reikalavimus [7, 9, 10].

Šioje daktaro disertacijoje pirmą kartą įvairūs konservavimo metodai taikyti šiuolaikinei ir istorinei statybinei keramikai konservuoti, naudojant įprastas bei naujas keramikos konservavimo medžiagas. Konservavimo technologijų efektyvumas, apsaugant keramiką nuo išorinės aplinkos ardančio poveikio, buvo įvertintas šiuolaikiniais tyrimo metodais. Išorinės aplinkos poveikis buvo modeliuojamas taip, kad imituotų ilgalaikius rūgštinio lietaus padarinius ar įvairios terpės gruntinių vandenų poveikį. Migravusių katijonų kiekių nustatymui buvo panaudotas labai jautrus indukuotos plazmos masių spektrometrijos metodas (ICP-MS). Įprastų ir naujų konservavimo medžiagų panaudojimas, skirtingų cheminių ir fazinių sudėčių keramikos konservavimui, jų efektyvumo tyrimas moderniausiais tyrimo metodais, realių aplinkos poveikių modeliavimas yra svarbiausi šio disertacinio darbo naujumo ir originalumo aspektai.

Disertacinio darbo tikslas buvo sukurti efektyvias keraminių medžiagų konservavimo technologijas. Šiam tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti tokie uždaviniai:

1. Ištirti PVA polimerinės dangos, panaudotos šiuolaikinei keramikai konservuoti, efektyvumą, nustatant katijonų iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos migraciją.
2. Ištirti istorinės šv. Pilypo vienuolyno (Sicilija) statybinės keramikos pavyzdžių cheminę ir fazinę sudėtį, bei paviršiaus morfologinius ypatumus.
3. Sukurti istorinės šv. Pilypo vienuolyno (Sicilija) statybinės keramikos naujas konservavimo technologijas.
4. Atkurti lietuvišką statybinę keramiką pagal XIV-XVI a. Lietuvos plytų gaminimo technologijas.
5. Verifikuoti naują keraminių medžiagų konservavimo metodą, panaudojant atkurtos XIV-XVI a. lietuviškos keramikos pavyzdžius.

1 LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Šiuolaikinė ir istorinė keramika

1.1.1 Bendroji šiuolaikinės ir istorinės keramikos apžvalga

Mus supančioje buityje yra daugybė daiktų, kurie yra pagaminti iš molio. Daugelį jų vienija vienas žodis – keramika. Žodžio keramika [gr. *keramos* – molis] graikiškoji kilmė siejama su puodininkyste, degtais dirbiniais iš molio, taip pat su gėrimo ragu (*keras*) bei Atėnų priemiesčiu *Kerameika*, kur buvo daugybė keramikos dirbtuvių ir krautuvėlių. Molis yra nuosėdinės kilmės smulkiagrūdė mineralinė uoliena, kurios pagrindiniai komponentai yra silicio oksidas SiO_2 , aliuminio oksidas Al_2O_3 bei kristalinis vanduo. Moliai yra galutinio ar nepilno feldšpatinių uolienuų irimo produktai, kurie, be kalio feldšpato $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (kurio viena modifikacijų yra sanidinas) savo sudėtyje turi kvarco SiO_2 , kalcio feldšpato $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ anortito, natrio feldšpato $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ albito ir kitų mineralų. Gamtoje moliai susidarė dūlėjant vulkaninės kilmės mineralams, o taip pat vykstant kristalinių uolienuų (daugiausia feldšpatų) chemiam dūlėjimui, išplovimui, hidrolizei [11]. Keramika – seniausia žmogaus rankomis sukurta medžiaga ir dirbiniai iš jos: nuo smulkių dirbinių, buitinių indų iki architektūros elementų (pvz.: plytų, čerpių, blokų, apdailos detalių ir plytelių), dekoratyvinės keramikos bei izoliacinių įrenginių, laboratorinių indų ir ugniai atsparių gaminių. Žmonijos civilizacijos pradžia siejama su keramikos atsiradimu. Tikriausiai moliniai indai pakeitė žmogaus gyvenimo būdą: medžiotoją pavertė žemdirbiu, o klajoklį – sėsliuoju, išmokusiu iš plytų statyti namus. O šiandien be keramikos būtų neįmanoma išlydyti metalo, pažangos astronautikos srityje ir t.t. Tai ir amatas, ir mokslas, ir menas [12-16].

Jau mezolite (XII – IX t-metis pr. Kr.) buvo lipdomos primityvių formų statulėlės (deivės), vėliau neolite (VIII t-metis pr. Kr.) lipdyti pirmieji storasieniai, primityvūs indai apvaliais ir smailėjančiais dugnais patogūs statyti ant laužo ar minkštos žemės. Neolite iš molio pradėta lipdyti indus maistui gaminti ir laikyti. Iš pradžių indai buvo be dekorų, storomis sienelėmis,

apvaliais arba smailėjančiais dugnais. Jau prieš 5000 m. egiptiečiai gamino pleišto pavidalo plytas pastatų skliautams mūryti [11]. Iš pirštų žymių sprendžiama, kad moliniai puodai yra moterų išradimas: juose jos gamindavo valgius ir laikydavo maistą. Saulėje išdžiovinti puodai buvo degami laužo ugnyje. Kad jie nesproginėtų, molis buvo maišomas su žvirgždu. Kartais puodų šukės paviršius, veikiamas smėlio ir pelenų, sustiklėdavo. Tikint antgamtinėmis galiomis, matyt, jų garbei ant puodų atsirado semantiniai ženklai – pirmieji geometrinio ornamento motyvai. Kas žino, galbūt dėl gražumo puodai puošti duobutėmis, įspaustomis arba įrėžtomis linijomis, spaudais. Pagal dirbinių puošybą, archeologinė keramika skirstoma į duobėtąją, šukinę, virvelinę, juostinę bei kt.

Vėlyvajame neolite ir eneolite (IV-II t-metis pr. Kr.) atsirado plokščiadugniai indai. Jie lipdyti arba žiesti rankinėmis staklėmis, puošti raudonais, baltais ir juodais moliais, dengti spalvotomis glazūromis, kai kada – su gyvulių ir žmonių atvaizdais. Ant molio plytelių atsirado pirmasis raštas – dantiraštis.

Keramikos menas atsiradęs pirmą kartą žmonių bendruomenėje, subrendo Nilo ir Mesopotamijos civilizacijose. Čia, esant palankioms klimato sąlygoms, atsirado puodžiaus profesija. Mesopotamijoje ir Egipte sukonstruotas rankomis, vėliau ir kojomis sukamas žiedžiamasis ratas. Iš nedegtų (formuotos iš molio ar purvo ir džiovinamos saulėje, kol pasidarydavo pakankamai tvirtos) ir degtų plytų egiptiečiai ir babiloniečiai statė didingus pastatus, piramides, miestų sienas. Vienas iš septynių pasaulio stebuklų – kabantieji Semiramidės sodai Babilone – laikėsi ant plytinių skliautų. Dar vienas iš pasaulio stebuklų, kurio statybai buvo panaudota daugybė molio – didžioji kinų siena. Pirmojo Kinijos imperatoriaus Čin Ši Huangdi valdymo metais (220-210 m. pr. Kr.), buvo pastatyta apie 1900 kilometrų sienos, kurios statybai buvo naudojamas molis ir žemės (purvas). Vėliau, Mingų dinastija, šiuos molio ir žemės pylimus keitė degtų plytų mūrine siena. Taip pat vienas įspūdingiausių didybės ir galingumo įrodymų yra to paties imperatoriaus mauzoliejus, kur jo kapavietę saugoja Terakotinė armija (itališkai *terra cotta* – degta žemė). Šią armiją

sudaro apie 8000 žmogaus ūgio molinių kareivių, kurie buvo skulptorių nudailinti taip, kad kiekvienas buvo skirtingas ir nepanašus vienas į kitą. Keramika buvo labai paplitusi senovės Graikijoje, vėliau visose Romos imperijos valdose ir už jos ribų. Žlugus Romos imperijai, keramikos plėtotė Europoje keletą amžių buvo lėtesnė. Viduramžiais keramikos estafetę perėmė Kinija, Indija, Vidurinė Azija ir musulmonų kraštai [7-21]. Indijoje esančio pastato nuotrauka, kuriam naudota Delio stiliaus keramikos gaminiai, pateikta 1 paveiksle [19]. Statybai naudotos raudonos keraminės plytos, o tam tikros sienų dalys padengtos įvairių glazūrų ornamentais.

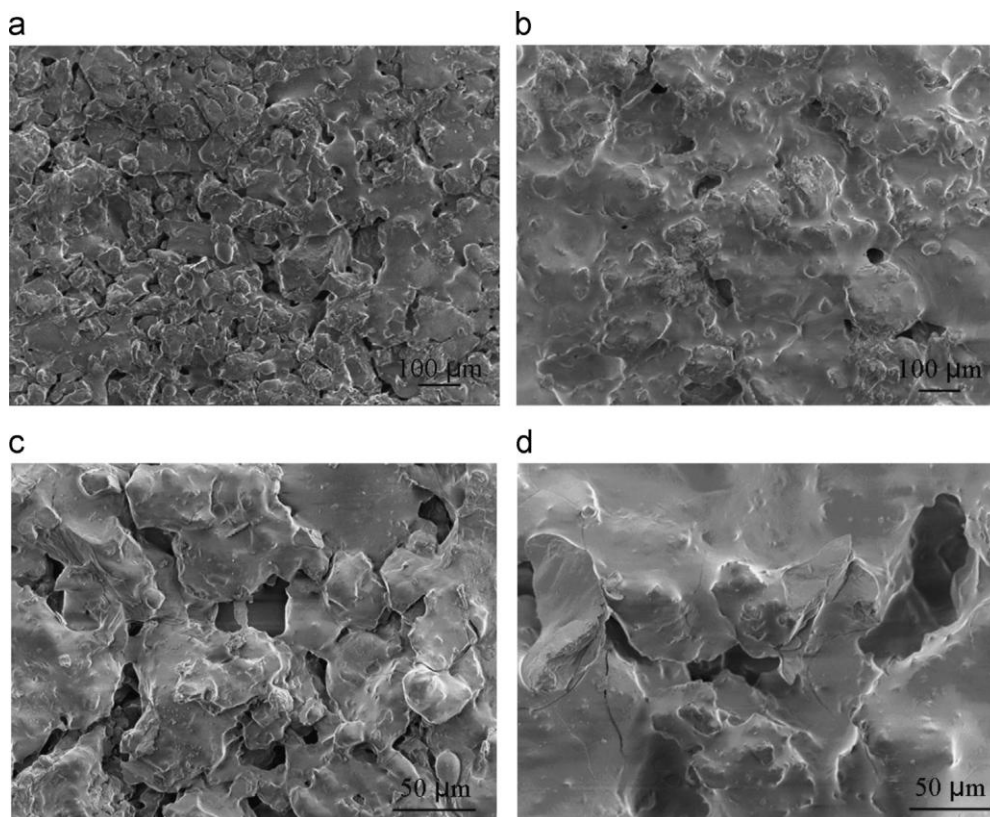
Didelę įtaką keramikos raidai turėjo senovės graikų keramika, pasižyminti terakotos (terakota – neglazūruota, natūralios molio spalvos keramika, degta žemesnėje kaip 1000 °C temperatūroje) ir lakų technologijos tobulumu, dirbinių įvairumu [22]. XVIII a. Meisene, Vienoje, Sevre, Berlyne, Kopenhagoje ir kituose Europos miestuose pradėjo veikti didelės porceliano manufaktūros, kuriose buvo gaminami indai, nedideli buitiniai daiktai, interjero detalės, skulptūrėlės, baldų apdailos plytelės [11].



1 pav. Delio stiliaus keramika panaudota statybiniuose objektuose [19].

Lietuvoje III – II tūkstantmetyje pr. Kr. plito rutulio ar taurės pavidalo plačiadugniai, įvairiai dekoruoti puodai bei dubenėliai. Nuo X a. pradėtas naudoti žiedžiamasis ratas, atsirado puodžių amatininkų, padidėjo liaudies keramikos dirbinių asortimentas, pasidarė tobulesnės jų formos ir dekoras. Nuo XV a. miestuose buvo steigiamos keramikos dirbtuvės, plytinės, gausėjo amatininkų, kūrėsi cechai. Šiuo laikotarpiu buvo gaminami įvairūs buitinės, ypač architektūrinės, keramikos dirbiniai. XX a. pirmoje pusėje įvairiose Lietuvos vietose veikė daug mažų keramikos dirbtuvėlių, kuriose buvo gaminama daugiausia buitinė keramika, ir keletas pramoninių plytinių, gaminusių plytas statybai [11].

Kaitinant molį, keičiasi jo fizinės ir cheminės savybės. Kaitinant 100-130 °C temperatūroje, iš molio pašalinamas higroskopinis vanduo. Pakėlus temperatūrą iki 400-700 °C, pašalinamas konstitucinis vanduo, vyksta dekarbonizacija, pasikeičia molio cheminė sudėtis, molis praranda gamtines savybes, pasidaro akmens kietumo, labiau akytas. Tokiam moliui nebegalima sugrąžinti plastiškumo. Kaitinamas aukštesnėje temperatūroje, molis pradeda sukepti ir virsta keramine šuke [11, 23-25]. Jeigu į molį pridedama tam tikrų priedų, kaitinant galima gauti porėtą keramiką [26]. Porėtos keramikos, gautos naudojant skirtingus boro rūgšties kiekius, SEM nuotraukos pateiktos 2 pav.



2 pav. Porėtos keramikos, gautos iškaitinus keramika 1150 °C a) su 0,5% ir c) su 2% boro rūgšties, bei iškaitinus keramika 1300 °C b) su 0,5% ir d) su 2% boro rūgšties, SEM nuotraukos [26].

Akivaizdu, kad priedo kiekis veikia skirtingų formų ir dydžių porų susidarymą keramikoje.

Keraminiai gaminiai pagal poringumą būna sukepusieji, nelaidūs vandeniui (įgeria < 5% vandens, sukepimo temperatūra > 1100 °C) ir poringieji, laidūs vandeniui (įgeria > 5% vandens, sukepimo temperatūra < 1100 °C). Poringos keramikos gaminių šukės imlumas vandeniui siekia iki 20%. Geležies oksidai (Fe_2O_3 arba FeO , iki 8 %), esantys molžemio sudėtyje, nudažo sukepusiojo ar poringojo keraminio gaminio šukę. Dėl to iš paprasto molio pagaminta šukė visuomet yra spalvota. Šios grupės gaminiai yra plytos, čerpės, neglazūruoti kokliai, indai ir kt. Mažai geležies oksidų ir kitų medžiagų turintys moliai yra termoatsparūs, jie atlaiko aukštesnę kaip 1580 °C temperatūrą. Tokie gaminiai buna balti arba gelsvo, pilko atspalvio. Iš šių molių gaminamos ugniai atsparios plytos, tigliai, vamzdžiai, blokeliai ir plokštės [11, 14, 27].

Literatūrinių šaltinių analizė leidžia teigti, kad tiek šiuolaikinės, tiek archeologinės keramikos cheminė bei fazinė sudėtis yra daugialypė, priklausanti nuo istorinio laikmečio, gamybos sąlygų, geografijos, gaminio paskirties ir daugelio kitų objektyvių ar subjektyvių faktorių [28-39]. Darbuose [40, 41] archeologiniai keramikos pavyzdžiai, iškasti Benaičių (vakarų Lietuva) ir Turlojiškių (pietų Lietuva) archeologinėse radimvietėse (3 pav.), buvo tirti Rentgeno spindulių difrakcinės (XRD) ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodais.



3 pav. Benaičių (vakarų Lietuva) ir Turlojiškių (pietų Lietuva) archeologinių radimviečių išsidėstymas [40].

XRD tyrimai parodė, kad archeologinės keramikos pavyzdžiai yra sudaryti iš daugelio kristalinių fazių. Be to, keraminės šukės, rastos skirtingose radimvietėse, pasižymi ganėtinai skirtinga fazine sudėtimi. 1 lentelėje pateiktos Benaičių ir Turlojiškių senovinių keramikų pagrindinės ir antrinės fazės.

1 lentelė. Benaičių ir Turlojiškių senovinių keramikų apytikrė fazinė sudėtis.

Keramika	Nustatytos fazės	Komentarai
<i>Benaičiai</i>	SiO ₂ (kvarcas) (PDF Nr. 46-1045)	Pagrindinė
	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9})O ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas) (PDF Nr. 07-0042)	Antrinė
	CaTiO(SiO ₄) (titanitas) (PDF Nr. 25-0177)	Antrinė
	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ (natrio anortitas) (PDF Nr. 41-1481)	Antrinė
<i>Turlojiškės</i>	CaCO ₃ (kalcitas) (PDF Nr. 05-0586)	Pagrindinė
	SiO ₂ (kvarcas) (PDF Nr. 46-1045)	Antrinė
	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9})O ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas) (PDF Nr. 07-0042)	Antrinė
	CaH ₂ (SO ₄) ₂ (kalcio hidrosulfatas) (PDF Nr.39-0522)	Antrinė
	Ca _{0,1} Fe ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O (nontronitas) (PDF Nr. 34-0842)	Antrinė

Taigi, galima daryti išvadą, kad istorinės ir šiuolaikinės keramikos cheminė bei fazinė sudėtis gali būti labai įvairi. Todėl šios sudėties žinojimas yra būtina sąlyga prieš atliekant keramikos konservavimo bei restauravimo darbus.

1.1.2 Šv. Pilypo vienuolyno keramika

Šv. Pilypo vienuolynas (Sicilija, Italija) – svarbus istorinis monumentas, kultūrinio gyvenimo praeityje simbolis (4 pav.). Seniausios monumento dalys buvo pastatytos VIII a., o vienuolynas ir bažnyčia įkurti 1090 m. Viduramžiais

vienuolynas buvo svarbiausias Sicilijos religinis centras. XVII a. pastatas buvo restauruotas ir kai kurios bažnyčios dalys buvo pakeistos laikantis baroko stiliaus tradicijų. XIX a. pradžioje vienuolynas buvo įvardintas kaip svarbus nacionalinis monumentas ir 1930 m. buvo atlikti tam tikri restauravimo darbai. Laikui bėgant vienuolynas patyrė žymius pokyčius [42].



4 pav. Šv. Pilypo vienuolynas (Sicilija, Italija) [42]

Prieš atliekant keramikos dirbinių konservavimo procesus yra svarbu tinkamai juos apibūdinti. Fizikinis – cheminis charakterizavimas suteikia istorinės ir technologinės informacijos apie technologinius gamybos ypatumus [28, 32, 43-45]. Cheminis, mineraloginis ir struktūrinis senovinės keramikos apibūdinimas gali suteikti informacijos apie keramikos žaliavas ir technologinius procesus, susijusius su keramikos gamyba [45]. Šv. Pilypo vienuolyno statybinei keramikai apibūdinti buvo panaudoti neutronų aktyvacijos analizės (INAA), indukuotosios plazmos spektroskopijos (ICP), efektyviosios skysčių chromatografijos (HPLC), terminės analizės (TG-DSC), Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) tyrimo metodai. Šiuos tyrimus atliko

vietiniai italų mokslininkai paėmę 12 šio vienuolyno keramikos mėginių iš skirtingų vienuolyno vietų.

Instrumentinis neutronų aktyvacijos analizės metodas dažnai naudojamas keramikai tirti. Šiuo metodu atliekama retųjų žemių elementų, esančių mėginyje, kokybinė ir kiekybinė analizė. Toks tyrimas padeda nustatyti, ar žaliavos, naudotos keraminių plytų gamyboje, buvo iš tos pačios geologinės vietovės [42, 45]. Italų mokslininkai neutronų aktyvacijos analizės metodu nustatė, kad Šv. Pilypo vienuolyno plytos pagamintos iš to paties geologinio telkinio. Indukuotosios plazmos atomų emisijos spektroskopija taip pat buvo naudojama elementinei analizei atlikti. Šv. Pilypo vienuolyno keramikos tyrimuose indukuotosios plazmos atomų emisijos spektroskopijos metodas leido suskirstyti keramikos mėginius į tris grupes pagal CaO kiekį juose [42]. Terminė ir termogravimetrinė analizės taip pat yra dažnai naudojamos istorinėms plytoms apibūdinti ir klasifikuoti. Termogravimetrinės analizės metodu nustatomas medžiagų terminis stabilumas ir sudėtis. Keramikos mėginio masės netektis tam tikrame temperatūrų intervale leidžia nustatyti, ar mėginyje yra kalcito, kalkių, magnezito, hidromagnezito, gipso ir organinių junginių [42, 46].

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė – universalus, neardantis objekto tyrimo metodas, suteikiantis daug informacijos apie natūralių ir susintetintų medžiagų cheminę struktūrą bei fazinę sudėtį [45]. Keramikos tyrimuose šis analizės metodas naudojamas mineraloginei sudėčiai nustatyti [42, 45]. Italijos mokslininkų atlikta 12-os Šv. Pilypo vienuolyno mėginių XRD analizė parodė, kad daugumoje mėginių yra kvarco, kalcito, feldšpato ir hematito.

Vilniaus universiteto, Chemijos ir geomokslų fakulteto profesorė Jūratė Senvaitienė lankėsi Šv. Pilypo vienuolyne ir parvežė keletą statybinės keramikos, paimtos iš skirtingų vienuolyno vietų, mėginių. Todėl panaudojome Chemijos fakultete esančią aparatūrą šiems unikaliems pavyzdžiams apibūdinti. Taip pat, dalis šių mėginių buvo panaudota šio disertacinio darbo uždavinių įgyvendinimui.

1.1.3 Lietuviška statybinė keramika

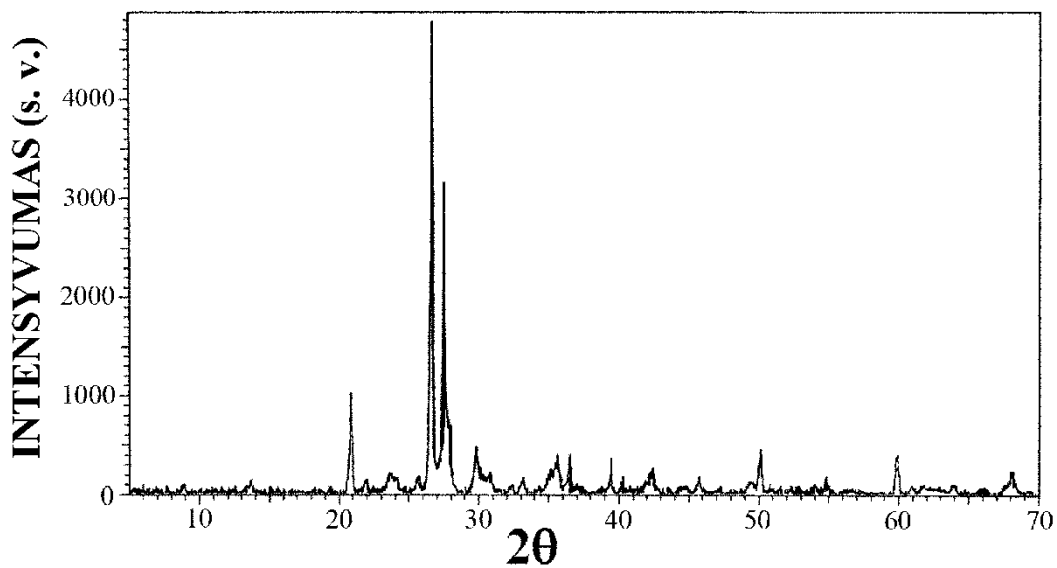
Lietuviškos statybinės Palemono gamyklos keramikos pavyzdžių savybes (įmirki, dalelių dydį, elementinę bei fazinę sudėtis ir kt.) savo darbe tyrė Vilniaus universiteto, Chemijos ir geomokslų fakulteto dr. Jonas Kiuberis [11]. Buvo atliekami šiuolaikinės keramikos bandinių, susmulkintų agatinėje grūstuvėje iki įvairaus smulkumo laipsnio, vandens įmirkio (W) nustatymo tyrimai. Taip pat buvo nustatytas dalelių dydis (φ) bei keramikos piknometrinis tankis (ρ). Atskirų šiuolaikinės keramikos granulimetrinių frakcijų vandens įmirkio, piknometrinio tankio ir vidutinio dalelių dydžio nustatymo rezultatai yra pateikti 2 lentelėje [11]. Autorius teigia, kad šiuolaikinės keramikos vandens įmirkys skirtingose vandeninėse sistemose (grynas vanduo (pH ~6.0) bei acto rūgšties tirpalas (pH ~3.0)) kinta labai mažai. Pastebėta, kad mažėjant terpės pH, keramikos įmirkys truputį padidėja. Be to, padaryta išvada, kad šiuolaikinės keramikos vandens įmirkys visiškai nepriklauso nuo dalelių dydžio, o atskirų granulimetrinių frakcijų nustatytas piknometrinis tankis yra nevienodas. Pastebėta, kad keramikos skirtingų granulimetrinių frakcijų piknometrinis tankis mažėja didėjant vidutiniam keramikos dalelių dydžiui [11]. Be to, tas mažėjimas tam tikrame dalelių dydžių intervale buvo beveik tiesinis.

2 lentelė. Šiuolaikinės keramikos atskirų granulimetrinių frakcijų vandens įmirkio, piknometrinio tankio ir dalelių dydžio nustatymo rezultatai. (n = 5).

Frakcija	W^{H_2O} (%)	$W^{Rūgštis}$ (%)	φ (μm)	ρ (g/cm^3)
1	16.6	17.2	18	2.131
2	16.4	17.2	22	2.096
3	16.9	17.0	25	2.080
4	16.6	17.5	45	2.070
5	16.7	17.3	90	2.044
6	16.5	17.2	200	2.018

Šie tyrimų rezultatai buvo labai svarbūs kuriant keramikos konservavimo metodą, naudojant zolių–gelių vandeninius tirpalus. Konservuojant keraminius dirbinius vandeninėse sistemose, nebuvo atsižvelgta į konservuojamos keramikos kristalitių dydį.

Šiuolaikinės keramikos pavyzdžių fazinis grynumas buvo nustatomas Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu. Keramikos pavyzdžio, kurio granulimetrinė frakcija yra 25 μm , Rentgeno spindulių difraktograma yra pateikta 5 pav. [11].



5 pav. Šiuolaikinės keramikos pavyzdžio, kurio granulimetrinė frakcija yra 25 μm , Rentgeno spindulių difraktograma [11].

Ryškos atspindžio smailės ir foninio triukšmo nebuvimas rodo, kad Palemono gamyklos keramikos pavyzdys yra visiškai kristalinis ir turi būdingą daugiafazę sudėtį:

- (a) daugiausiai (~ 76 %) triklininis anortfitas ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$; PDF Nr. 41-1486);
- (b) monoklininiai sanidiniai ($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ir $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; PDF Nr. 10-357 ir PDF Nr. 89-1455);
- (c) didelis kiekis kvarco heksagoninės fazės (SiO_2 ; PDF Nr. 46-1045);

- (d) mažesni kiekiai kubinio magnetito (Fe_3O_4 ; PDF Nr. 89-0951);
- (e) mažesni kiekiai heksagoninio hematito (Fe_2O_3 ; PDF Nr. 89-2810);
- (f) keletas neidentifikuotų fazių.

Literatūros šaltinių apžvalga leidžia teigti, kad šiuolaikinės keramikos cheminė bei fazinė sudėtis yra labai skirtinga. Nuo geografinės padėties, gali labai skirtis cheminė sudėtis, o nuo gaminio paskirties ar gamybos sąlygų gali skirtis keramikos fazinės sudėtis [47-54]. Pagrindiniai arba dažniausiai aptinkami keraminių dirbinių komponentai yra šie: albitas, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; anortitas, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; aragonitas ir kalcitas, CaCO_3 ; britolitas, $(\text{Ca},\text{Y})_5(\text{SiO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$; chloritas, $(\text{Mg},\text{Fe})_{6-n}(\text{Al},\text{Fe})_n(\text{OH})_8\cdot\text{Al}_n\text{Si}_{4-n}\text{O}_{10}$; diopsidas, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; enstatitas, $(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$; hematitas, Fe_2O_3 ; ilitas, $(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$; kaolinitas, $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$; kristobalitas ir kvarcas, SiO_2 ; magnetitas, Fe_3O_4 ; mikroklinas, $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$; muskovitas, $\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}(\text{OH})_2$; ortoklazas, KAlSi_3O_8 ; rutilas, TiO_2 ; sanidinas, KAlSi_3O_8 ; špinelis, MgAl_2O_4 ; viustitas, FeO ; volastonitas, $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$.

Nustatyta, kad šiuolaikinės keramikos pavyzdžių, pasižyminčių skirtingu dalelių dydžiu (nuo 18 μm iki 200 μm), Rentgeno spindulių difraktogramos yra beveik identiškos, t.y. kokybinis difraktogramų vaizdas visiškai nebesipriklauso nuo dalelių dydžio. Šiuolaikinės keramikos elementinė analizė buvo atlikta atominės absorbcinės spektroskopijos metodu. Kadangi dėl techninių galimybių Al ir Si nebuvo nustatomi, didžiausi aptikti kiekiai (nuo 0,4 iki 0,6 mas. %) buvo kalio, natrio bei geležies, kiek mažesni (nuo 0,01 iki 0,05 mas. %) – vario, mangano, kalcio, chromo ir magnio), ir mažiausi (nuo 0,003 iki 0,005 mas. %) – kobalto, nikelio ir švino [11].

Šiame skyrelyje apibendrinti duomenys byloja apie šiuolaikinėje keramikoje esamų kristalinių fazių įvairovę. Skirtingų cheminių junginių, pasižyminčių nevienodomis cheminėmis savybėmis, buvimas sąlygoja, kad keraminėms medžiagoms konservuoti reikia kurti beveik individualius konservavimo metodus.

1.1.4 Istorinės lietuviškos keramikos atkūrimas

Tam, kad pagamintume gerą ir kokybišką statybinę plytą ar bet kokį kitą gaminį iš molio, labai svarbu tinkamai ir teisingai paruošti žaliavą. Molis turi būti tinkamai subrandintas [56]. Iškastas molis dešimt metų yra brandinamas žemės paviršiuje (6 pav.).



6 pav. Išcasto molio brandinimas žemės paviršiuje.

Brandinimo metu, dėl didelių skirtingais metų laikais esančių temperatūrinių skirtumų, molio dalelės skyla per silpniausias vietas. Tokiu būdu išvengiama gaminio defektų - skilimų kaitinimo metu. Galima būtų molio daleles suskaldyti mechaniškai, tačiau tokiu atveju jų paviršiuje susidarytų statinis krūvis. Dėl šio statinio krūvio džiūstančiuose molio gaminiuose susidaro daug mikro įtrūkimų, kurie nulemia gaminio prastesnę kokybę ir dėl to pagaminama daugiau broko. Iškasamo molio kokybė yra labai prasta, jame yra didelis procentas akmenukų ir kitų priemaišų. Joms pašalinti, molis yra labai smarkiai skiedžiamas vandeniu - pagaminamas molio pienelis. Šis

praskiestas molis yra filtruojamas per sietus, kurių akučių dydis yra apie 300 μm (7 pav.).



7 pav. Būgnas, kuriame skiedžiamas molis ir šulinys, kuriame filtruojamas molio pienelis.

Šiame labai skystame molyje esantis vanduo yra nusunkiamas pro šiuolaikinį sintetinį audinį, kuris praleidžia tik vandens molekules. Į maišus, pagamintus iš šio sintetinio audinio, siurblio pagalba yra paduodamos mažos molio pienelio porcijos. Esant tam tikram, pastoviam spaudimui molyje esantis vanduo yra išsunkiamas pro audinį. Lieka molis, kuris savo konsistencija primena plastiliną (8 pav.).



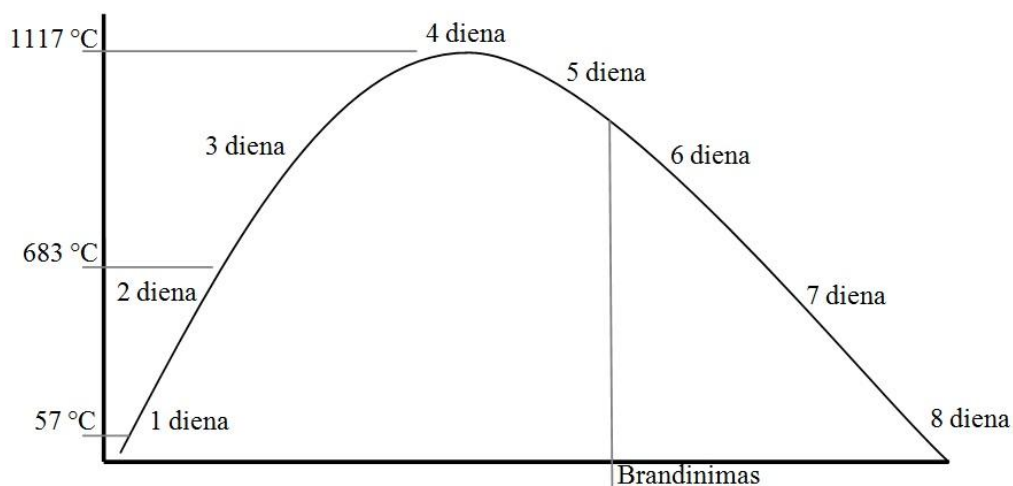
8 pav. Vandens išsunkimas iš molio pienelio (kairė) ir išsunkto molio diskai (dešinė).

Tokiu būdu yra paruošiamas žaliavinio molio ruošinys, kuris yra pernešamas į lauke esančius 60 cm gylio baseinus, kuriuose jis yra sumaišomas su vandeniu iki tokios konsistencijos, kad galima būtų išminkyti molio masę su kojomis. Tuomet toks paruoštas molis yra paliekamas galutiniam subrandinimui, tai yra dar vienam žiemos sezonui. Pavasarį, galutinai subrandinto molio masė yra drėbiama į medines formas, kuriose yra suformuojama statybinė plyta (9 pav).



9 pav. 60 cm gylio molio brandinimo baseinai (kairė) ir plytos formavimas medine forma (dešinė).

Plytos džiovinamos lauko sąlygomis, kol galutinai išdžiūna. Tokios išdžiovinotos plytos yra sudedamos į malkomis kūrenamą krosnį paskutiniam etapui – išdegimui. Plytų išdegimui yra naudojamas toks pats temperatūrinis režimas, koks ir XIV–XVI a. Lietuvoje (10 pav).



10 pav. XIV–XVI a. plytų degimo Lietuvoje temperatūrinis režimas [55].

Reikia pažymėti, kad šios dalies aprašymui buvo naudota ne tik [55] literatūros šaltinis, bet ir gyvas bendravimas ir bendradarbiavimas su pačiu įmonės „LDK plytinė“ savininku.

1.2 Keramikos konservavimo metodai

Siekiant išsaugoti kultūrinį paveldą ir išlaikyti jų autentiškumą, reikia istorines vertybes apsaugoti nuo aplinkos ardančių veiksnių. Vienas pagrindinių procesų, padedančių tai padaryti, yra tinkamas kultūros vertybių konservavimas. Pastaruoju metu dauguma istorinių pastatų yra restauruojami remiantis dabartiniais standartais, neatsižvelgiant į tai, kad istorinių pastatų autentiškumo išsaugojimas reikalauja individualių sprendimų [42, 57-59]. Siekiant išsaugoti archeologinio radinio istorinę vertę labai svarbu mokėti išimti jį iš žemės ir tinkamai konservuoti lauko sąlygomis. Išėmus keraminį dirbinį iš žemės, staiga pasikeitus aplinkos sąlygoms, jis greitai džiūsta ir irsta, todėl archeologai stengiasi iš karto stabilizuoti mechaninį radinio tvirtumą. Taigi, jau pirmieji archeologų veiksmai yra labai svarbūs tolesnei radinio restauravimo eigai. Daugelis cheminių medžiagų keramiką sutvirtina, tačiau lieka nepašalinamos. Kai archeologinis radinys tampa muziejiniu eksponatu, restauratoriui iškyla dar daugiau problemų, ypač dėl blogo medžiagų parinkimo. Todėl keramikai tvirtinti ir klijuoti rekomenduojama naudoti tas medžiagas, kurias vėliau galima pašalinti iš eksponato, kad neužkirstų kelio tolesniems tyrinėjimams [60-62].

1.2.1 Polimeriniai konservavimo metodai

Restauravimo praktikoje pasitaiko atvejų, kai eksponatas sugadinamas primityviai jį konservuojant ar restauruojant. Eksponatai neretai klijuojami polivinilacetatiniais klijais, kurie ypač nerekomenduojami konservuoti žemoje temperatūroje degtai keramikai. Šukėms klijuoti nepatartina vartoti ir šių klijų emulsijos, kuri dėl joje esančių priedų vėliau nebepašalinama [62]. Netinkamo restauravimo pavyzdžiu galėtų būti II-III amžiaus puodelis iš Kretingos rajono, Kurmaičių. Nuo puodelio paviršiaus reikėjo pašalinti storą polivinilacetatinių klijų sluoksnį. Taip pat tyrimų duomenys rodo, kad pasenusių

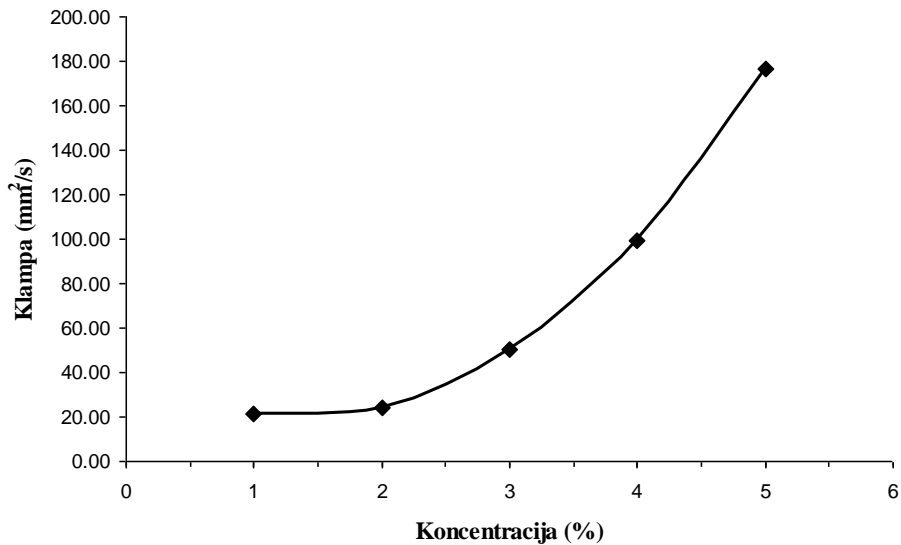
polivinilacetatinių plėvelių vandeniniai ekstraktai yra rūgštūs, o polimerui senstant išsiskiria lakios, agresyvios medžiagos: acto rūgštis, acetaldehidas, etil- ir butilacetatai [64]. Restauravimo praktikoje plačiai paplitusios polimerinės medžiagos: konservavimui – 5-10% polibutilmetakrilato (PBMA) žemo klampumo ksileninis acetoninis tirpalas santykiu 3:1; klijavimui – 20% PBMA aukšto klampumo ksileninis acetoninis tirpalas santykiu 1:3, 15-20% polivinilbutiralo (PVB) etilo alkoholio tirpalas. Šios medžiagos naudojamos nuo 1960 metų [49].

Tik gerai išdžiūvusią, nuvalytą keramiką galima tvirtinti mažesnės 5-10% koncentracijos PBMA tirpalais. Sotinimo trukmė priklauso nuo keraminių šukių trapumo ir storio. Sotinama tol, kol ant išdžiūvusio paviršiaus susiformuoja blizganti polimerinė danga [63]. Pastaraisiais dešimtmečiais restauratoriai naudoja ir pramoninius PBMA tirpalus: Acryloid F-10 (Rohm and Haas Deutschland GmbH), Lascaux P550-40 (Lascaux – Restauro A.K. Diethelm A.G.), Plexisol P550-40 (Rohm and Haas Deutschland GmbH). Pastarasis yra 40 % PBMA tirpalas vaitspirite [64].

Neseniai buvo atliekamas koklių konservavimo akriliniu polimeru Paraloid B-72 (etilmetakrilato ir metilakrilato kopolimeras, kuriame grandžių santykis atitinkamai 70:30 mol %) tyrimas neutronų tomografijos būdu. Buvo tirtas keraminės dalies įsotinimas naudojant du konservavimo būdus: teptuku ir merkiant į tirpalą [65]. Prieš sotinimą mėginiai buvo pamerkti į tirpiklį ir laikyti, kol nustojo skirtis burbulai, paskui ištraukti ir išdžiovinti. Sotinimas buvo atliekamas su 10 % Paraloid B-72 tirpalu acetone. Atliekant konservavimą merkimo būdu mėginiai buvo laikomi kelias valandas, tada ištraukti ir išdžiovinti kambario temperatūroje. [65, 66]. Atlikus neutronų tomografiją paaiškėjo, kad geresnis prisotinimas 10 % Paraloid B-72 tirpalu acetone yra naudojant teptuką. Šiuo būdu mėginiai įmirko geriau ir tolygiau [65].

Bandyta sukurti polimerinį konservavimo būdą, formuojant keramikos paviršiuje apsaugines dangas iš vandeninių polivinilo alkoholio tirpalų, kurios būtų universalios visoms keramikos rūšims. Iš pradžių buvo nustatyta įvairių

koncentracijų PVA vandeninių tirpalų klampa. Tirpalų klamos priklausomybė nuo koncentracijos yra pateikta 11 pav.



11 pav. PVA vandeninių tirpalų klamos priklausomybė nuo tirpalų koncentracijos [67].

Buvo atlikti įvairūs bandymai ir nustatytos optimalios konservavimo sąlygos: tirpalo koncentracija – 2-3%, konservavimo trukmė – 10 min, džiovinimas kambario temperatūroje, konservavimo procesas atliekamas vieną kartą. Šio metodo tinkamumui įvertinti šiuolaikinė keramika, padengta polivinilo alkoholio (PVA) danga, buvo tiriama optiniu bei skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopais [67]. Šie rezultatai yra svarbūs, norint paaiškinti ant keramikos paviršiaus suformuotų PVA dangų ypatumus.

Labiausiai paplitusi keramikos konservavimo tvarka [68-71]: a) keraminės šukės nuvalymas nuo mechaninių priemaišų; b) plovimas; c) džiovinimas; d) įsotinimas polimerinėmis medžiagomis. Taip užkonservuotos keraminės puodynės nuotrauka pateikta 12 pav.



12 pav. Užkonservuota archeologinė molinė puodynė.

Kartais yra konservuojamos atskiros keramikos šukės, o kartais (jeigu numatoma greitai restauruoti) - šukės iškart suklijuojamos, ir konservuojamas visas gautas pavyzdys. Dekonservavus atliekamas tolesnis šukių restauravimo - klijavimo procesas ir tonavimas. Restauruotos tos pačios molinės puodynės nuotrauka pateikta 13 pav.



13 pav. Restauruota archeologinė molinė puodynė.

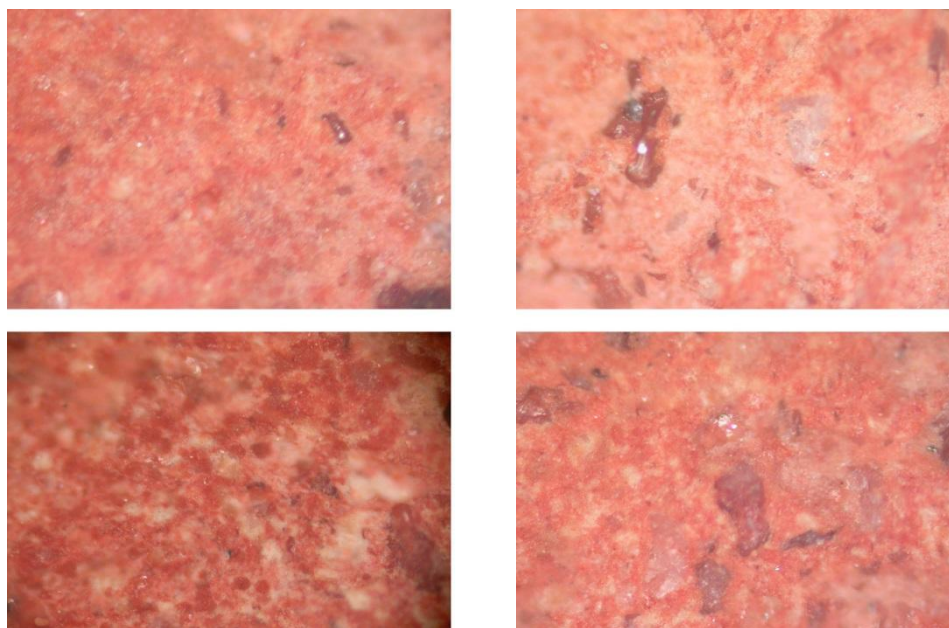
Visa perrestauruota labai vertinga Lietuvos archeologinė keramika dabar eksponuojama įvairiuose Lietuvos muziejuose [61-64].

Polimerinio keramikos konservavimo būdo parinkimas labai priklauso nuo keraminio dirbinio pažeidimo laipsnio, akytumo, akučių dydžio pasiskirstymo ir kitų faktorių [72]. Gauti rezultatai parodė, kad skirtingai konservuotuose pavyzdžiuose vyksta nevienoda vandens absorbcija, o keraminiai radiniai

tampa nevienodai jautrūs druskų kristalizacijos procesams. Akivaizdu, kad sukurti nedestrukcinį polimerinį keramikos konservavimo metodą, vis tik yra būtina išsamiai ištirti keramikos cheminę ir fazinę sudėtį [72, 73].

1.2.2 Zolių-gelių metodas

Neseniai kultūros vertybėms konservuoti buvo pradėta taikyti zolių-gelių chemijos technologija [11, 67, 74-78]. Apsauginės objektų konservavimo dangos, gautos naudojant zolių-gelių chemijos procedūras, atskleidžia potencialius šio konservavimo metodo privalumus: paprastumą ir efektyvumą [79-86]. Šiuolaikinė ir archeologinė keramika buvo dengiama Y-Al-O acetatiniais-glikoliatiniais geliais [67, 87]. Buvo nustatyta, kad pagrindinis konservavimo proceso parametras yra zolio-gelio tirpalo temperatūra ir konservavimo trukmė, o tirpalo koncentracija dangų kokybei įtakos neturėjo. Zolių-gelių konservavimo tirpalo temperatūros intervalas buvo pasirinktas nuo 20 °C iki 70 °C, o konservavimo trukmė nuo 3 iki 20 min. Ištyrus įvairiose sąlygose konservuotos šiuolaikinės keramikos optinės mikroskopijos nuotraukas (14 pav.) buvo padaryta išvada, kad optimalios konservavimo sąlygos yra: temperatūra - 50 °C, tirpalo koncentracija – 0,025-0,25 mol/l, trukmė – 10 min, džiovavimo temperatūra – ne aukštesnė nei 90 °C, konservavimo procesą kartojant du kartus.



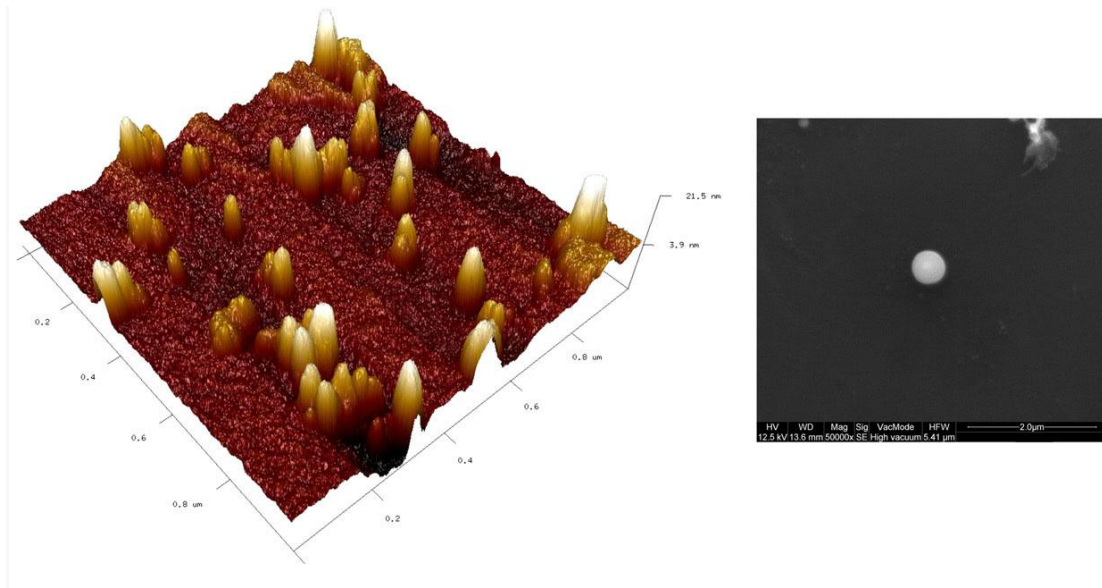
14 pav. Konservuotos esant skirtingoms konservavimo sąlygoms šiuolaikinės keramikos paviršiaus optinės mikroskopijos nuotraukos. Temperatūra: 20 oC - (apačia); 50 oC - (viršus). Konservavimo trukmė - 10 min (dešinė); 3 min (kairė) [11].

Pasiūlytas keramikos konservavimo zolių–gelių vandeniniuose tirpaluose procesas nebuvo tinkamas formuoti apsauginei dangai paviršiuje archeologinės keramikos, turinčios savo sudėtyje kalcito. Šis zolių-gelių konservavimo tirpalas efektyvus tik atliekant hidrolizės-kondensacijos reakcijas silpnai rūgščioje terpėje. Dėl galimos cheminės reakcijos tarp kalcito ir acto rūgšties, kuri yra naudojama ruošiant zolių-gelių konservavimo tirpalą:



archeologinė keramika, turinti sudėtyje kalcito, konservavimo procedūros metu buvo suardyta. Tačiau archeologinės keramikos, kurioje vyraujanti fazė buvo kvarcas, paviršiaus morfologiniai tyrimų rezultatai parodė, kad pasiūlytas zolių-gelių metodas yra pakankamai efektyvus ir nedestrukcinis [11].

Keramikos konservavimui taip pat pasiūlytas keramikos sutvirtinimo nanodalelėmis metodas [88]. Keramikos pavyzdžiai buvo mirkomi koloidiniuose SiO₂ ir TiO₂ sferinių 10 ir 15 nm dydžio nanodalelių tirpaluose. Keramikos paviršiuje buvo suformuotos skaidrios hidrofobinės dangos (15 pav.).



15 pav. SiO₂ koloidinėmis nanodalelėmis konservuotos keramikos paviršiaus AFM (kairė) ir SEM (dešinė) nuotraukos.

Apibendrinus literatūroje esančius duomenis galima teigti, kad kultūros paveldo apsaugojimo srityje vis dar trūksta efektyvių ir universalių keramikos konservavimo metodų. Pastarųjų įvairovė nėra didelė ir kai kurių metodų tinkamumas nėra gerai žinomas. Tinkamų konservavimo medžiagų ir metodų paieška bei tyrimas vis dar išlieka svarbus uždavinys šių dienų konservavimo ir restauravimo technologijų moksle.

1.3 Keramikos bei glazūrų apibūdinimo metodai

Apžvalginiam straipsnyje [89] trumpai aprašyti penkių fizikinių tyrimų metodų (atominė absorbcinė spektroskopija (AAS), Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD), infraraudonoji spektroskopija (IR), termogravimetrinė analizė (TG) ir skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)) teoriniai pagrindai ir jų taikymo galimybės tiriant įvairius archeologinius ankstyvojo geležies amžiaus keramikos radinius.

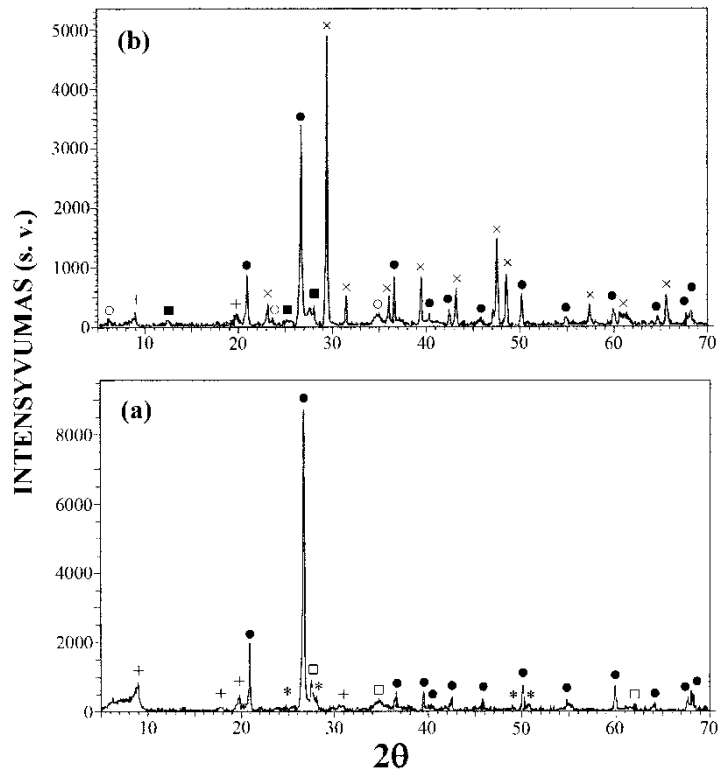
AAS metodu buvo tiriami romėnų keraminiai indai *Terra Sigillata*. Skirtinga indų cheminė sudėtis atspindėjo jų nevienodą geografinę kilmę. AAS metodu tirti žalvario ir ankstyvojo geležies amžiaus keramikos pavyzdžiai, rasti Stanaičių, Turlojiškės ir Žvainių archeologiniuose objektuose. Nustatyta,

kad visų keramikos pavyzdžių kiekybinė sudėtis yra skirtinga [66].
Elementinės analizės rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Archeologinės keramikos elementinės analizės rezultatai.

Oksidas	Masės dalis, %			
	Stanaičiai (lygi)	Stanaičiai (šiurkšti)	Turlojiškė	Žvainiai
SiO ₂	47,3	52,8	57,6	60,4
Al ₂ O ₃	19,5	19,3	18,0	19,3
Fe ₂ O ₃	13,86	11,45	13,43	8,25
Na ₂ O	0,24	0,24	0,51	0,35
K ₂ O	5,40	5,04	6,20	4,56
MgO	1,82	2,35	0,92	1,25
CaO	1,08	0,99	1,25	1,54
Cr ₂ O ₃	0,0098	0,010	0,011	0,011
MnO	0,051	0,051	0,033	0,043
CoO	0,0008	0,0005	0,0006	–
NiO	0,0004	0,0006	0,0006	0,0004
CuO	0,0015	0,0019	0,0015	0,0007
ZnO	0,0061	0,0079	0,0064	0,0073
PbO	0,0018	0,031	0,0014	0,0018

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė taip pat buvo panaudota Benaičių ir Turlojiškės archeologiniuose kompleksuose rastai keramikai apibūdinti (16 pav.).

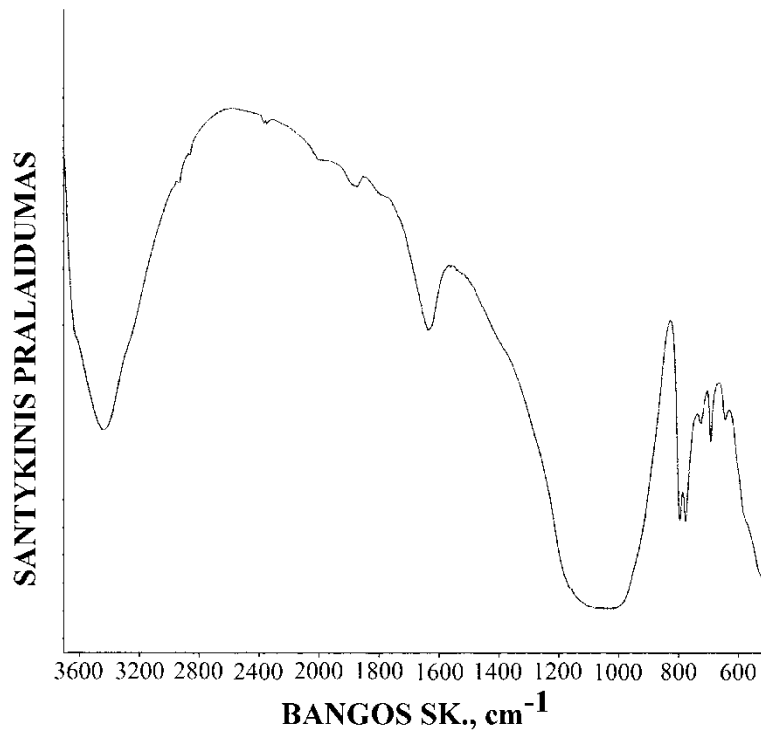


16 pav. Archeologinės keramikos pavyzdžių rentgeno spindulių difraktogramos: (a) Benaičių radimvietė ir (b) Turlojiškių radimvietė. Kristalinės fazės: SiO_2 (●), $(\text{K,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (+), CaCO_3 (×), $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ (□), $(\text{Ca,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ (*), $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$ (■), $\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (○) [11].

Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenys leido teigti, kad Benaičių keramikos pavyzdyje vyrauja kvarcas, o Turlojiškės keramikoje – kalcito fazė. Kiek vėliau XRD metodas buvo panaudotas ir Stanaičių bei Žvainių archeologiniuose objektuose rastai keramikai analizuoti [89]. Be kvarco, visuose pavyzdžiuose buvo aptikta titanito, muskovito ir aliuminio oksido. Tačiau kalcitas rastas tik Turlojiškės keramikoje. Įvairiuose darbuose parodyta, kad Rentgeno spindulių difrakcinė analizė yra pakankamai efektyvus metodas ne tik archeologinei keramikai, bet ir jos pigmentams bei glazūroms apibūdinti [90, 91].

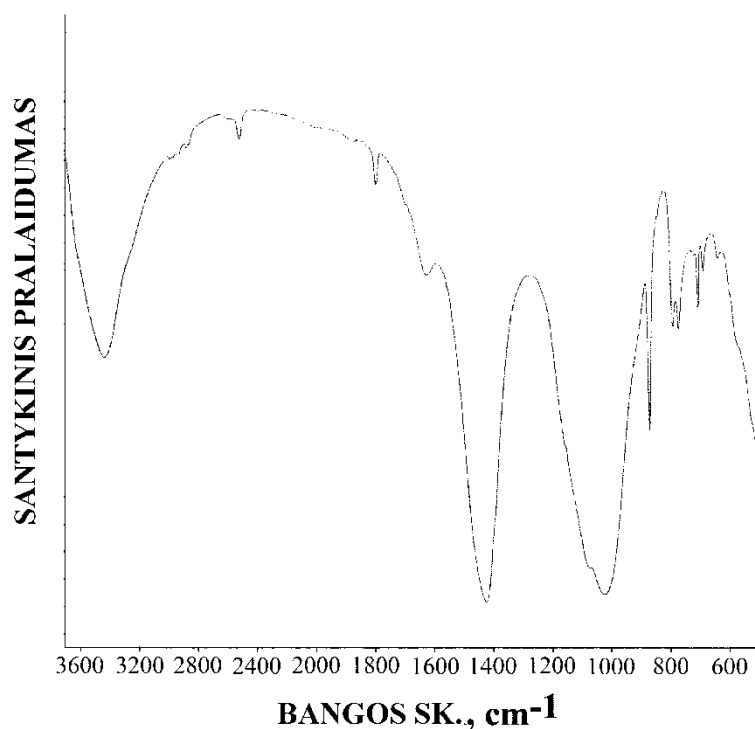
IR spektroskopija taip pat buvo panaudota Benaičių ir Turlojiškės archeologiniuose kompleksuose rastai keramikai apibūdinti [66]. Medžiagų fazinė sudėtis, nors ne visada efektyviai, gali būti nustatoma pagal jų

infraraudonųjų spindulių spektrus. Benaičių keramikos pavyzdžio IR spektras yra pateiktas 17 pav.



17 pav. Archeologinės keramikos iš Benaičių IR spektras [11].

Plati juosta, matoma IR spektro intervale $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, ir mažesnio intensyvumo absorbcija ties 1635 cm^{-1} priskirtos adsorbuotam arba kristalizaciniam vandeniui (O–H virpesiai). Pagrindinė kvarco fazė lengvai identifikuota pagal IR spektre išryškėjusias $1160, 1082, 797, 778, 695, 512\text{ cm}^{-1}$ absorbcijos smailes. Keletas intensyvių juostų bangos skaičių srityje $800\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ($725, 648, 595\text{ cm}^{-1}$) priskirtos metalo ir deguonies (M–O) ryšio virpesiams. Archeologinės keramikos pavyzdžio iš Turlojiškės IR spektras yra pavaizduotas 18 pav.



18 pav. Archeologinės keramikos iš Turlojiškės IR spektras [11].

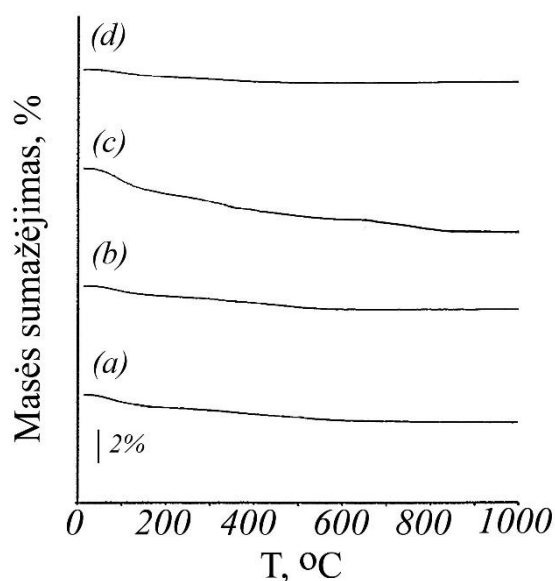
Turlojiškės keramikos pavyzdžio IR spektre matomos juostos priskirtos tipiškiems O–H ($3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; 1635 cm^{-1}), Si–O kvarce ($1160, 1082, 797, 778, 695, 512\text{ cm}^{-1}$) ir M–O ($725, 645, 585\text{ cm}^{-1}$) virpesiams. Be to, šiame spektre matomos virpesių smailės ties $1797, 1420, 877, 714\text{ cm}^{-1}$, būdingos karbonatui (kalcito fazė), ir virpesių smailės ties 1105 ir 611 cm^{-1} , būdingos kietos būsenos sulfato jonui (kalcio vandenilio sulfatas). Taigi, IR spektroskopija, kaip ir Rentgeno spindulių difrakcinė analizė, yra efektyvus keraminių medžiagų apibūdinimo metodas. Kita vertus, šis medžiagų tyrimo metodas yra ir būtina archeologinių medžiagų apibūdinimo priemonė, kuri gali efektyviai padėti kokybiškai įvertinti keraminius dirbinius ir įvairius kitus meno kūrinius. J. Senvaitienės su bendraautoriais darbuose [90, 91] atskleistas IR spektroskopijos metodo potencialas keraminiams pigmentams bei glazūroms apibūdinti. IR spektroskopija buvo panaudota ir kiekybiniam SiO₂ nustatymui mėlynajame kobalto pigmente smaltoje (CoO·nSiO₂) [92]. Silicio dioksido IR spektroskopinio nustatymo skirtinguose CoO·nSiO₂ pavyzdžiuose

(komercinis *Kremer Pigmente* ir archeologinis smaltos pavyzdžiai) rezultatai yra pateikti 4 lentelėje.

4 lentelė. Silicio dioksido IR spektroskopinio nustatymo skirtinguose mėlynojo kobalto pigmento smaltos $\text{CoO}\cdot n\text{SiO}_2$ pavyzdžiuose (komercinis *Kremer Pigmente* ir archeologinis) rezultatai ($n = 5$).

Smaltos pavyzdys	Si–O juostos ties 812 cm^{-1} integruotas plotas (cm^2)	SiO ₂ kiekis (mol %)	Standartinis nuokrypis S_r (%)
Komercinis <i>Kremer Pigmente</i>	10,20	49,5	4,0
Archeologinis	9,68	46,8	3,8

TG metodu buvo nustatyta, kad skirtingose vietovėse rasta archeologinė keramika pasižymi šiek tiek skirtinga fazine sudėtimi [89]. Skirtingų archeologinės keramikos pavyzdžių TG kreivės pavaizduotos 19 paveiksle.

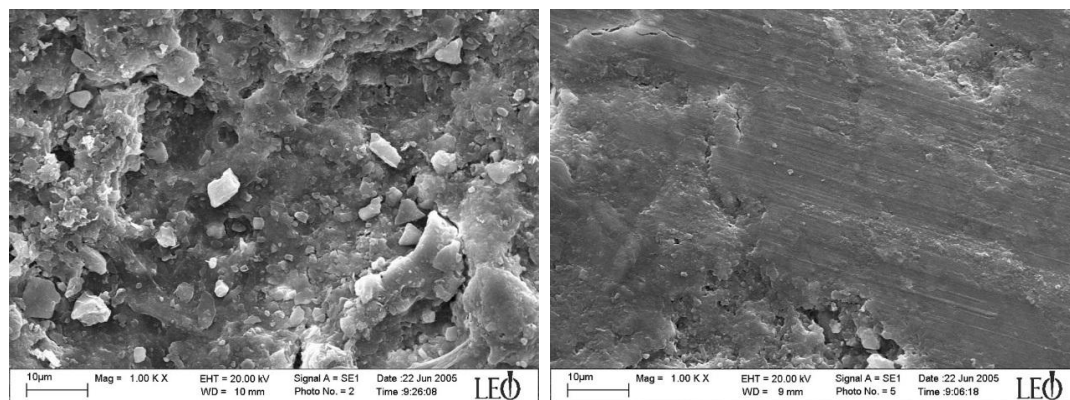


19 pav. Stanaičių lygios (a) ir šiurkščios (b), Turlojiškės (c) ir Žvainių (d) archeologinės keramikos pavyzdžių TG kreivės.

Masės sumažėjimas iki $120\text{ }^\circ\text{C}$ visose TG kreivėse sudaro apie 0,6–1,3 %. Šis masės pokytis yra susijęs su drėgmės iš keramikos šukių išsiskyrimu. Keliant temperatūrą iki $1000\text{ }^\circ\text{C}$, Stanaičių ir Žvainių keramikos pavyzdžių masė oro atmosferoje išlieka nepakitusi. Šie rezultatai rodo didelį terminį tirtos

archeologinės keramikos stabilumą. Tačiau kaitinant Turlojiškės keramiką temperatūrų intervale tarp 665 °C ir 840 °C TG kreivėje matyti nedidelis masės sumažėjimas (~0,45 %). Šis masės sumažėjimas atsiranda dėl kalcito, esančio Turlojiškės keramikoje, skilimo. Nustatyta, kad TG–DSC rezultatų pobūdis priklauso nuo keramikos sudėties ir gamybos sąlygų. Terminė analizė yra ypač vertinga rekonstruojant kai kuriuos archeologinių tyrimų metu rastos keramikos gamybos aspektus [89].

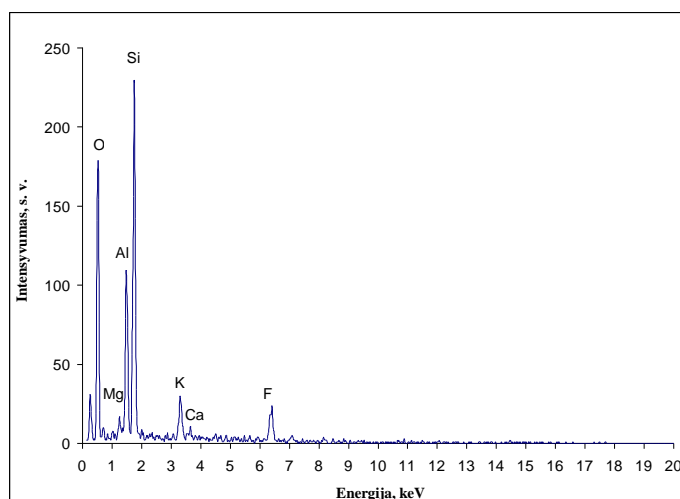
Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos metodas pastaruoju metu ypač dažnai taikomas įvairių keraminių dirbinių paviršinėms savybėms apibūdinti [89]. Archeologinės keramikos paviršius gali būti lygus, akytas su būdingais delokalizuotais įtrūkimais. Porų dydis svyruoja nuo 2 μm iki 5 μm. Tokia paviršiaus morfologija dažniausiai yra būdinga žemoje temperatūroje degtai keramikai. Keramikos paviršius gali būti sudarytas iš tūrinių plokštuminių kristalitų, kurių dydis svyruoja nuo 200 nm iki 3 μm. Tokia porėta paviršiaus struktūra būdinga keramikai, gautai daugiapakopio kaitinimo technologija aukštoje temperatūroje. Skirtingos keramikos pavyzdžių SEM nuotraukos pateiktos 20 pav.



20 pav. Skirtingų archeologinės keramikos pavyzdžių SEM nuotraukos [89].

Archeologinės keramikos pavyzdžiai buvo apibūdinti ir Rentgeno spindulių dispersinės analizės (EDX) metodu naudojant SEM (21 pav.). Pagrindiniai cheminiai elementai keramikoje yra silicis, aliuminis, kalis, geležis, magnis ir kalcis. Kadangi EDX spektre yra ir intensyvi deguonies

smailė, vadinasi keramikoje dominuoja oksidai. Aišku, keramikos pavyzdžiuose turėtų būti ir kitų elementų, tik mažesni kiekiai, kuriems nustatyti reikėtų taikyti kitus analizės metodus. SEM (EDX) metodas yra taikomas ir kiekybiniam pagrindinių elementų keramikoje įvertinimui [89]. Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos metodu buvo tirti keraminiai juodieji pigmentai bei glazūros [93]. Nustatyta, kad juodųjų pigmentų morfologinės savybės tiesiogiai priklauso tik nuo papildomų pigmentų sudedamųjų dalių – Pb_3O_4 ir SiO_2 . Tačiau SEM tyrimai leido padaryti išvadą, kad juodųjų keraminių glazūrų morfologija jau priklauso nuo pagrindinio neorganinio juodojo pigmento cheminės prigimties.



21 pav. Archeologinės keramikos pavyzdžio EDX spektras.

Taigi, Rentgeno spindulių difrakcinė analizė, infraraudonoji spektroskopija, termogravimetrinė analizė, skenuojamoji elektroninė mikroskopija ir atominė absorbcinė spektroskopija yra svarbūs tyrimo metodai keraminiams dirbiniams apibūdinti. Be to, visi paminėti metodai yra tinkami archeologiniams keraminiams pigmentams bei glazūroms apibūdinti.

2 EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1 Reagentai, tirpalai ir tiriamosios medžiagos

Šiame darbe eksperimentiniams tyrimams buvo naudotos analitinio grynumo medžiagos bei reagentai: azoto rūgštis (HNO_3 ; Merck, Vokietija), amonio acetatas ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Merck, Vokietija), amoniakinis vanduo (NH_4OH , Merck, Vokietija), polivinilo alkoholis (PVA $[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$, Fluka, Vokietija; polivinilalkoholio dangų gavimui buvo naudojamas vandeninis 2% PVA tirpalas), etaloninis tirpalas (ICP multi-elementinis IV: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn, Merck, Vokietija), vaitspiritas (Neste Oil, Suomija), acetonas (VWR International GmbH, Austrija), etanolis (AB „Stumbras“, Lietuva), toluenas (VWR International GmbH, Austrija), Plexisol P550-40 (40 % polibutimetakrilato tirpalas vaitspirite, Kremer Pigmente, Vokietija), Silres BS - 16 (55 % kalio metilo silikonato vandeninis tirpalas, Wacker, Vokietija), Paraloid B-82 (etilakrilato (EA) ir metilmetakrilato (MMA) kopolimero granulės, kurio sudėtis 50 % EA ir 50 % MMA, Rohm and Haas Deutschland GmbH, Vokietija), Plextol B 500 (50 % vandeninė etilakrilato ir metilmetakrilato kopolimero emulsija, kurioje 66 % EA ir 34 % MMA, Rohm and Haas Deutschland GmbH, Vokietija), distiliuotas ir dejonizuotas vanduo.

Norėdami patikrinti, ar polimerinės dangos mažina katijonų migraciją iš keramikos, naudojame šiuolaikinę keramiką, kuri buvo gauta iš Palemono keramikos gamyklos. Ši keramika buvo pagaminta, naudojant Kertupio telkinio žaliavas. Tyrimams buvo paruošti vienodo dydžio (2cm x 2,5cm x 0,5cm) keramikos pavyzdžiai. Šio darbo tiriamieji objektai buvo ir du statybinės keramikos bandiniai paimti iš Šv. Pilypo vienuolyno (Sicilija, Italija). Senovinių plytų bandiniai paimti iš skirtingų vienuolyno vietų: bandinys I (šalia vartų, apačia, kiemo pusė) ir bandinys II (vienuolyno kiemo viduje, įvairios griuvėsių atplaišos). Taip pat, katijonų migracijos tyrimams, buvo panaudoti atkurtos istorinės lietuviškos statybinės keramikos mėginiai. Jie

buvo ruošiami pagal XIV-XVI a. Lietuvos plytų gaminimo technologiją, naudojant molį iš Ukmergės rajono karjero.

2.2 Eksperimento metodika

Katijonų migracijai iš konservuotos keramikos tirti vienodo dydžio keraminės plokštelės 15 minučių buvo mirkomos 2% PVA tirpale, vėliau džiovinamos kambario temperatūroje dvi paras. Plokštelės buvo mirkomos 50 ml plastikiniuose mėgintuvėliuose, skirtingų pH verčių 10 mM koncentracijos amonio acetato buferiniuose tirpaluose (pH vertės: 3, 5, 7, 9, 11). Didesnis kiekis 10 mM koncentracijos amonio acetato tirpalo buvo išskirstytas lygiomis dalimis į penkis skirtingus indus. Rūgštinės tirpalų pH vertės buvo gautos naudojant acto rūgštį, o neutrali ir šarminės naudojant amoniakinį vandenį. Gautų buferinių tirpalų vertės buvo matuojamos su pH – metru. Migracija vyko 3, 6 ir 12 valandų, 25 °C temperatūros termostatinėje vandens vonelėje. Prieš atliekant matavimus, reikėjo atlikti mėginio mineralizaciją. Buvo pasirinkta sausa mineralizacija. Taigi, buvo paimta 10 ml mėginio, kvarciniuose tigluose garinama iki sausos liekanos, o po to 3 valandas kaitinama 800 °C temperatūroje, kad suskiltų visi organiniai junginiai. Po kaitinimo sausa liekana buvo ištirpinta 10 ml 2% HNO₃ rūgšties tirpale.

Atliekant Šv. Pilypo statybinės keramikos tyrimus ir konservavimą, iš keraminių plytų buvo paruošti bandiniai. Senovinių plytų gabaliukai susmulkinti agatinėje grūstuvėje, persijoti per 45 mikrometrų skersmens sietelį (Nr. 10000). Pasverta 250 mg susmulkintos keramikos ir naudojant presą suspaustos tabletės, esant 110-120 barų slėgiui. Prieš konservavimą buvo paruoštos konservavimo medžiagos. 40 % polibutilmetakrilato tirpalas vaitspирite buvo praskiestas vaitspирitu ir acetonu. Pagamintas 5 % tirpalas, kuriame vaitspирito ir acetono santykis atitinkamai lygus 3:1. Vandeniui praskiedus 55 % kalio metilo silikonato tirpalą buvo pagamintas 5 % vandeninis tirpalas. Iš etilakrilato ir metilmetakrilato kopolimero granulių (Paraloid B-82) buvo gaminamas 5 % tirpalas. Buvo paruošti penki tirpalai su skirtingais tirpikliais ir jų santykiais: (1) acetonas ir toluenas santykiu 1:3; (2)

acetonas ir etanolis santykiu 1:3; (3) toluenas ir etanolis santykiu 3:1; (4) toluenas ir etanolis santykiu 1:3 ir (5) toluenas. Konservavimui buvo pasirinktas tirpalas, kuriame etanolio ir acetono santykis yra 3:1, nes naudojant tokios sudėties tirpalą, konservuotų tablečių SEM nuotraukose buvo matomas efektyviau padengtas keramikos paviršius. Iš vandeninės etilakrilato ir metilmetakrilato kopolimero emulsijos buvo pagamintas 3 % tirpalas, kuriame tirpiklių etanolio ir acetono santykis yra 3:1. Keramikos konservavimas buvo atliekamas mirkant tabletes 2 min. konservavimo medžiagų tirpaluose. Paskui tabletės buvo ištraukiamos ir džiovinamos eksikatoriuje. Katijonų migracijos iš konservuotos keramikos tyrimas buvo atliekamas taip: tabletės buvo mirkomos skirtingų pH verčių 10 mM amonio acetato tirpaluose (pH vertės: 3; 5; 7; 8; 11). Tirpalo tūris buvo 25 mililitrai. Migracija truko 3, 6 ir 12 valandų, 40 °C temperatūros termostatuojamoje vandens vonelėje. Prieš atliekant matavimus, buvo atlikta analogiška mėginio sausa mineralizacija.

Atliekant atkurtos istorinės lietuviškos statybinės keramikos konservavimą ir katijonų migracijos tyrimą, iš subrandintos molio žaliavos (aprašyta 1.1.4 skyriuje) buvo pagamintos vienodos molio plokštelės (1,5x2,5x0,8 cm). Išdžiovintos plokštelės buvo degtos elektrinėje krosnyje naudojant temperatūrinį režimą, kuris pateiktas 5 lentelėje. Jis atitinka XIV–XVI amžiaus lietuviškų plytų išdegimo temperatūrinius režimus.. Prieš konservavimą buvo paruošti du konservavimo tirpalai. Pirmasis tirpalas - Silres BS - 16 vandeninis tirpalas, kurio sudėtyje yra 5 % kalio metilo silikonato. O antrasis tirpalas - Silres BS - 16 vandeninis tirpalas, kuriame yra įmaišyta 5% tos pačios keramikos, kuri prieš tai buvo susmulkinta agatinėje grūstuvėje ir persijota per 45 mikrometrų skersmens sietelį (Nr. 10000). Papildomas kiekis keramikos buvo dedamas, norint išgauti „lotoso efektą“ [94]. Keramikos konservavimas buvo atliekamas užtepant tirpalus ant molinių plokštelių su teptuku. Paskui molinės plokštelės buvo džiovinamos kambario temperatūroje iki pastovios masės. Katijonų migracijos iš konservuotos keramikos tyrimas buvo atliekamas taip: plokštelės buvo mirkomos skirtingų pH verčių 10 mM amonio acetato tirpaluose (pH vertės: 3; 5; 7; 8; 11). Tirpalo tūris kiekvienai

konservuotai ar nekonservuotai keramikos plokštelei buvo skirtingas, tačiau išlaikomas vienodas santykis – vienam gramui plokštelės teko penki mililitrai tirpalo, kuriame vyko migracijos tyrimas. Migracija truko 3, 6, 12 ir 24 valandas, 40 °C temperatūros termostatuojamoje vandens vonelėje. Prieš atliekant matavimus, buvo atlikta analogiška mėginio sausa mineralizacija.

5 lentelė. Statybinės keramikos degimo temperatūrinis režimas.

Žingsnio Nr.	Temperatūra, °C	Žingsnio trukmė, h
1	50	1
2	400	7
3	900	5
4	1100	12
5	25	Prie 1100 °C programa baigiasi ir vyksta savaiminis aušimas

2.3 Aparatūra ir priemonės

Migracija buvo vykdoma plastikiniuose 50 ml centrifuginiuose mėgintuvėliuose, juos patalpinus į termostatinę vandens vonią su maišytuvu „Memmert GmbH“, Vokietija. Kaitinimui buvo naudojami kvarciniai tigliukai, po kaitinimo, sausos liekanos tirpinimui pagerinti, tigliukai buvo patalpinti į ultragarsinę vonelę su kaitintuvu „Banderlin“, Vokietija. Tirpalas buvo filtruojamas per „Albet“ (Ispanija) firmos tefloninius filtrus (PTFE; porų dydis 0,45µm). Tirpalų pH buvo matuojamas „WTW inoLab Weilheim“ (Vokietija) pH-metru. Paviršiaus morfologijos tyrimai ir elementinė pavyzdžių analizė buvo atlikta „CAM SCAN S4“ arba Helios NanoLab 650 (FEI, Olandija), arba EVO 50 EP (Carl Zeiss SMT GmbH, Vokietija) skenuojančiais elektroniniais mikroskopais (SEM), sujungtais su Rentgeno spindulių dispersinės analizės (EDX) spektrometru. Keraminių dirbinių paviršiui tirti buvo naudotas optinis mikroskopas („Leitz Wetzlar“, Germany, type 307-107,002). Metalų kiekiai tiriamuosiuose tirpalų pavyzdžiuose buvo nustatomi Perkin Elmer ELAN DRC-e ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) spektrometru

su „-AS-93 plus“ automatine mėginio įvedimo sistema. Termogravimetrinė analizė buvo atlikta su STA6000 Pyris 1 (Perkin-Elmer, JAV). Tyrimui buvo imama 30 mg medžiagos ir kaitinama nuo 25 °C iki 950 °C. Temperatūros kėlimo greitis 10 laipsnių per minutę. Šiuo atveju buvo tiriami sutrinti keramikos pavyzdžiai. Keramikos hidrofobinėms savybėms įvertinti atlikti kontaktinio kampo matavimai KSV Instruments LTD (MODEL CAM 200) prietaisu su CAM programine įranga. Uždėtas ant keramikos paviršiaus apie 5 μl tūrio distiliuoto vandens lašas (stikliniu švirkštu MILTON-BONADUZ, SHWEIZ tvirtinamu prie prietaiso) buvo fiksuotas 8 kartus, kas 1 sekundę, tačiau pirmo kadro duomenys nebuvo įtraukti į skaičiavimus, nes prietaisas tinkamai nesufokusuodavo lašo ir gauti duomenys buvo nepatikimi. Jei lašas įsigerdavo greičiau, tada buvo fiksuojama 20 kadrų kas 0,033 sekundės. Taip pat konservavimo medžiaga konservuotas keramikos mėginys buvo tiriamas 3 kartus (n=3). Nekonservuotų mėginių Rentgeno spindulių difrakcinei analizei buvo naudojamas MiniFlex II (Rigaku) Rentgeno difraktometras, naudojant CuKα spinduliuotės šaltinį.

3 REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Katijonų migracijos iš šiuolaikinės nekonservuotos ir konservuotos keramikos tyrimas

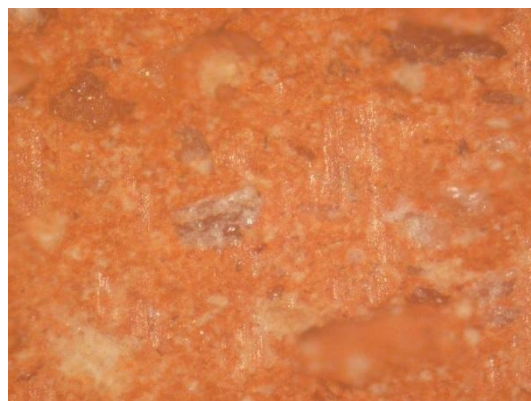
Šioje disertacinio darbo dalyje konservavimui buvo panaudoti šiuolaikinės Palemono keramikos gamyklos keraminiai gaminiai. Kaip jau minėta eksperimentinėje dalyje, polimerinei dangai ant keramikos gauti, vienodo dydžio keraminės plokštelės buvo dengiamos 2% polivinilo alkoholio (PVA) vandeniniu tirpalu. Šios darbo dalies tikslas buvo patikrinti, ar naudojant mūsų laboratorijoje sukurtą keramikos konservavimo technologiją, gaunama kokybiška keramikos paviršiuje apsauginė polimerinė danga.

3.1.1 Šiuolaikinės keramikos konservavimas polimerine PVA danga

PVA dangos buvo vertinamos tiriant jų paviršių optiniu mikroskopu. Šiuolaikinės keramikos paviršiaus prieš padengimą PVA sluoksniu nuotrauka pateikta 22 paveiksle.



22 pav. Šiuolaikinės keramikos paviršiaus optinės mikroskopijos nuotrauka (didinimas 50 x).

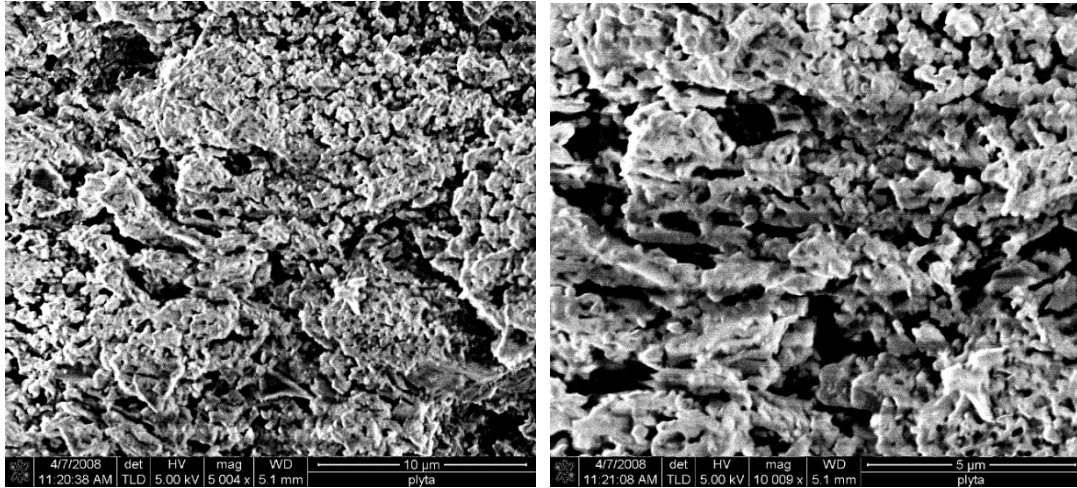


23 pav. Padengtos PVA danga šiuolaikinės keramikos paviršiaus optinės mikroskopijos nuotrauka (didinimas 50 x).

Keramikos paviršiaus su polimerine danga, kuri buvo gauta 10 min. mirkant keramikos plokštelę 2% PVA tirpale, optinės mikroskopijos nuotrauka pavaizduota 23 paveiksle. Matyti, kad keramikos paviršiuje yra susiformavusi pakankamai kokybiška bespalvė polimerinė PVA danga. Vienas iš šio

konservavimo būdo privalumų būtų tai, kad nepakinta keraminio gaminio spalva, ir ši apsauginė PVA danga nėra vizualiai matoma.

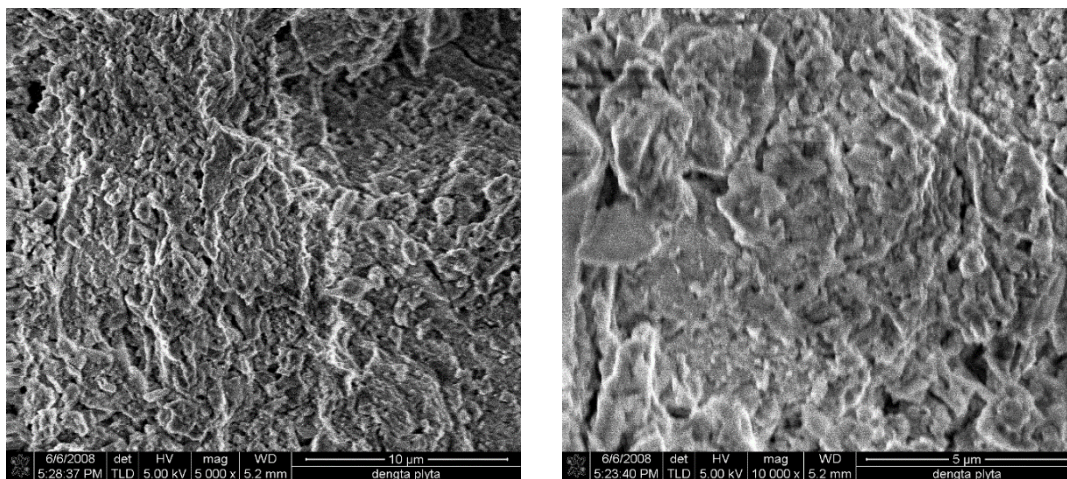
Polimerinės PVA dangos, gautos ant šiuolaikinės keramikos paviršiaus, ypatumai buvo vertinti ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu. Pavyzdžių paviršiaus morfologijos nuotraukos prieš padengimą polimerine danga yra pateiktos 24 paveiksle.



24 pav. Šiuolaikinės keramikos SEM nuotraukos, gautos prie skirtingų didinimų.

Palemono gamyklos keramikos paviršius yra gana grublėtas ir akytas. Porų dydis siekia iki 2 µm. Paviršiaus morfologija yra pakankamai vienoda įvairiose plytos vietose. Taipogi matyti, kad keramikos paviršius yra sudarytas iš nanometrinių ir mikrometrinių plokštuminių kristalitų.

Šiuolaikinės keramikos, padengtos polimerine PVA danga, paviršiaus SEM nuotraukos pateiktos 25 paveiksle.

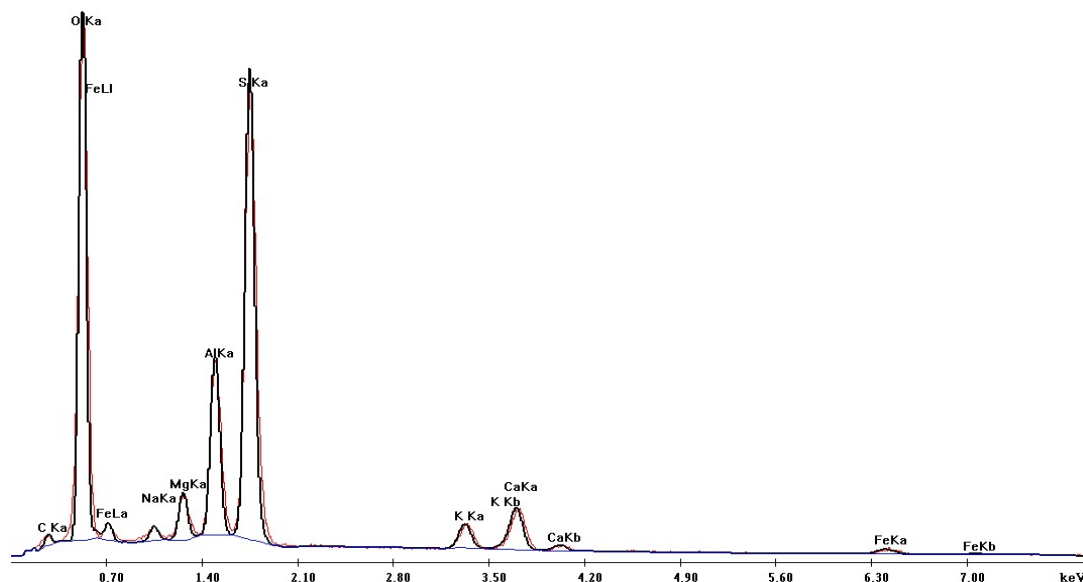


25 pav. Konservuotos šiuolaikinės keramikos SEM nuotraukos, gautos prie skirtingų didinimų.

Sulyginę 24 ir 25 paveiksluose pavaizduotas SEM morfologines nuotraukas, akivaizdžiai matome, kad keramikos paviršius yra efektyviai padengtas polimerine PVA danga. Yra gerokai lygesnis, žymiai sumažėjęs paviršiaus grublėtumas ir porėtumas. Poros užpildytos polimerine danga. Tokie keramikos paviršiaus morfologijos tyrimo rezultatai akivaizdžiai liudija apie gautos PVA dangos gerą kokybę.

Kad galėtume žinoti į kokius elementus reikia atkreipti dėmesį tiriant katijonų migraciją iš šiuolaikinės konservuotos ir nekonservuotos keramikos, EDX analizės metodu buvo nustatyta šiuolaikinės keramikos elementinė sudėtis. Analizė buvo atlikta nedengtos keraminės plokštelės paviršiuje ir jos skerspjūvyje, bei dengtos polimerine danga keramikos paviršiuje. Nedengtos keraminės plokštelės paviršiaus EDX spektras pavaizduotas 26 paveiksle. O 6 lentelėje pateikti, nekonservuotos ir konservuotos 2 % PVA tirpalu, šiuolaikinės keramikos EDX analizės rezultatai. Kaip matome, nustatyta keramikos elementinė sudėtis paviršiuje ir skersmens plote yra labai nevienoda. Taigi, EDX analizės rezultatai įrodo, kad keramika yra labai nehomogeniška. Netgi gauti kiekybinės analizės rezultatai paviršiuje prieš ir po konservavimo yra labai skirtingi. Logiška, kad padengtoje polimerine PVA $[-CH_2CHOH-]_n$ danga keramikos plokštelės paviršiuje, lyginant su nepadengtos keramikos EDX duomenimis, buvo nustatyti gerokai didesni O (~2 kartus) ir C

(~4 kartus) kiekiai. Taip pat reikėtų paminėti, kad EDX spektre Si smaile persikloja su Sr smaile, Na persikloja su Zn, o O persikloja su Cr. Todėl net jei ir yra keramikoje nedideli kiekiai stroncio, cinko ar chromo, EDX analizė netinka jų kiekiams nustatyti nagrinėjamame pavyzdyje.



26 pav. Šiuolaikinės keramikos paviršiaus EDX spektras.

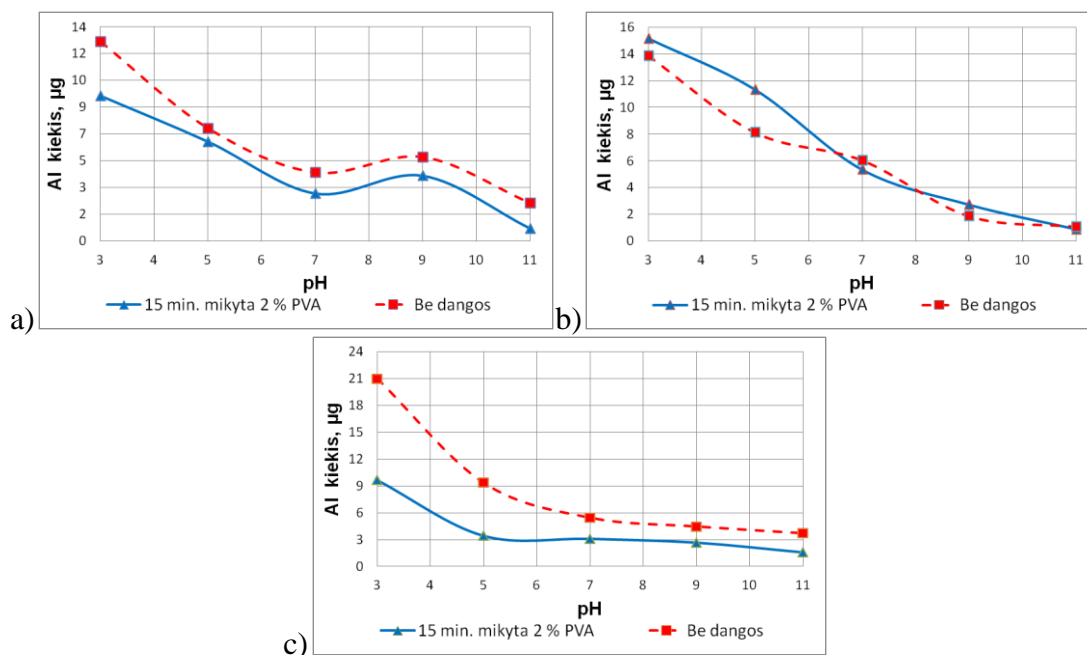
6 lentelė. Šiuolaikinės keramikos EDX analizės rezultatai.

Elementai	Masės dalis, %		
	Iš keramikos paviršiaus	Iš keramikos skersmens	Iš padengtos PVA danga keramikos paviršiaus
C	2,2	1,19	9,04
O	33,72	25,16	42,06
Na	0,75	0,83	1,02
Mg	1,76	2,34	2,42
Al	7,77	13,18	9,34
Si	40,87	30,37	23,77
K	3,79	6,2	3,03
Ca	3,79	9,63	5,00
Fe	5,34	11,1	4,32

3.1.2 Katijonų migracijos iš keramikos tyrimas

Kaip jau buvo minėta eksperimentinėje dalyje, vienodo dydžio keraminės plokštelės tose pačiose sąlygose iš visų pusių buvo padengtos polimerine danga. Buvo tiriama katijonų migracijos iš keramikos pavyzdžių priklausomybė nuo tirpalo pH vertės ir nuo ekspozicijos tirpale trukmės. Tirpalų pH vertės buvo pasirinktos nuo rūgštinės iki šarminės (pH = 3; 5; 7; 9; 11), o laiko intervalai - 3 val.; 6 val. ir 12 val. Palyginimui buvo atlikti tyrimai su padengtos ir nepadengtos keramikos pavyzdžiais. Temperatūra migracijos tyrimo metu buvo 25 °C. Buvo tikimasi, kad polimerinė PVA danga sustabdys katijonų migraciją iš keramikos į vandeninį tirpalą. Katijonų kiekis, migravęs į tirpalą, buvo nustatomas ICP-MS metodu - vienu jautriausių ir tiksliausių nustatyti daugelio metalų ir kelių nemetalų kiekį bandiniuose metodų (galima nustatyti masės dalį net iki 10^{-12} kg). Dėl to, kad dalis PVA dangos galėjo ištirpti, buvo atlikta sausa mineralizacija, t.y., paimtas atitinkamas mėginio kiekis išgarinamas, o likusi sausa liekana iškaitinama 800 °C temperatūroje. Tuomet iškaitinta sausa liekana ištirpinama tokia pat kiekyje 2% HNO₃ rūgšties tirpalo, kuris vėliau buvo analizuojamas ICP-MS prietaisu. Migracija iš keramikos į vandeninį tirpalą buvo pastebėta šiems elementams: Al, Li, Ca, K, Mg, Na, Sr, Zn, Fe, Cr.

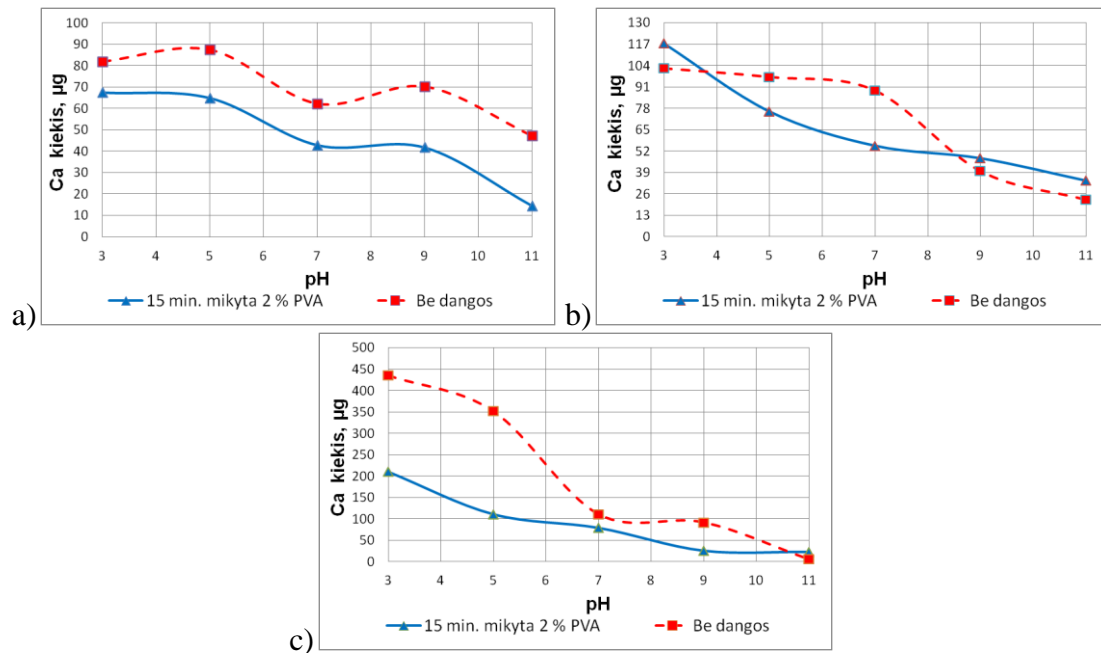
Nors tiriamos keraminės plokštelės buvo vienodo dydžio, tačiau jų masė buvo šiek tiek skirtinga. Todėl iš gautų rezultatų buvo paskaičiuota, koks kiekis konkretaus elemento migravo iš keraminės plokštelės. Gautos katijonų migracijos priklausomybės nuo tirpalų pH reikšmės pateiktos 27-36 paveiksluose. Al migracijos priklausomybė nuo pH Pavaizduota 27 paveiksle.



27 pav. Aliuminio migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Iš gautų duomenų matoma tendencija, kad didėjant pH vertei, aliuminio koncentracija tirpale monotoniškai mažėja. Tai gali būti paaiškinta tuo, kad šarminėje terpėje aliuminio tirpumas mažėja, o toliau didėjant tirpalo pH reikšmei, susidaro aliuminio hidroksidas $[Al(OH)_3]$, tirpstantis šarmų pertekliuje. Iš 27 pav. a ir c matome, kad iš polimerine PVA danga padengtų bandinių Al migracija sumažėja. Ypač tas skirtumas akivaizdus rūgštinėje terpėje. Ilgėjant konservuotų ir nekonservuotų keramikos plokštelių mirkymo laikui nuo 3 iki 12 valandų, ištirpusio aliuminio kiekis didėja. Taip pat didėja ir skirtumas tarp Al kiekio iš konservuoto ir nekonservuoto bandinio. Tačiau b paveiksle tokių tendencijų jau nematyti, tai galėtų būti dėl nepakankamo keramikos homogeniškumo, taip pat dėl netolygios konservavimui naudotos dangos, ar matavimo paklaidų.

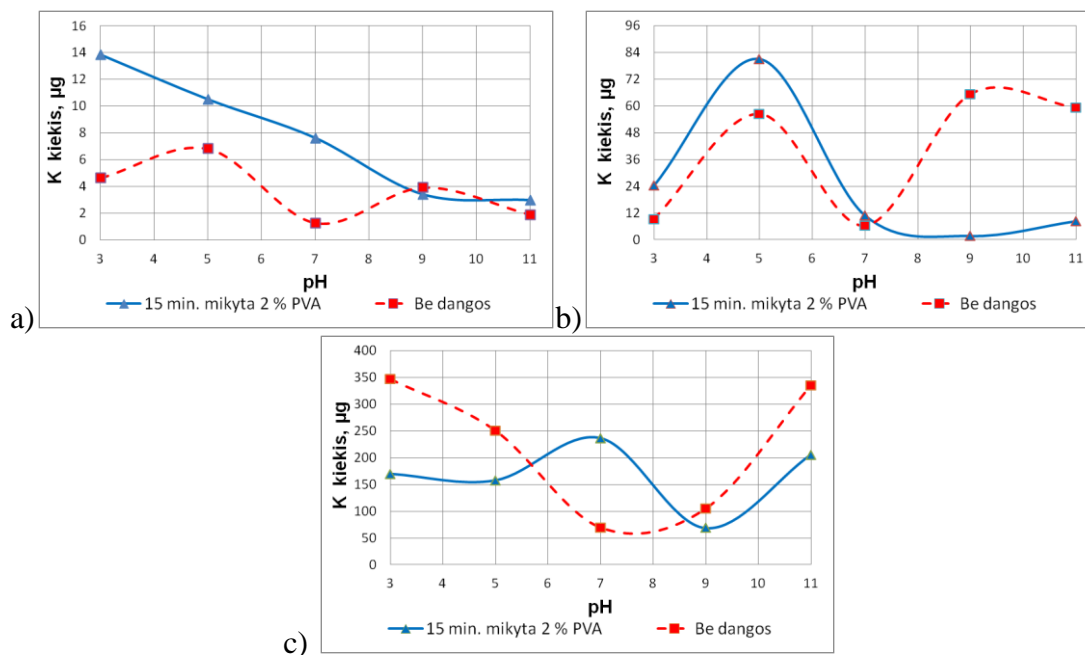
28 paveiksle pavaizduotos analogiškos Ca jonų migracijos iš skirtingų keramikos pavyzdžių priklausomybės nuo pH.



28 pav. Kalcio migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Analogiškos jonų migracijos priklausomybės nuo tirpalo pH reikšmių yra būdingos ir kalciui. Šarminėje terpėje kalcio jonų migracija sulėtėja. Tiesiog esant didesnėms tirpalo pH vertėms susidaro mažai tirpus kalcio hidroksidas $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Taip pat migravusio kalcio kiekis didėja didėjant ekspozicijos trukmei. Be to, stebima nežymi apsauginės polimerinės plėvelės įtaka kalcio jonų migracijai. Beveik visame pH intervale PVA danga dalinai sumažina kalcio jonų migraciją iš keramikos.

29 paveiksle pavaizduota K jonų migracijos iš keramikos priklausomybė nuo tirpalo pH vertės.



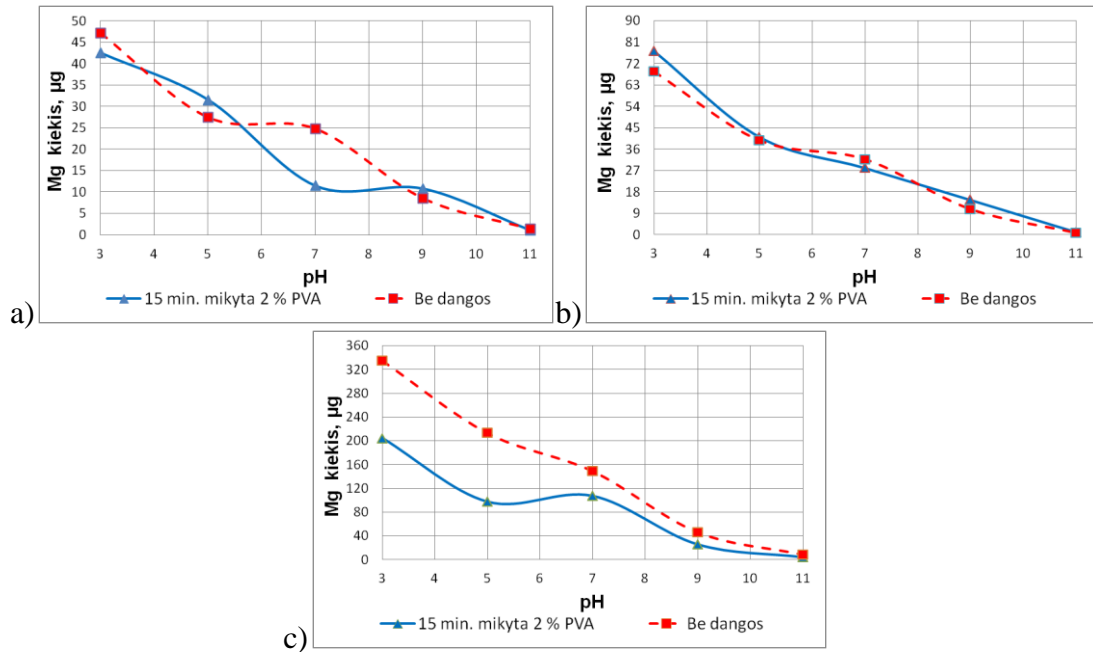
29 pav. Kalio migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Lyginant kalio migracijos duomenis, sunku išvelti kokią nors priklausomybę nuo tirpalo pH vertės, išskyrus tai, kad ilgėjant konservuotų ir nekonservuotų keramikos plokštelių mirkymo laikui nuo 3 iki 12 valandų, ištirpusio kalio kiekis žymiai didėja.

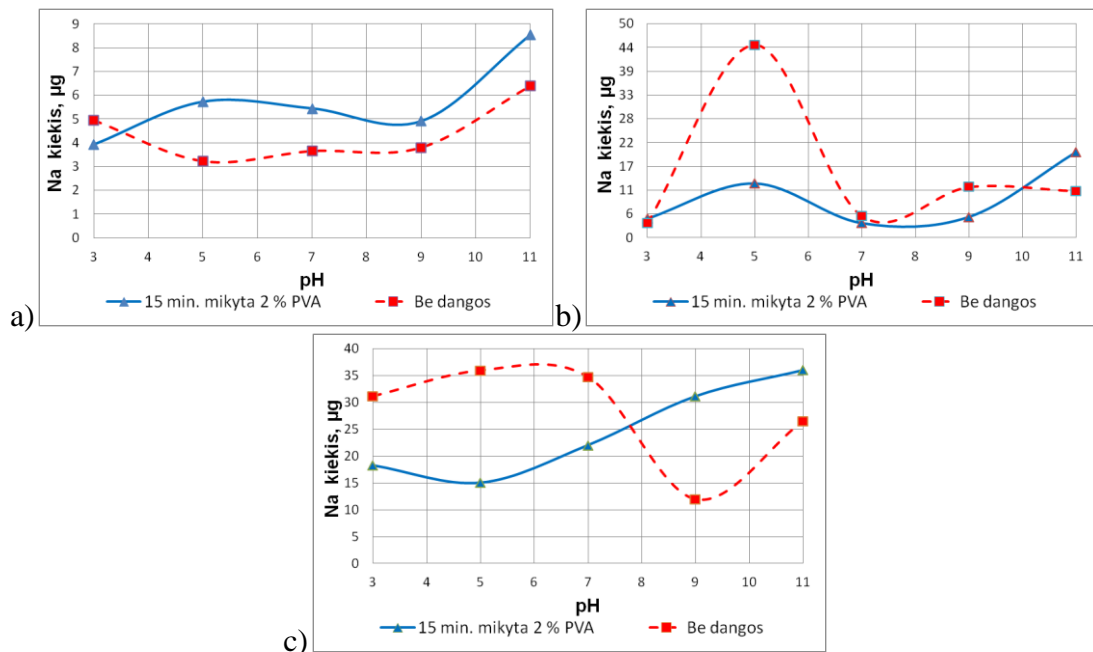
30 paveiksle pavaizduota Mg jonų migracijos iš keramikos pavyzdžių priklausomybė nuo pH. Iš gautų duomenų akivaizdžiai matome, kad didėjant pH vertei, magnio koncentracija tirpale mažėja. Tikriausiai tai yra dėl to, kad šarminėje terpėje jo tirpumas mažėja, o toliau didėjant tirpalo pH reikšmei, susidaro mažai tirpus magnio hidroksidas $Mg(OH)_2$. Lyginant su prieš tai aptartais katijonais, ištirpusio magnio kiekiui taip pat būdingas didėjimas, didėjant mirkymo laikui. Be to, iš 30 c paveikslo matyti, kad magnio jonų migracija iš keramikos sulėtėja, ją padengus polimerine danga.

31 paveiksle pavaizduota Na jonų migracijos iš keramikos pavyzdžių priklausomybė nuo tirpalo pH. Iš pateiktų priklausomybių galima teigti, kad

migravusio natrio kiekiui jokios įtakos neturi nei polimerinė PVA danga, nei tirpalo pH vertė.



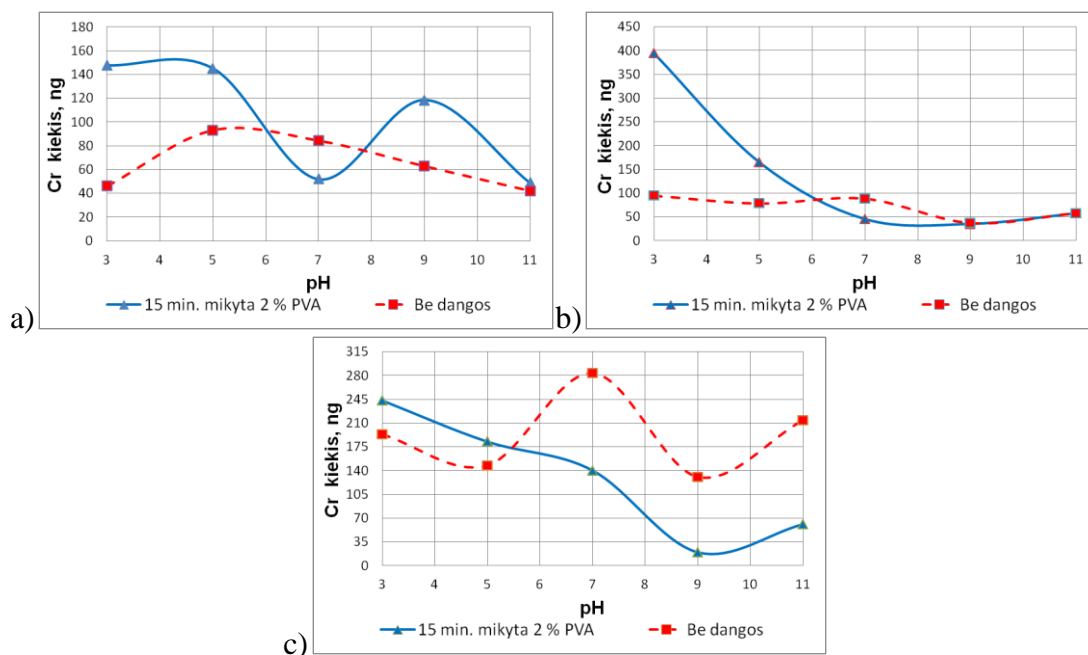
30 pav. Magnio migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.



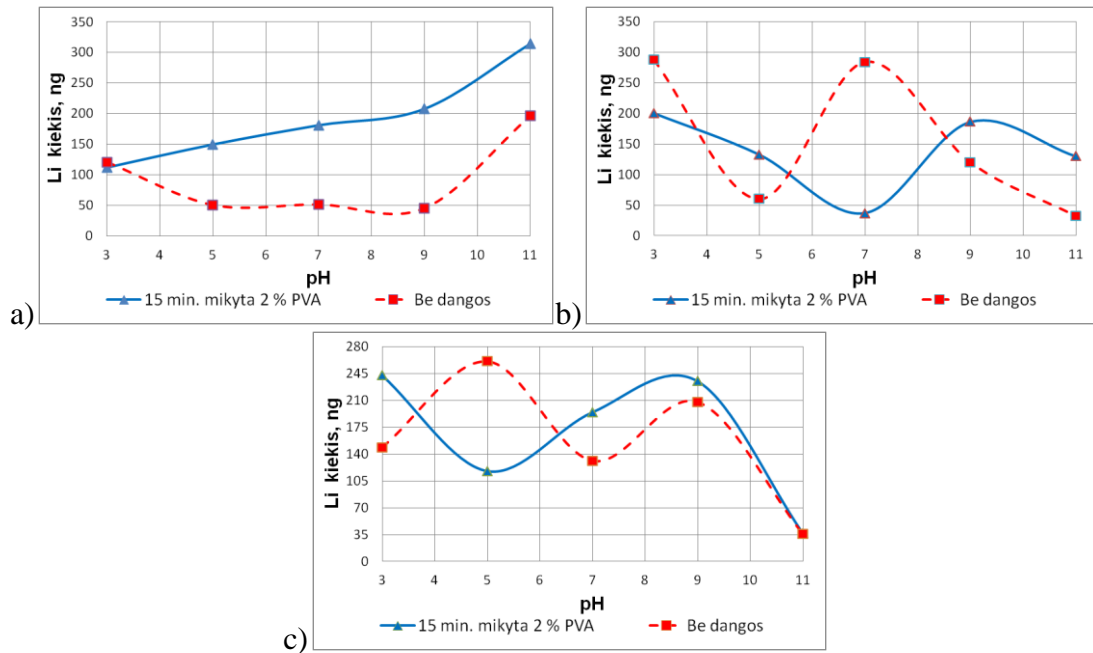
31 pav. Natrio migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Rezultatai yra išsibarstę, neatsikartojantys. Kaip jau minėjome anksčiau, taip yra greičiausiai dėl to, kad keramika yra nehomogeniška, grublėtu ir porėtu paviršiumi, kas galėjo įtakoti ir polimerinės dangos netolygumą. Galima tik pastebėti, kad prailginus mirkymo laikotarpį iki 6 ir 12 valandų, stebimas natrio jonų kiekio padidėjimas.

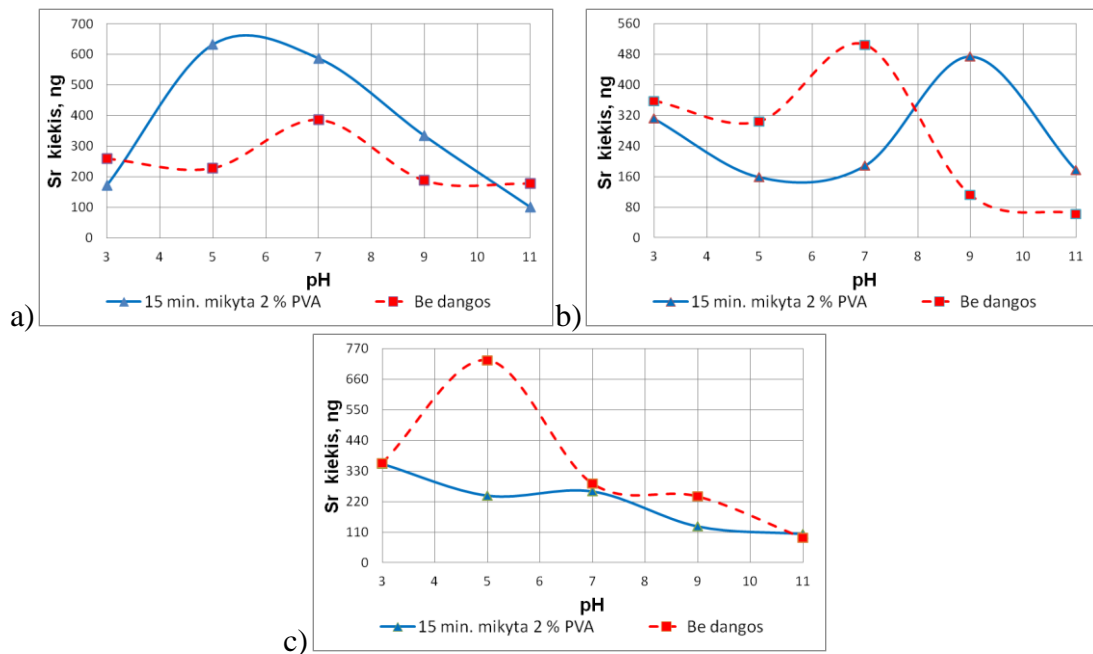
32-35 paveiksluose pavaizduotos Cr, Li, Sr ir Zn jonų migracijos iš keramikos pavyzdžių priklausomybės nuo tirpalo pH. Visuose pateiktuose paveiksluose yra stebimas rezultatų išsibarstymas, neatsikartojamumas, negalima išvelgti ir ištirpusių katijonų koncentracijos mažėjimo didėjant pH vertei. Taip pat nesimato žymaus metalų kiekio padidėjimo ilgėjant mirkymo laikui. Tai greičiausiai yra dėl labai mažų šių katijonų kiekių, esančių keramikoje, taip pat dėl matavimo rezultatų išsibarstymo galima įtarti nepakankamą keramikos homogeniškumą ir apsauginės dangos netolygumą.



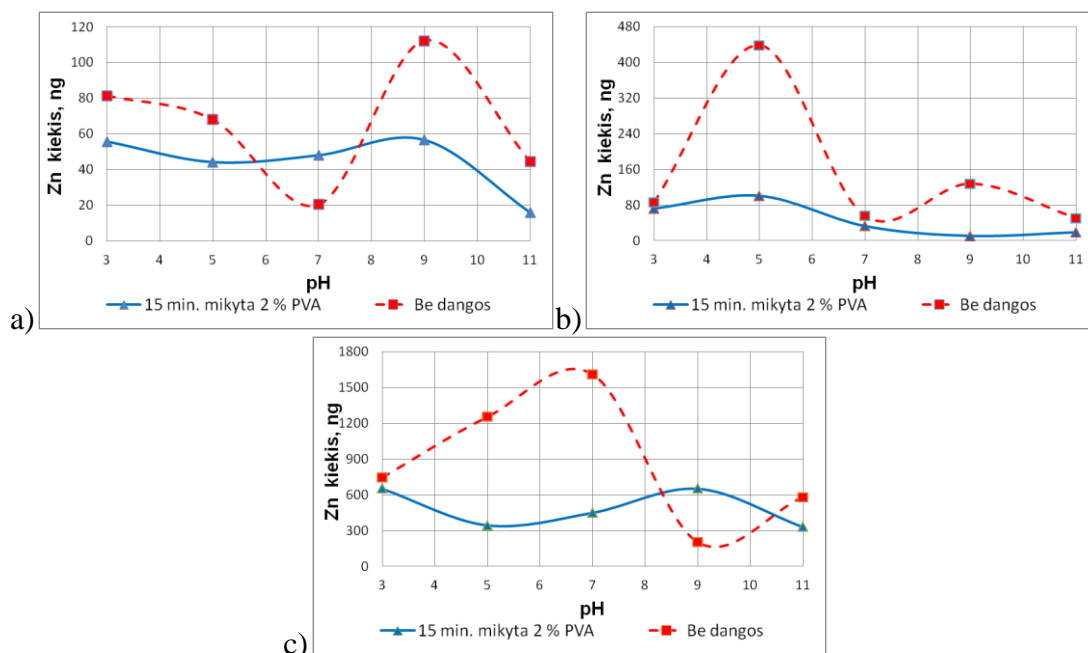
32 pav. Chromo migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.



33 pav. Ličio migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

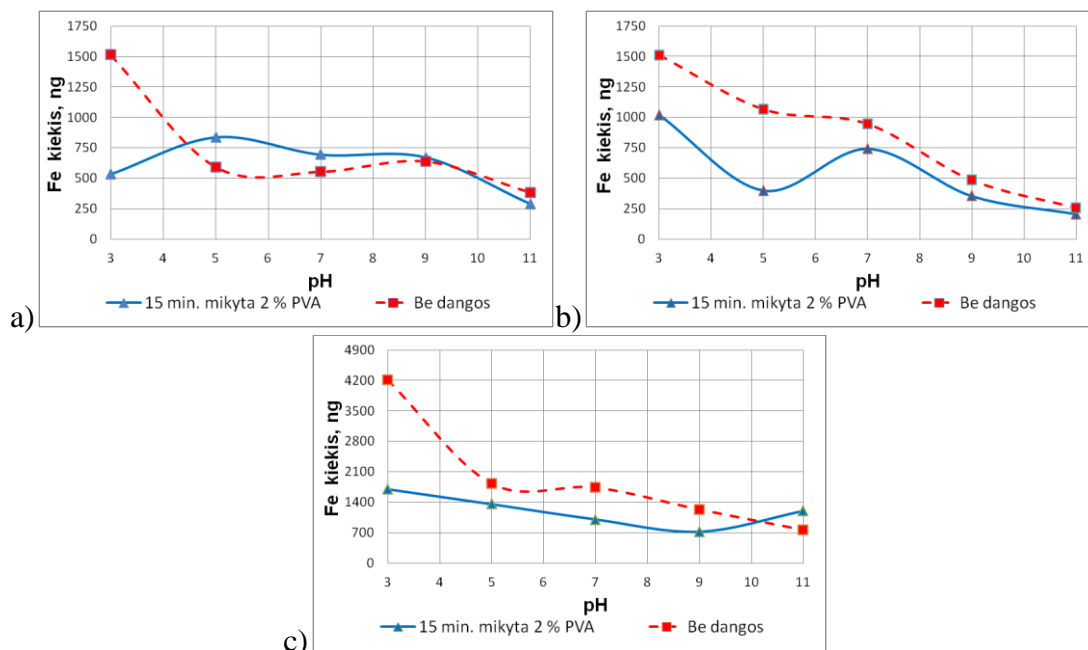


34 pav. Stroncio migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.



35 pav. Cinko migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

36 paveiksle pavaizduota Fe jonų migracijos iš keramikos pavyzdžių priklausomybė nuo tirpalo pH.

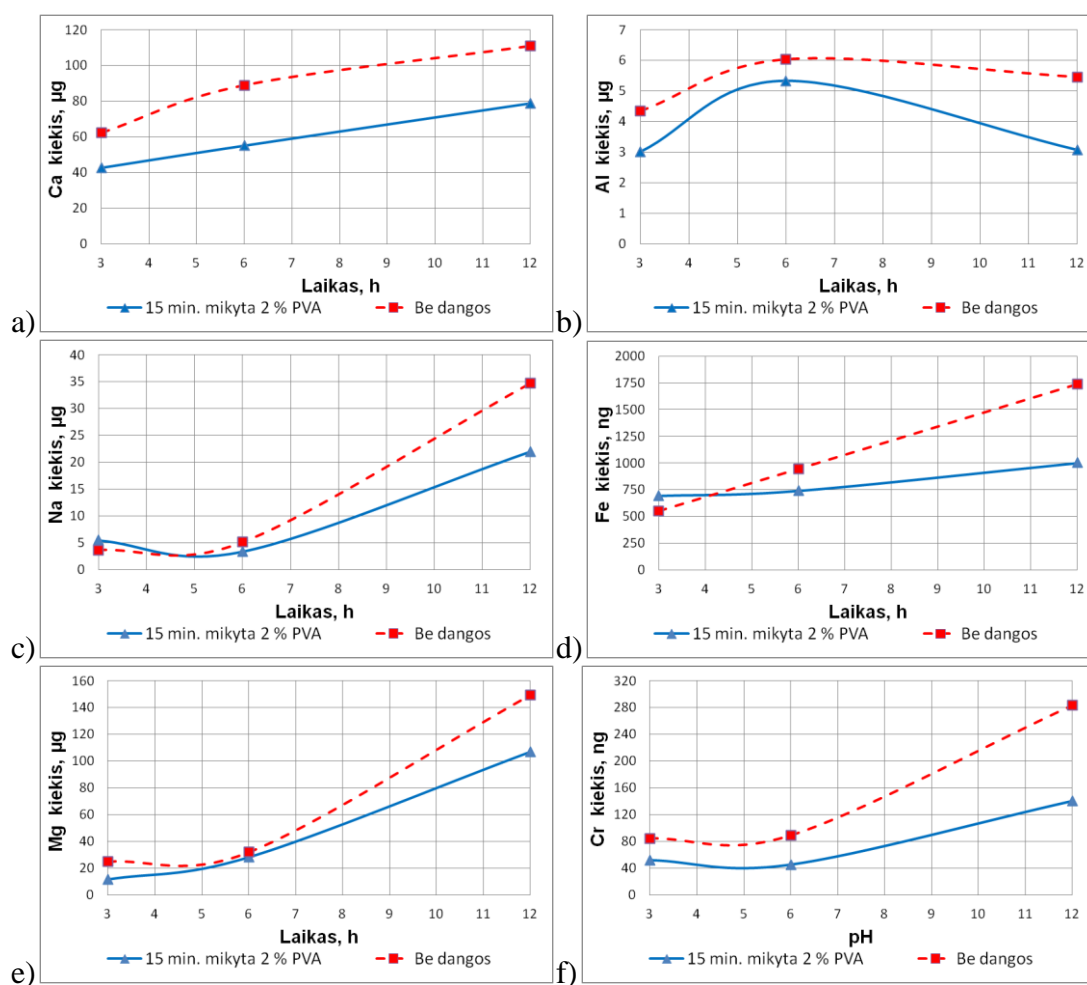


36 pav. Geležies migracijos iš nepadengtos ir padengtos PVA danga keramikos priklausomybė nuo pH: (a) po 3 valandų; (b) po 6 valandų; (c) po 12 valandų. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Iš 36 b ir c paveikslų matoma, kad esant mažoms tirpalo pH vertėms, apsauginė polimerinė PVA danga efektyviai sumažina geležies katijonų

migraciją iš keramikos plokštelių į vandeninį tirpalą. Esant didžiausiai tirpalo pH reikšmei, matome, kad geležies jonų į tirpalą migruoja mažiausiai ir susidaro netirpus geležies hidroksidas $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Kaip įrodymas to, kad susidaro netirpus rausvo atspalvio hidroksidas yra tai, kad ruošiant mėginius sausiai mineralizacijai, ant tigliukų dugno likdavo rausvo atspalvio sausa liekana.

Tam, kad būtų lengviau įsivaizduoti migracijos priklausomybę nuo laiko, buvo brėžiamos migravusių elementų kiekių esant vienodai tirpalo pH reikšmei priklausomybės nuo ekspozicijos tirpale trukmės. Kad nebūtų jokių palankesnių sąlygų kažkuriam nors elementui, kuris gali geriau migruoti rūgštinėje terpėje nei šarminėje, ar atvirkščiai, buvo pasirinkti nustatyti katijonų kiekiai, kai tirpalo pH = 7. Šios priklausomybės yra pavaizduotos 37 paveiksle.



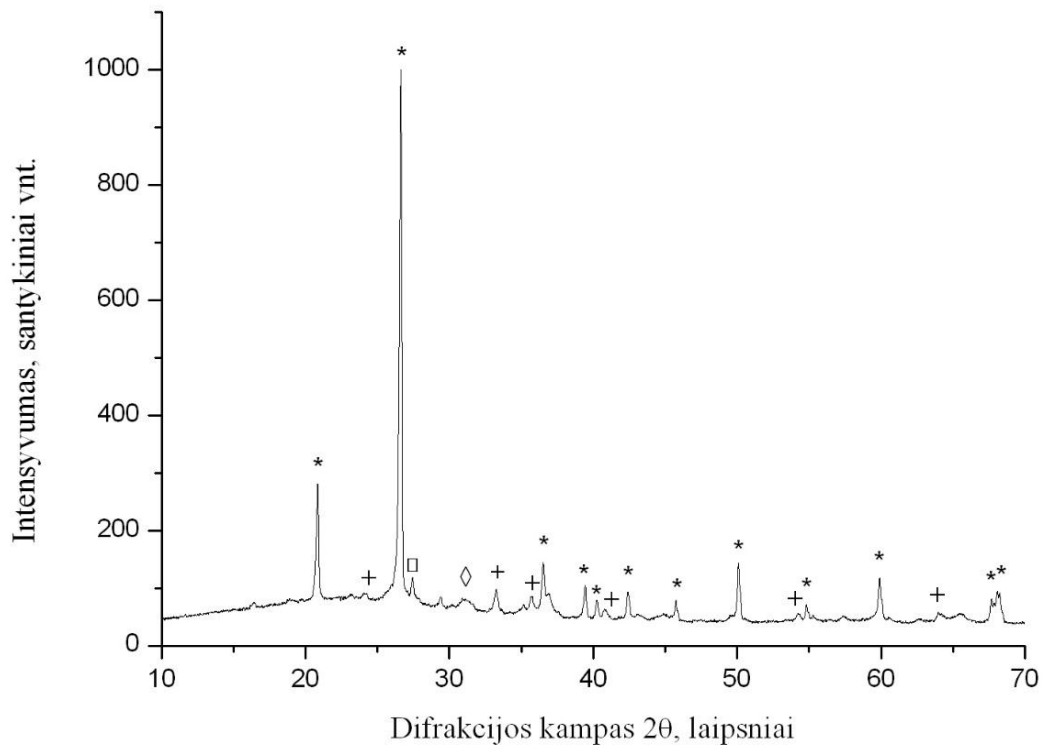
37 pav. Iš keramikos migravusio į tirpalą, kurio pH = 7, elemento kiekio priklausomybė nuo ekspozicijos trukmės: (a) Ca; (b) Al; (c) Na; (d) Fe; (e) Mg; (f) Cr. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Iš gautų duomenų matoma logiškai paaiškinama tendencija, kad ilgėjant mirkymo laikui, elementų koncentracija tirpale didėja. Žymus elementų koncentracijos padidėjimas stebimas po 12 valandų mirkymo, o skirtumas tarp trijų ir šešių valandų mirkymo yra nežymus.

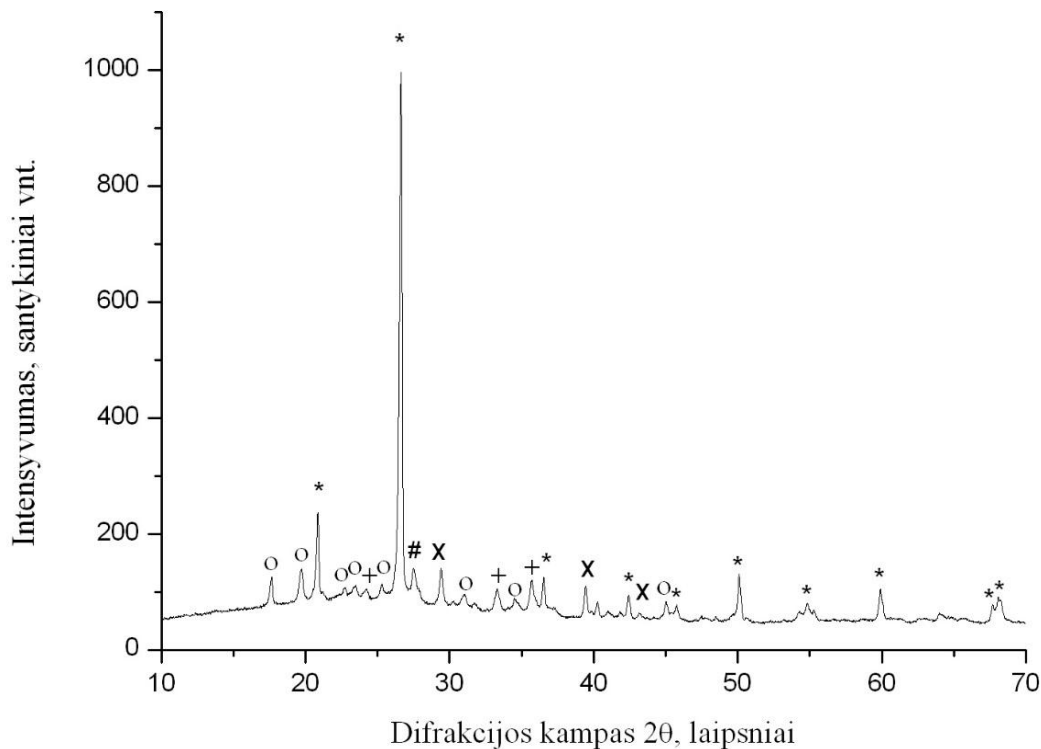
3.2 Naujų istorinės keramikos konservavimo metodų kūrimas

3.2.1 Šv. Pilypo vienuolyno statybinės keramikos sudėties tyrimas

Šios darbo dalies uždaviniams atlikti buvo pasirinkti du Šv. Pilypo vienuolyno (Sicilija, Italija) senovinės statybinės keramikos mėginiai. Sutrynus pasirinktus senovinės statybinės keramikos mėginius, buvo atlikta jų Rentgeno spindulių difrakcinė analizė. Šių mėginių difraktogramos yra pateiktos 38 ir 39 paveiksluose.



38 pav. Bandinio I difraktograma: * – kvarcas, SiO_2 (PDF [46-1045]), + – hematitas, Fe_2O_3 (PDF [89-599]), □ – natrio aliuminio trisilikatas, $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (PDF [46-740]), ◇ – kilchoanitas, $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$ (PDF [29-370])



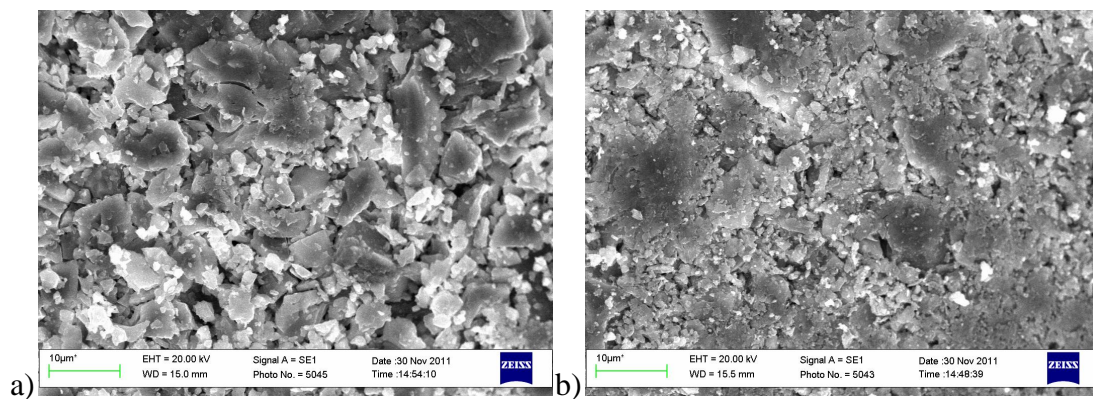
39 pav. Bandinio II difraktograma: * – kvarcas, SiO_2 (PDF [46-1045]), + – hematitas, Fe_2O_3 (PDF [89-599]), x – kalcitas, CaCO_3 (PDF [5-586]), o – kalio aluminio trisilikatas, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (PDF [46-741]), # – mikroklinas, KAlSi_3O_8 (PDF [19-926])

Abiejuose mėginiuose identifikuota vyraujanti kvarco fazė (SiO_2). O kalcitui (CaCO_3) būdingos smailės stebimos antrojo mėginio difraktogramoje. Kalcito fazė yra svarbi parenkant tinkamą konservavimo metodą. Neseniai pasiūlytas keramikos konservavimo zolių–gelių vandeniniuose tirpaluose metodas nebuvo tinkamas apsauginei dangai formuoti ant keramikos, kuri savo sudėtyje turėjo kalcio karbonato [11]. Todėl norint sukurti efektyvų keramikos konservavimo metodą, yra labai svarbu atsižvelgti į keramikos pavyzdžių cheminę sudėtį. Iš pateiktų I ir II bandinio difraktogramų matome, kad abiejuose bandiniuose vyraujanti fazė yra kvarcas (SiO_2). I bandinyje taip pat yra natrio aluminio trisilikato ($\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$) bei kilchoanito ($\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$). II bandinyje aptikta kalio aluminio trisilikato ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$), mikroklino (KAlSi_3O_8) bei kalcito (CaCO_3). Tiek I, tiek II bandinyje buvo aptikta hematito (Fe_2O_3) fazė. Kadangi kalcio karbonatas skyla intervale nuo 600 °C iki 850 °C [45, 95, 96], galima būtų teigti, kad II

keramikos bandinio degimo temperatūra yra žemesnė negu I bandinio. Tačiau kalcitas II bandinyje taip pat galėjo atsirasti ir iš rišamosios medžiagos, kurios sudėtyje būna kalcito kristalinės fazės [97].

3.2.2 Konservuotos ir nekonservuotos senovinės statybinės keramikos paviršiaus morfologijos ir elementinės sudėties analizė

Šioje darbo dalyje skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos tyrimais buvo įvertintas konservavimo medžiagų tinkamumas senovinės statybinės keramikos paviršiui konservuoti. Nekonservuotų I ir II bandinio keramikos tablečių paviršiaus SEM nuotraukos pateiktos 40 paveiksle.

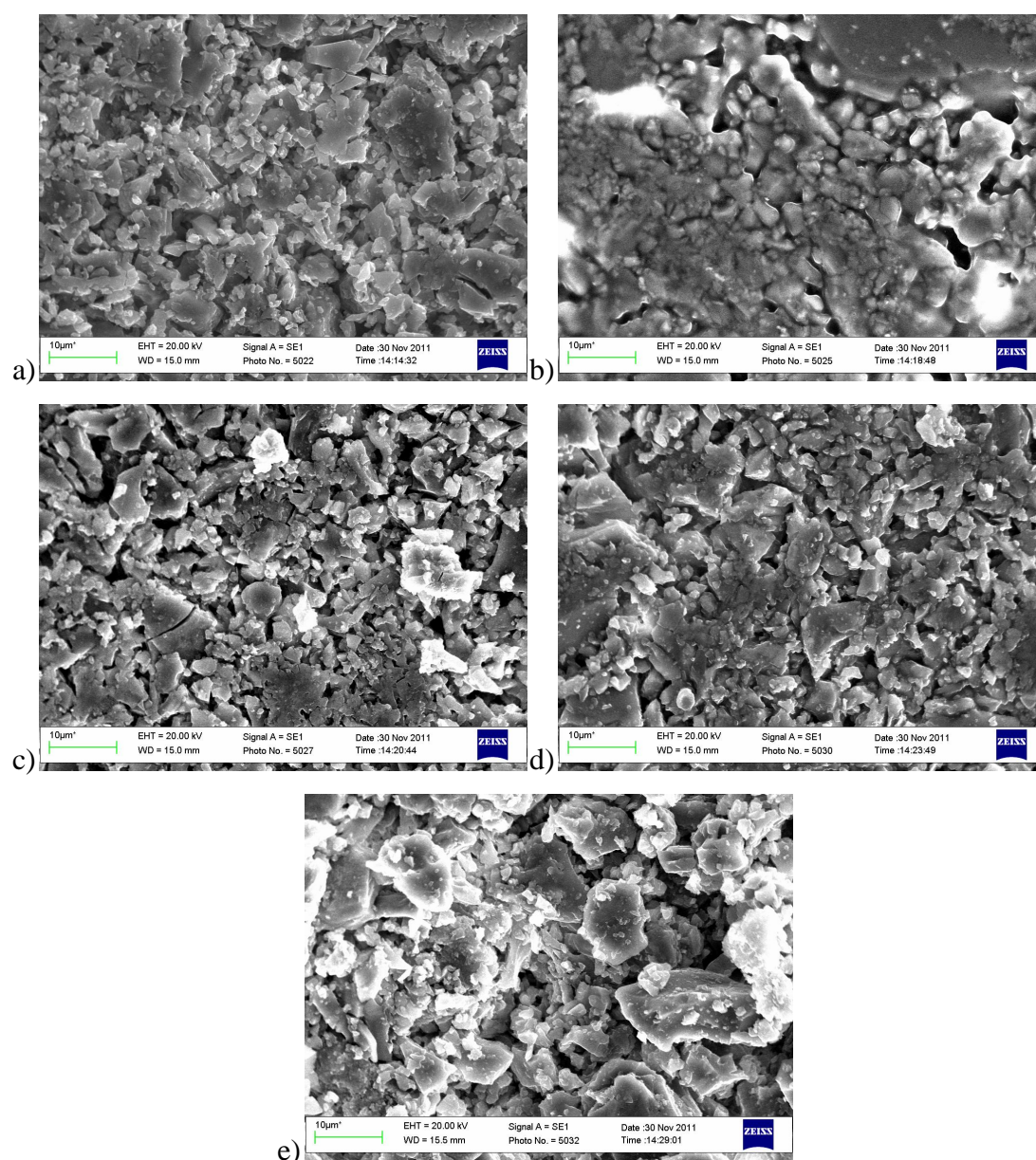


40 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos I bandinio (a) ir II bandinio (b) SEM nuotraukos

Iš 40 pav. matyti, kad pavyzdžių paviršiaus morfologija yra labai skirtinga. Akivaizdu, kad I bandinio dalelės (3-5 µm) yra daug stambesnės nei II (~1 µm). Taip pat, II bandinio dalelės daug geriau sukibusios tarpusavyje, nors abiejų mėginių homogenizavimas ir tablečių suspaudimo sąlygos buvo identiškos. Toks skirtumas galėjo atsirasti dėl žemesnės II bandinio degimo temperatūros, kuri ir galėjo nulemti tai, kad II bandinys susitrynė smulkiau.

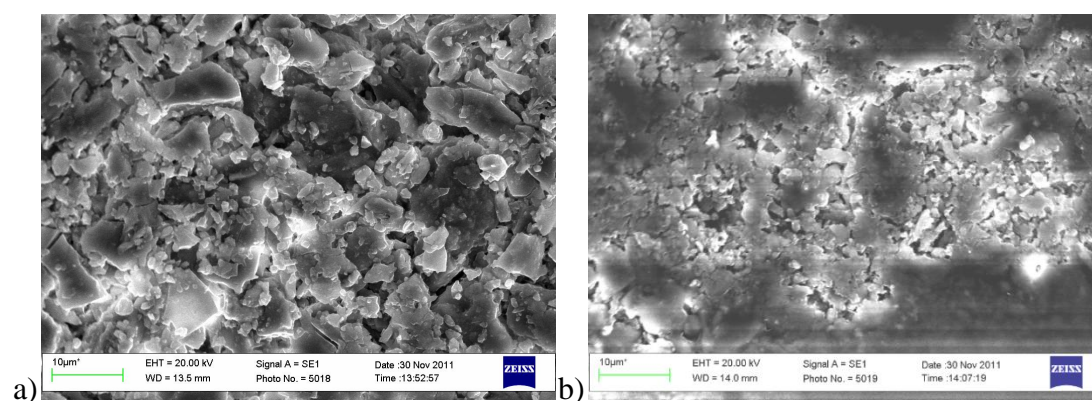
Prieš atliekant keramikos konservavimą Paraloid B-82 tirpalu, iš šios konservavimo medžiagos buvo pagaminti 5% tirpalai su skirtingais tirpikliais bei jų santykiais. Tinkamiausias tirpalas buvo parinktas įvertinus konservuotų mėginių paviršių. I bandinio, konservuoto šiais tirpalais paviršiaus morfologinės SEM nuotraukos pateiktos 41 paveiksle. Iš pateiktų SEM

nuotraukų akivaizdžiai matyti, kad tolygiausiai ir geriausiai pasidengęs senovinės keramikos paviršius gautas naudojant tirpalą, kuriame acetono ir etanolio santykis yra 1:3. Šiuo tirpalu konservuotos keramikos dalelės labiausiai apgaubtos polimerine danga. Taip pat, iš visų naudotų tirpiklių, šie tirpikliai mažiausiai kenksmingi. Šis tirpalas ir buvo pasirinktas tolimesniam keramikos tablečių konservavimui.



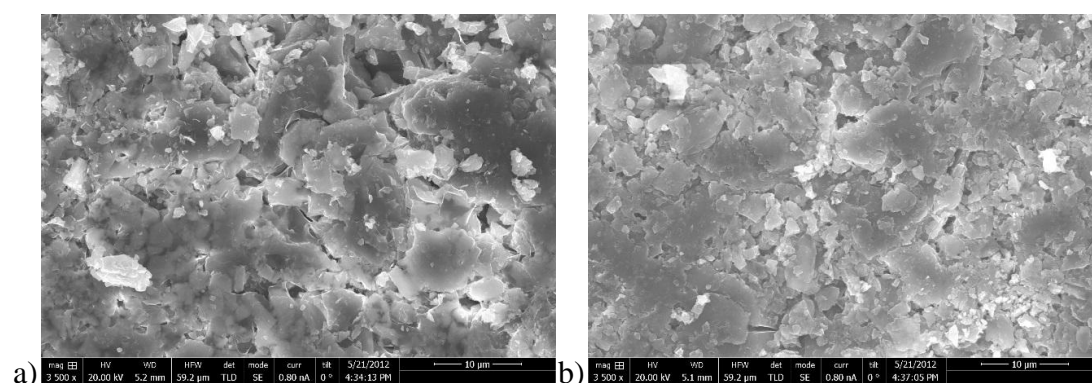
41 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos I bandinio, konservuoto skirtingais Paraloid B-82 tirpalais: a) acetonas:toluenas 1:3; b) acetonas:etanolis 1:3; c) toluenas:etanolis 3:1; d) toluenas:etanolis 1:3; e) toluenas, SEM nuotraukos

Šv. Pilypo vienuolyno I ir II bandinių, konservuotų 5% Plexisol P550-40 tirpalu paviršiaus nuotraukos pateiktos 42 paveiksle. Akivaizdu, kad I bandinio keramikos dalelių paviršius yra padengtas polimerine danga. Galima teigti, kad danga yra pasiskirsčiusi tolygiai po visą keramikos paviršių. II bandinio keramikos dalelių paviršius taip pat yra padengtas polimerine danga, tačiau ne taip tolygiai, kaip I bandinio. Nors atskirose paviršiaus vietose susidarė storesni polimerinės dangos plotai, tačiau vizualiai keramikos paviršius nepasikeitė.



42 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos 5% Plexisol P550-40 tirpalu, I bandinio (a) ir II bandinio (b) SEM nuotraukos

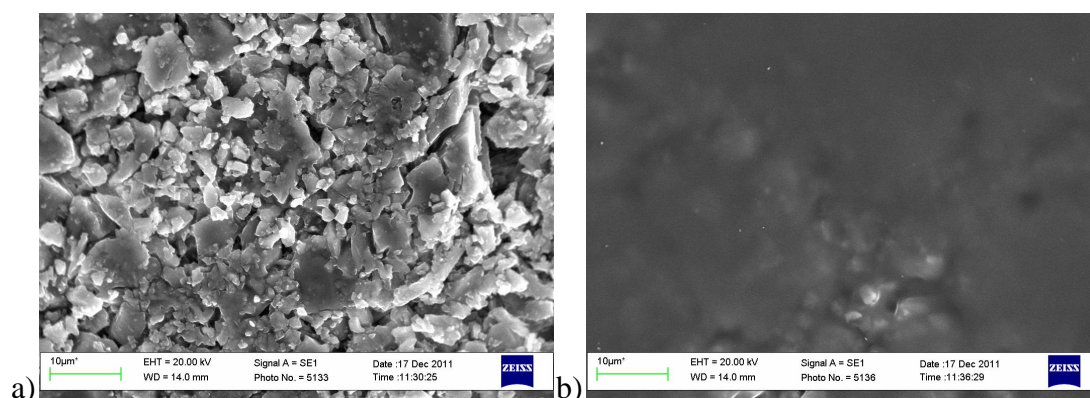
Senovinė statybinė keramika taip pat buvo konservuota 5% Silres BS - 16 tirpalu. Šiuo tirpalu konservuotos keramikos I ir II bandinio SEM nuotraukos pateiktos 43 paveiksle.



43 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos 5% Silres BS - 16 tirpalu, I bandinio (a) ir II bandinio (b) SEM nuotraukos

Matome, kad Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos 5% Silres BS - 16 tirpalu, dalelių paviršius pasidengė konservavimo medžiagos danga. I bandinio dalelės yra labiau sukibusios negu nekonservuotos keramikos, pateiktos 40 pav. (a). II bandinio paviršius yra vientisesnis ir tolygenis lyginant su nekonservuotu II bandiniu, pateiktu 40 pav. (b).

Plectol B 500 emulsija buvo skiedžiama iki 3%, nes 5% tirpalas, atliekant keramikos įsotinimą, buvo akivaizdžiai per klampus. Šiuo tirpalu konservuotų I ir II bandinių paviršius morfologinės nuotraukos pateiktos 44 paveiksle.

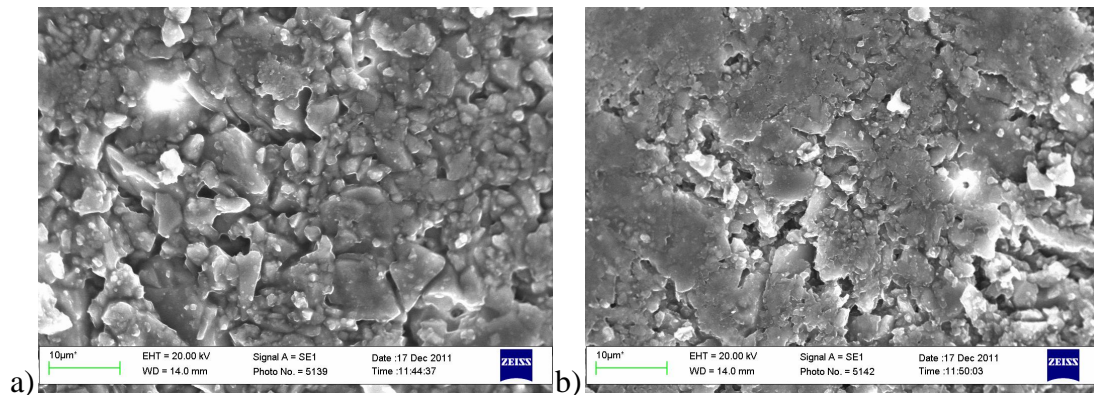


44 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos 3% Plectol B 500 tirpalu, I bandinio (a) ir II bandinio (b) SEM nuotraukos

Matyti, kad I bandinio paviršius nežymiai padengtas konservavimo medžiaga, tuo tarpu II bandinio paviršiaus nuotraukoje matyti, kad susidarė vientisa, tačiau nestora polimerinė danga, nes galima įžiūrėti keramikos paviršiaus nelygumus. Galima būtų teigti, kad tokį I bandinio paviršiaus morfologinį vaizdą nulėmė nedidelė konservavimo tirpalo koncentracija, tačiau II bandinio paviršiuje susidariusi polimero plėvelė įrodo, kad II bandinys susispaudė tankiau ir didelė dalis polimero nesusigėrė, o liko paviršiuje.

5% Paraloid B-82 tirpalu konservuotų I ir II bandinio keramikos tablečių paviršiaus nuotraukos pateiktos 45 paveiksle. Iš pateiktų SEM nuotraukų galima teigti, kad keramikai konservuoti pasirinktas 5% Paraloid B-82 tirpalas

buvo tinkamas tiek I, tiek II bandiniui, kadangi aiškiai matyti, jog abiejų bandinių keramikos dalelių paviršius pasidengęs polimerine danga.



45 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos 5% Paraloid B-82 tirpalu, I bandinio (a) ir II bandinio (b) SEM nuotraukos

Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos elementinė sudėtis buvo nustatyta EDX analizės metodu. 7 lentelėje pateikti nekonservuotos ir konservuotos senovinės keramikos EDX analizės rezultatai.

7 lentelė. Šv. Pilypo vienuolyno keramikos EDX analizės rezultatai

Bandinys ir konservavimo medžiaga	Elementai ir jų kiekis (masės %)										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe
I band.; Plexisol P550-40	17,4	43,3	0,5	0,9	9,4	20,1	0,1	2,7	0,6	0,5	4,5
II band.; Plexisol P550-40	29,1	37,8	0,4	0,8	7,2	16,2	0,4	2,6	1,2	0,4	3,9
I band.; Silres BS 16	17,2	46,9	0,6	0,7	7,7	18,5	0,1	2,9	0,8	0,4	4,2
II band.; Silres BS 16	16,7	46,3	0,5	0,8	7,6	17,5	0,3	3,5	1,8	0,4	4,5
I band.; Paraloid B-82	33,2	36,9	0,4	0,6	6,8	14,6	0,4	2,1	0,6	0,4	3,9
II band.;Paraloid B-82	65,4	21,3	0,1	0,3	2,9	6,3	0,1	1,1	0,7	0,1	1,6
I band.; Plextol B 500	36,9	35,8	0,2	0,5	6,4	13,7	0,1	1,9	0,4	0,4	3,4
II band.; Plextol B 500	33,9	36,1	0,3	0,7	6,6	14,6	0,3	2,3	1,1	0,3	3,7
I band.; nekonservuotas	14,7	43,9	0,4	0,9	9,6	20,9	0,2	3,0	0,8	0,4	5,0
II band.; nekonservuotas	20,2	40,2	0,6	0,9	8,7	19,1	0,5	2,9	1,6	0,4	5,0

Kaip matome iš 7 lentelėje pateiktų rezultatų, atitinkamų konservuotų ir nekonservuotų mėginių sudėtis yra skirtinga. Didesni anglies kiekiai aptinkami konservuotuose mėginiuose dėl naudotų polimerinių konservavimo medžiagų, kurios savo sudėtyje turi žymius šio elemento kiekius. Gauti rezultatai patvirtina, kad konservavimo metu keramika įsisotino polimerais.

3.2.3 Konservuotos ir nekonservuotos senovinės statybinės keramikos termogravimetrinė analizė

Šioje darbo dalyje buvo atlikta konservuotų ir nekonservuotų I ir II bandinių termogravimetrinė analizė (TG). Termogravimetrinei analizei buvo imama apie 30 mg konservuotos ir nekonservuotos keramikos. Iš gautų kreivių buvo apskaičiuotas masės sumažėjimas skirtinguose temperatūrų intervaluose. TG rezultatai yra pateikti 8 lentelėje.

8 lentelė. Šv. Pilypo vienuolyno keramikos TG analizės rezultatai

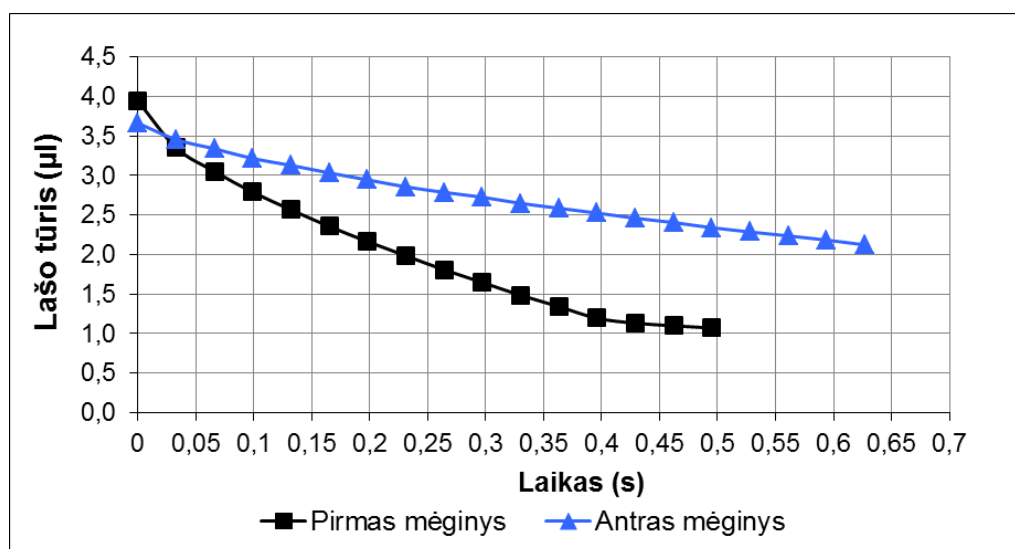
Bandinys ir konservavimo medžiaga	Masės sumažėjimas, %			
	30-150 °C	150-500 °C	500-800 °C	30-995 °C
I band.; Plexisol P550-40	0,02	2,37	0,40	2,72
II band.; Plexisol P550-40	0,54	3,13	1,16	5,04
I band.; Silres BS 16	0,02	1,34	0,60	1,93
II band.; Silres BS 16	0,52	2,05	1,14	3,88
I band.; Paraloid B-82	0,14	1,70	0,44	1,65
II band.; Paraloid B-82	0,56	2,16	1,22	4,21
I band.; Plextol B 500	0,04	2,16	0,38	2,52
II band.; Plextol B 500	0,39	2,30	1,20	4,00
I band.; nekonservuotas	0,02	1,40	0,44	1,82
II band.; nekonservuotas	0,42	1,69	1,15	3,49

TG analizės metu nustatytas masės sumažėjimas, keliant temperatūrą susijęs su pavyzdžių dehidracija, organinių junginių pirolize, karbonatų skilimu. 30-150 °C temperatūrų intervale išgaruoja higroskopinis vanduo [98, 99]. Iš 8 lentelėje pateiktų duomenų matome, kad 150-500 °C temperatūrų intervale konservuotų mėginių masės netektis yra didesnė nei nekonservuotų. Tai įrodo, kad keramika tikrai yra įsotinta konservantu, nes šis temperatūrinis

intervalas ir yra būdingas organinių junginių terminiam skilimui. Aukštesnėse temperatūrose (500-800 °C) pagrindinis vykstantis procesas yra karbonatų skilimas [45, 95, 96]. Lyginant konservuotų ir nekonservuotų mėginių I ir II mėginius, visais atvejais gauti rezultatai parodo, kad II bandinyje masės netektys yra didesnės. Šie rezultatai patvirtina karbonatų buvimą II bandinyje.

3.2.4 Konservuotos ir nekonservuotos senovinės statybinės keramikos kontaktinio kampo matavimai

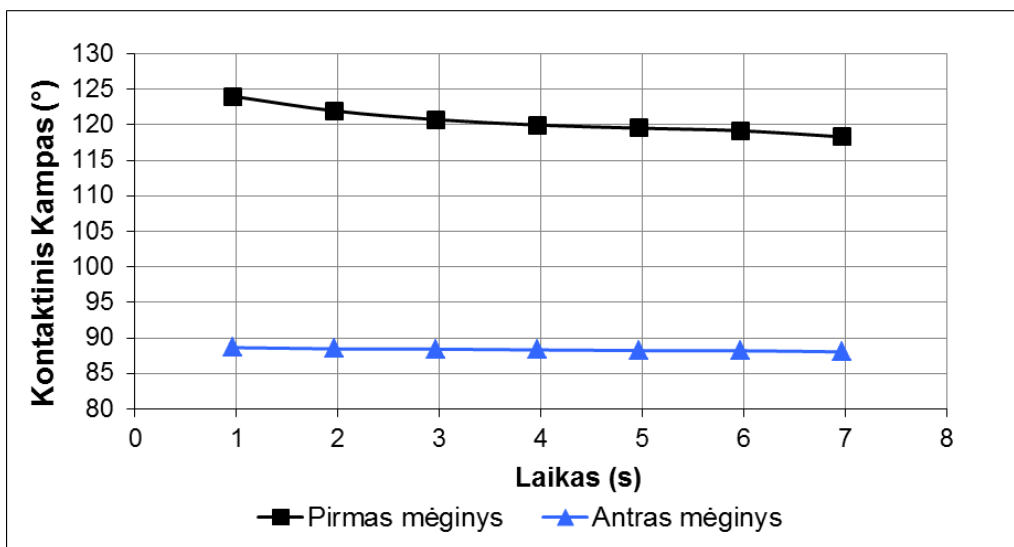
Šiame disertaciniame darbe senovinei statybinei keramikai naudotų konservavimo medžiagų tinkamumas taip pat buvo įvertintas atlikus kontaktinio kampo matavimus. Buvo pastebėta, kad kai kurių keramikos mėginių paviršius nepasižymėjo hidrofobinėmis savybėmis, todėl tokių mėginių kontaktinis kampas nebuvo matuojamas. Nekonservuotai keramikai ir konservuotiems keramikos bandiniams, kurie nepasižymėjo hidrofobinėmis savybėmis, buvo matuojama sugertis – lašo tūrio kitimas laike. Gautos kontaktinio kampo ar vandens lašo tūrio kitimo priklausomybės nuo laiko pateiktos 46-50 paveiksluose.



46 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, nekonservuoto I bandinio (n=3) ir II bandinio (n=3) vandens lašo tūrio sugerties priklausomybė nuo laiko

46 pav. pateiktos priklausomybės įrodo, kad nekonservuota keramika nepasižymi hidrofobinėmis savybėmis. Ant I bandinio užlašinto lašo tūris nuo 4 μl per 0,5 s sumažėjo iki 1 μl , o II bandinio nuo 4 μl per 0,6 s sumažėjo iki 2 μl . Tai rodo, kad II bandinio tabletės susispaudė tankiau.

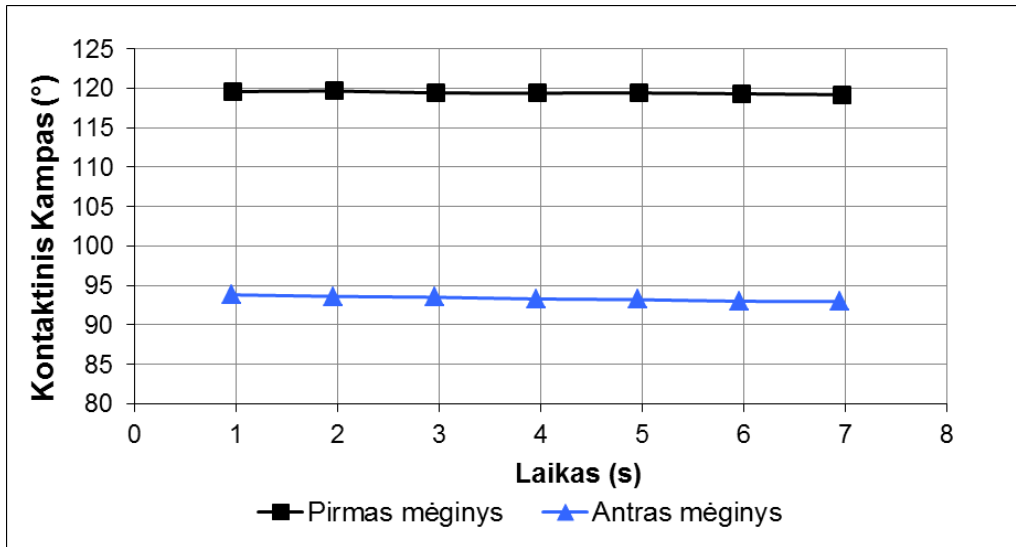
Iš 47 pav. pateiktų priklausomybių matome, kad tiek I, tiek II bandinio paviršius pasižymėjo hidrofobinėmis savybėmis. I bandinio kontaktinis kampas per 7 s pakito nuo maždaug 125 laipsnių iki 120 laipsnių. Tokios kontaktinio kampo reikšmės patvirtina gerą paviršiaus hidrofobiškumą, kadangi turint hidrofobinį paviršių, lašas sudaro su paviršiumi kampą, didesnį nei 90 laipsnių [100, 101]. II bandinio kontaktinis kampas per 7 s beveik nekito ir jo reikšmė buvo artima 90 laipsnių. Iš gautų priklausomybių galime teigti, kad gauti rezultatai liudija konservavimo medžiagos tinkamumą keramikos apsaugai nuo drėgmės.



47 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos 5% Plexisol P550-40 tirpalu, I bandinio (n=3) ir II bandinio (n=3) kontaktinio kampo priklausomybė nuo laiko

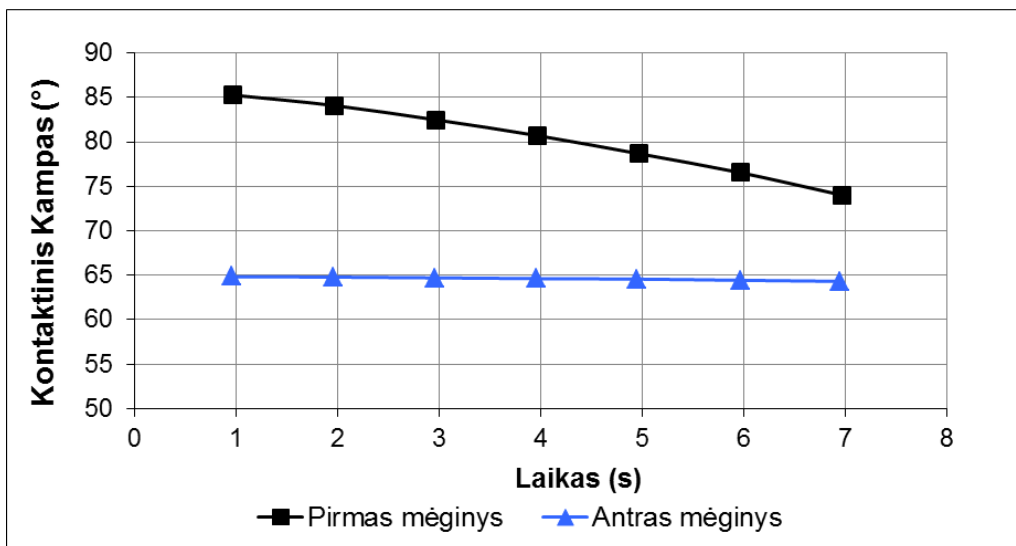
48 pav. pateiktos priklausomybės rodo, kad kontaktinio kampo pokyčio per 7 s beveik nebuvo. Nustatytas I bandinio kontaktinis kampas lygus apie 120 laipsnių, o II bandinio - apie 92 laipsniai. Abiejų bandinių kontaktinio kampo matavimo rezultatai akivaizdžiai įrodo, kad keramikos paviršius,

padengtas polimerine 5% Silres BS 16 danga, pasižymi hidrofobinėmis savybėmis.



48 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos 5% Silres BS 16 tirpalu, I bandinio (n=3) ir II bandinio (n=3) kontaktinio kampo priklausomybė nuo laiko

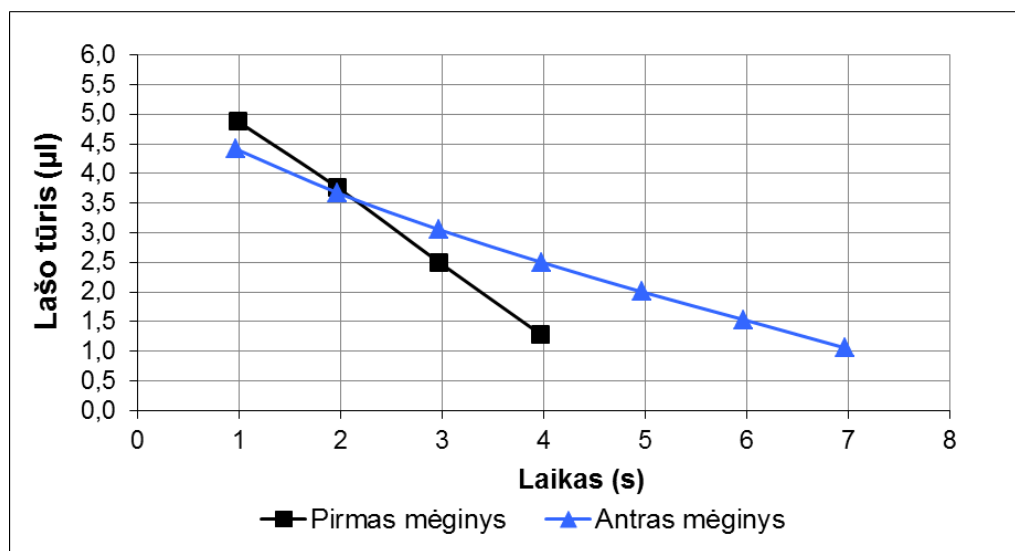
Iš 49 pav. pateiktų duomenų matome, kad I bandinio kontaktinis kampas praėjus 1 s po užlašinto lašo buvo 85 laipsniai, tačiau po 7 s kontaktinis kampas sumažėjo iki 74 laipsnių. II bandinio kontaktinis kampas tiek po 1 s, tiek po 7 s išliko beveik nepakitęs ir lygus 64 laipsniams.



49 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos Plextol B 500 3% tirpalu, I bandinio (n=3) ir II bandinio (n=3) kontaktinio kampo priklausomybė nuo laiko

Eksperimentiškai nustatytos nedidelės paviršiaus kontaktinio kampo vertės parodo, kad senovinės statybinės keramikos, konservuotos 3% Plextol B 500 tirpalu paviršius nepasižymi geromis hidrofobinėmis savybėmis. Remiantis šio tyrimo rezultatais, galima teigti, kad šis polimeras nėra tinkamiausias keramikos apsaugai nuo drėgmės.

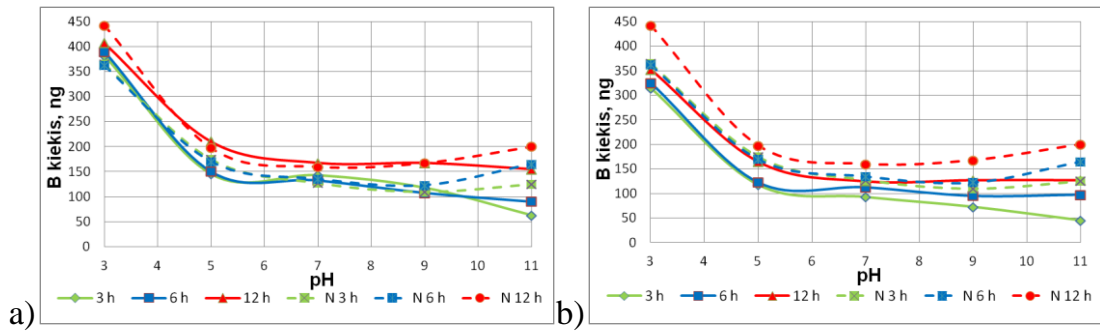
50 pav. pateikti keramikos, konservuotos 5% Paraloid B-82 tirpalu, vandens sugerties matavimo rezultatai. Gauti duomenys rodo, kad ant I mėginio paviršiaus užlašinto vandens tūris nuo 5 μl sumažėjo iki 1 μl vos per 4 s. Tačiau II bandinio sugertis buvo lėtesnė, ir lašo tūris nuo maždaug 4 μl per 7 s sumažėjo iki 1 μl . Šie rezultatai patvirtina, kad II mėginio sugertis yra gerokai mažesnė. Tačiau yra akivaizdu, kad šiuo tirpalu konservuotos keramikos paviršius nepasižymi hidrofobinėmis savybėmis. Vadinasi, konservantas Paraloid B-82 yra nerekomenduotinas keramikos konservavimo praktikai, apsaugant nuo drėgmės.



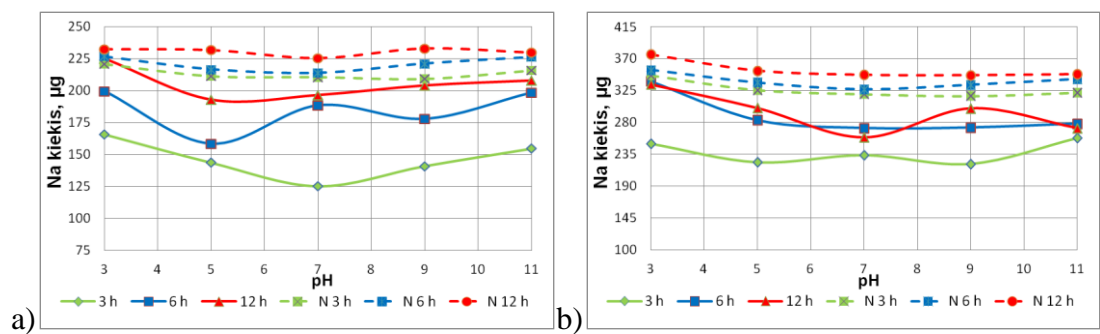
50 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos, konservuotos 5 % Paraloid B-82 tirpalu, I bandinio (n=3) ir II bandinio (n=3) vandens lašo tūrio sugerties priklausomybė nuo laiko

3.2.5 Katijonų migracijos tyrimas iš konservuotos ir nekonservuotos senovinės statybinės keramikos

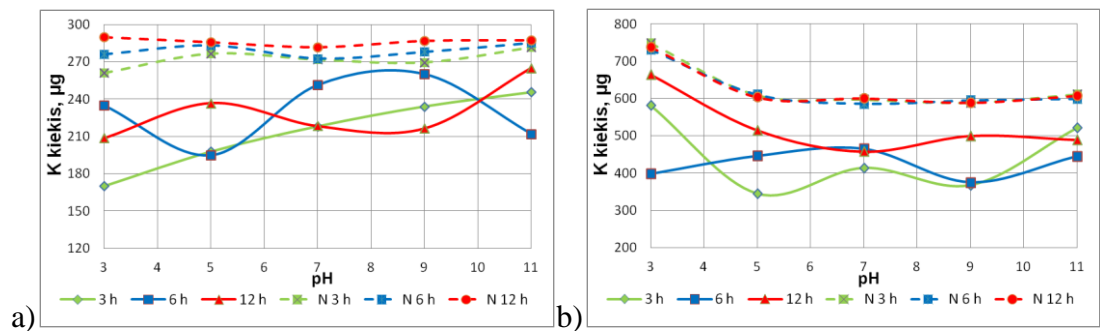
Buvo tiriama katijonų migracijos iš Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos (pavyzdžių I ir II), konservuotos minėtais polimeriniais reagentais, priklausomybė nuo tirpalo pH vertės ir nuo ekspozicijos trukmės tirpale. Palyginimui buvo atlikti tyrimai su padengtos ir nepadengtos keramikos pavyzdžiais. Migracija iš keramikos į vandeninį tirpalą buvo pastebėta šiems elementams: B, Na, K, Ca, Mg, Al, Sr, Mn, Cu, Zn, Fe, Ba. Boro migracijos iš nekonservuoto keramikos I mėginio ir konservuoto su Paraloid B-82 ir Plextol B-500 priklausomybė nuo pH pavaizduota 51 paveiksle. Efektyvias apsaugines polimerų savybes sunku įžvelgti visame pH intervale, gal tik šarminėje terpėje labiau išryškėja apsauga nuo boro jonų išplovimo. Analogiški rezultatai buvo gauti, keramiką padengus ir su kitais polimerais. Natrio jonų migraciją visame pH intervale sėkmingiausiai apsaugo polimeras Silres BS - 16 (52 pav.). Visos kitos polimerinės dangos apsaugo nuo Na išplovimo, tačiau gauti rezultatai sunkiai interpretuojami, nes yra išsibarstę ir nėra tendencingų priklausomybių. Labai nevienareikšmiai rezultatai gauti tiriant kalio migraciją. Pavyzdžiui polimeras Paraloid B-82 visiškai neapsaugo kalio išsiskyrimo iš I bandinio, tačiau kažkiek apsaugo iš II bandinio. Panašus stebėtas ir polimero Plextol B 500 apsauginis poveikis. O polimeras Plexisol P550-40 apsaugo kalio išsiskyrimą iš abiejų bandinių (53 pav.). Tačiau kaip ir Na, taip ir K jonų migracijos sustabdymas visame pH intervale nėra tolygus, jeigu lyginsime rezultatus gautus esant skirtingiems ekspozicijų laikams. Greičiausiai, to priežastis – netolygios apsauginės konservavimo dangos savybės, nuo kurių priklauso šių šarminių metalų jonų išplovimas. Deja, Silres BS - 16 dangos efektyvumo, stabdant kalio jonų migraciją iš keramikos į tirpalą, įvertinti nepavyko, nes kalis esantis konservavimo medžiagoje labai smarkiai iškreipė rezultatus. Iš keramikos, konservuotos Silres BS-16 danga, išsiskyrė kelis kartus didesnis kiekis kalio nei iš nekonservuotos.



51 pav. Boro migracijos rezultatai iš Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos I bandinio, konservuoto a) 5 % Paraloid B-82 tirpalu, b) 5 % Plexisol P550 - 40 tirpalu. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

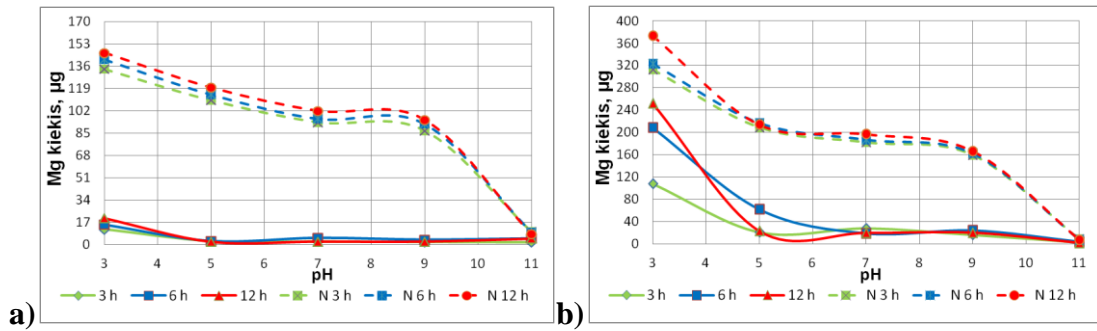


52 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos 5 % Silres BS-16 tirpalu, natrio migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.

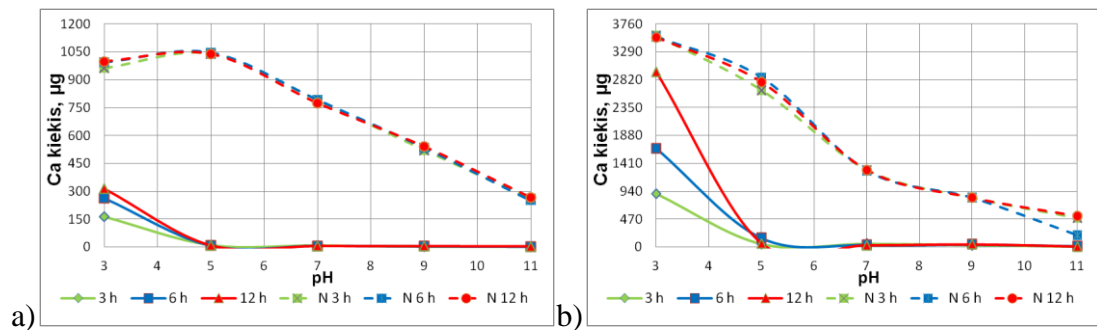


53 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos 5 % Plexisol P550-40 tirpalu, kalio migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.

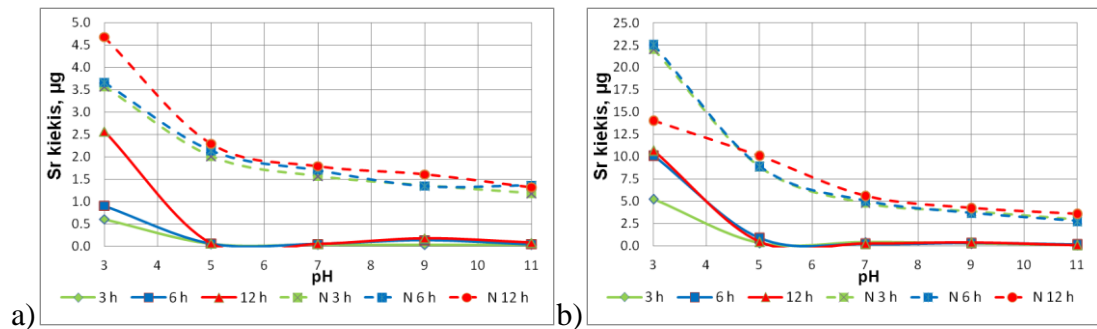
Tačiau, Silres BS-16 danga labai efektyviai sustabdo magnio jonų migraciją iš keramikos, ypač rūgščioje ir neutralioje terpėse (54 pav.). Ta pati tendencija galioja ir kalcio, stroncio bei bario jonų migracijos iš keramikos prevencijai - Silres BS-16 danga yra pati geriausia (55-57 pav.).



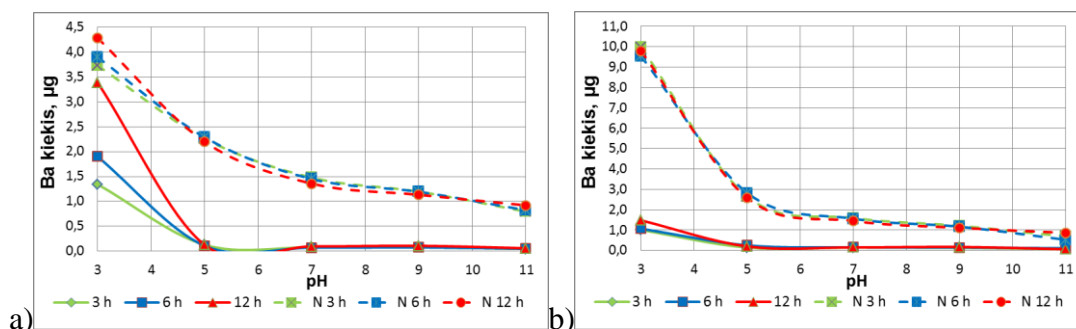
54 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos 5 % Silres BS - 16 tirpalu, **magnio** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.



55 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos 5 % Silres BS - 16 tirpalu, **kalcio** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.

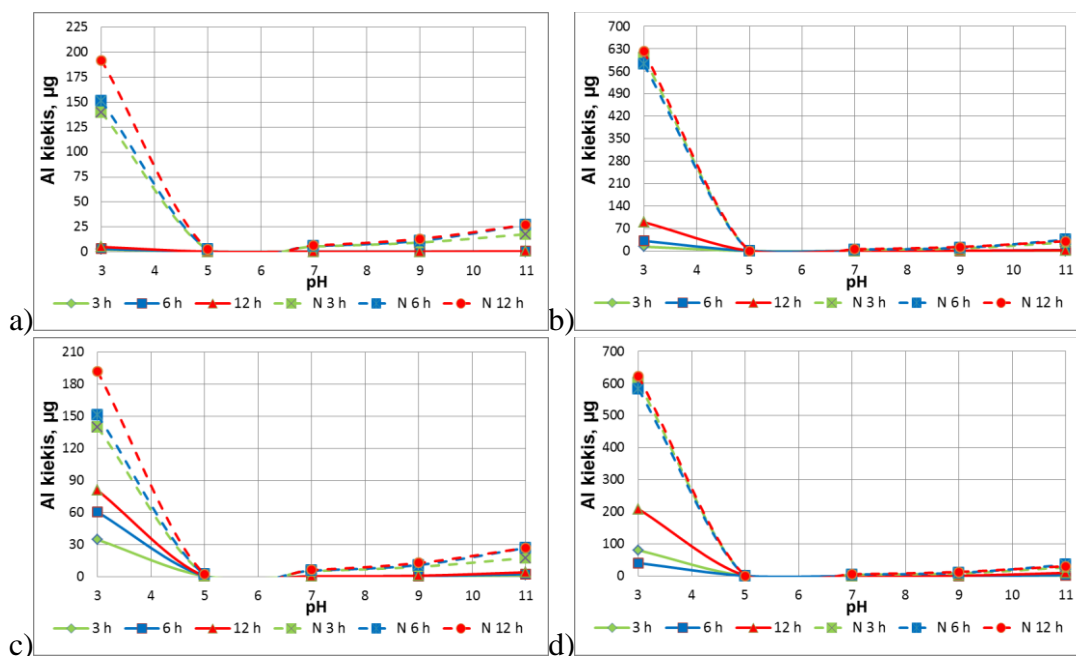


56 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos 5 % Silres BS - 16 tirpalu, **stroncio** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.



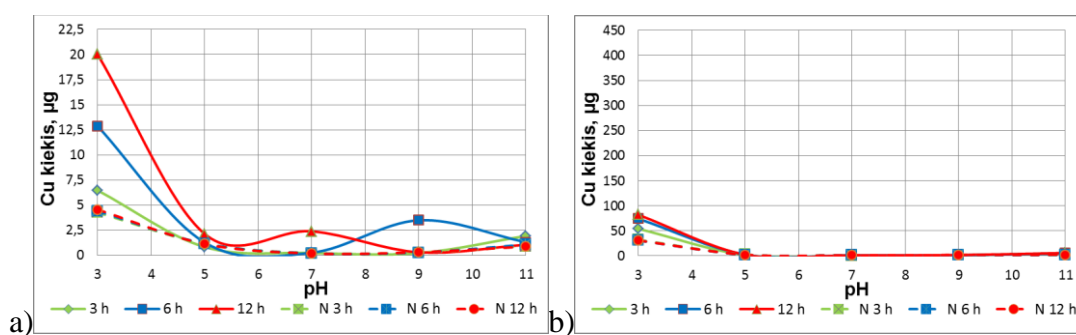
57 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos 5 % Silres BS - 16 tirpalu, **bario** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.

Įdomu pažymėti, kad aliuminio jonų migracija efektyviausiai stabdoma rūgštinėje terpėje (pH=3) su Silres BS-16 danga. Likusios dangos efektyvios buvo tik su antru keramikos bandiniu (58 pav.). Kai tirpalo pH = 5 gautus rezultatus sunku vertinti, nes tiek iš nekonservuotos, tiek ir konservuotos keramikos į tirpalą išsiplovė labai maži kiekiai Al jonų (ties nustatymo riba). Tačiau likusiame pH intervale polimerinės dangos stabdo aliuminio pasišalinimą iš keramikos. Kuo labiau šarminė terpė tuo efektyviau sustabdoma. Toks aliuminio jonų migracijos kokybinis pobūdis yra beveik vienodas visiems tirtiems keramikos pavyzdžiams.

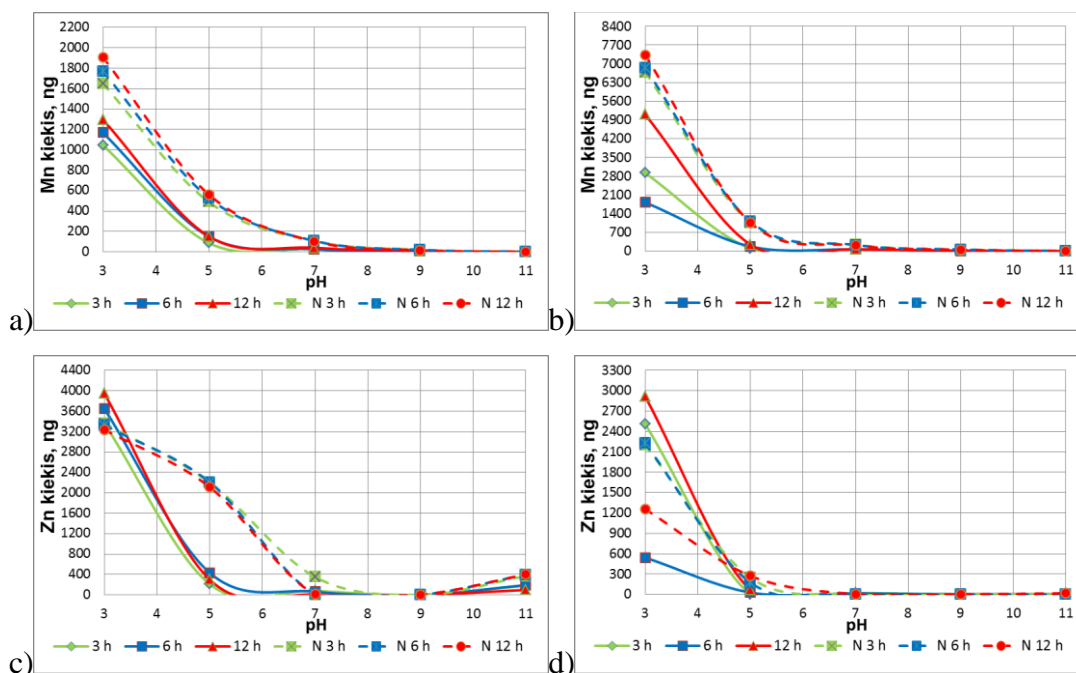


58 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Silres BS-16 5 % tirpalu a) I bandinys ir b) II bandinys ir keramikos konservuotos Plexisol P550-40 5 % tirpalu c) I bandinys ir d) II bandinys, aliuminio migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Nei viena polimerinė danga visiškai nesustabdo vario jonų migracijos iš keramikos pavyzdžių. 59 pav. pateikti pasirinktiniai vario jonų migracijos tyrimo rezultatai su Paraloid B-82 danga. Mn jonų migracija tiek iš konservuotos, tiek iš nekonservuotos keramikos nevyko šarminėje terpėje, o Zn jonų, dar ir neutralioje. Tačiau rūgštinėje terpėje, Mn ir Zn jonų išplovimą, efektyviausiai mažino Silres BS-16 danga. Tuo metu kitos dangos pristabdė mangano jonų migraciją rūgštinėje terpėje. Tačiau visiškai neefektyvios mažinant Zn jonų išplovimą stipriai rūgštinėje terpėje, išskyrus I keramikos bandinio kai pH=5 (60 pav.).

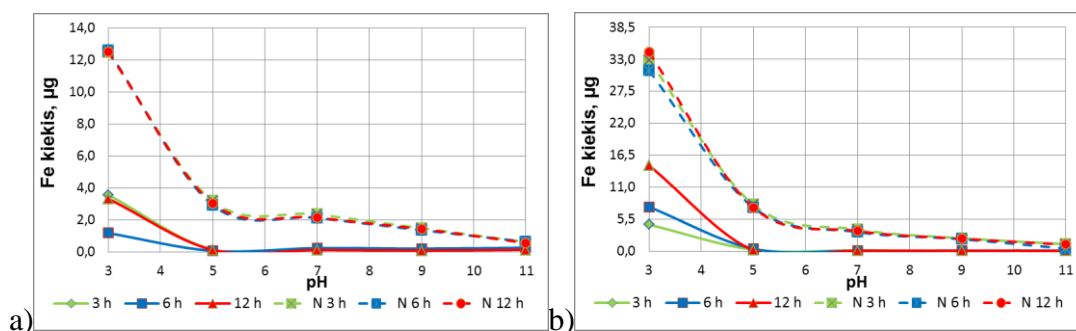


59 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Paraloid B-82 5 % tirpalu, **vario** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.

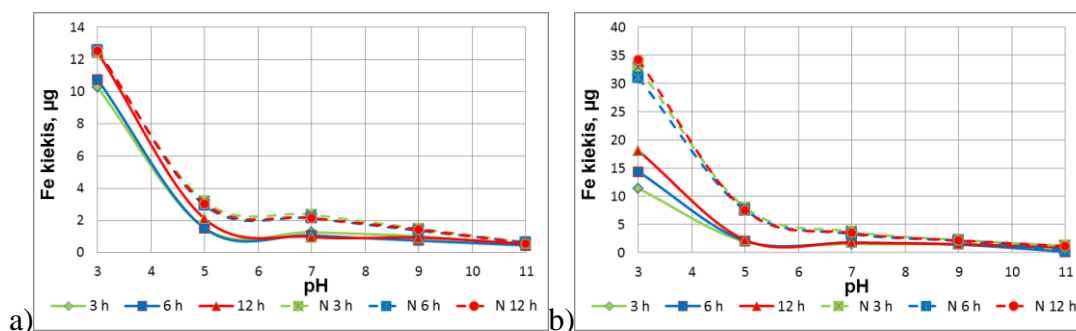


60 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Plexisol P550-40 5 % tirpalu, **mangano** migracijos rezultatai a) I bandinys ir b) II bandinys ir **cinko** migracijos rezultatai c) I bandinys ir d) II bandinys. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Neabejotinai geležies jonų migraciją geriausiai sustabdo Silres BS-16 danga visame pH intervale (61 pav.). Tačiau Plexisol P550-40 ir Plextol B 500 dangos, taip pat stabdo geležies jonų išplovimą į tirpalą visame pH intervale. Lyginant su šiomis dangomis, polimerinė Paraloid B-82 danga nedemonstruoja tokių apsauginių savybių, ypač su I-ju keramikos mėginiu. Tačiau iš II-ojo mėginio geležies migracija yra pristabdoma panašiai, kaip ir su kitomis dangomis (62 pav.). Aišku, tokių rezultatų paaiškinti beveik neįmanoma. Vienintelis skirtumas – II mėginyje geležies kiekis yra daug didesnis. Matomai, esant dideliems geležies kiekiams keramikoje, jų migracija gali būti šiek tiek pristabdyta ir polimero Paraloid B-82 danga.



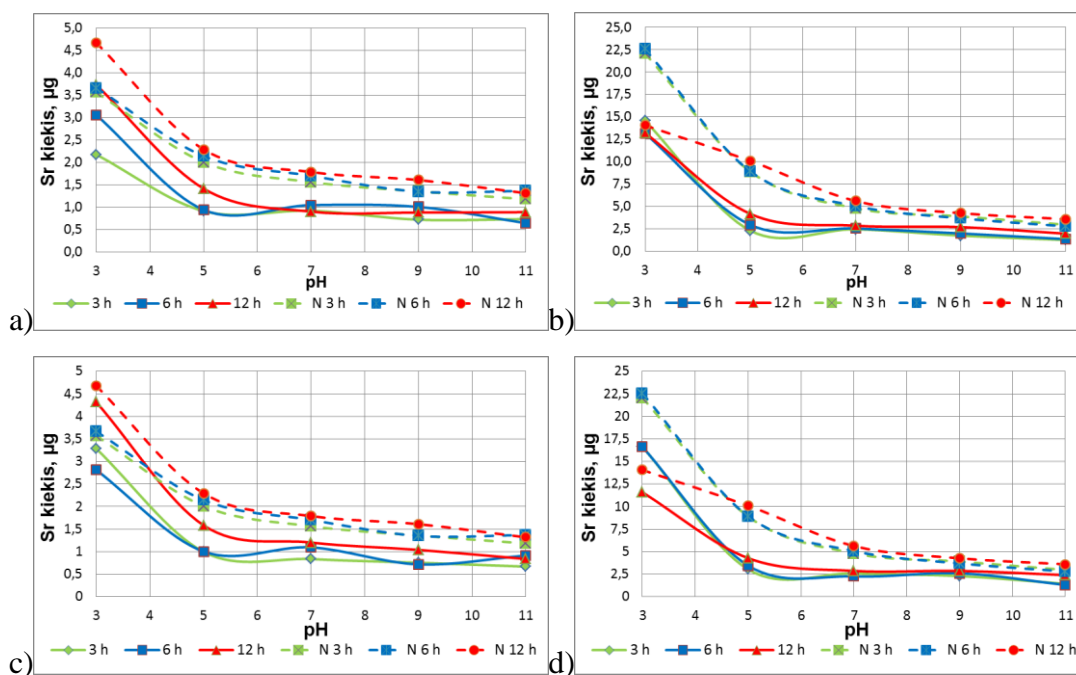
61 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos 5 % Silres BS - 16 tirpalu, **geležies** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.



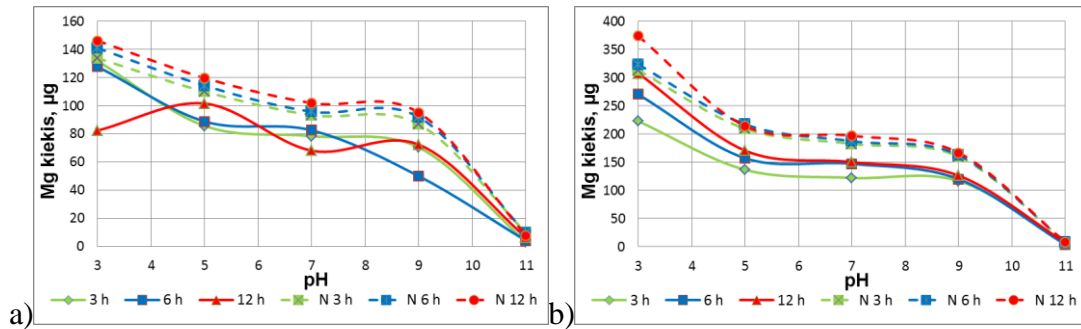
62 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Paraloid B-82 5 % tirpalu, **geležies** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.

Nevienareikšmiškai interpretuojami duomenys gauti tiriant magnio ir stroncio jonų migraciją iš keramikos, konservuotos polimerinėmis Plextol B 500, Paraloid B-82 ir Plexisol P550-40 dangomis. Šios dangos nepasižymėjo stipriomis apsauginėmis savybėmis stabdant Sr jonų migraciją. 63 paveiksle

pavaizduota stroncio migracijos iš nekonservuoto keramikos ir padengtos su Plexisol P550-40 ir Plextol B-500 priklausomybė nuo pH. Šios dangos pasižymėjo didesniu efektyvumu stabdant Mg jonų išplovimą. Migravusio magnio jono rezultatai gauti iš pirmo konservuoto keramikos mėginio yra labiau išsibarstę, nei gauti iš antrojo keramikos bandinio. Todėl yra sunku išžvelgti tendencijas, kurias stebimos analizuojant migracijos rezultatus, gautus iš antro keramikos mėginio – kad šios dangos efektyviausiai stabdo migraciją, kai $\text{pH} = 5, 7$ ir 9 . 64 paveiksle pavaizduota magnio migracijos iš nekonservuoto keramikos ir padengtos su Paraloid B-82 priklausomybė nuo pH.

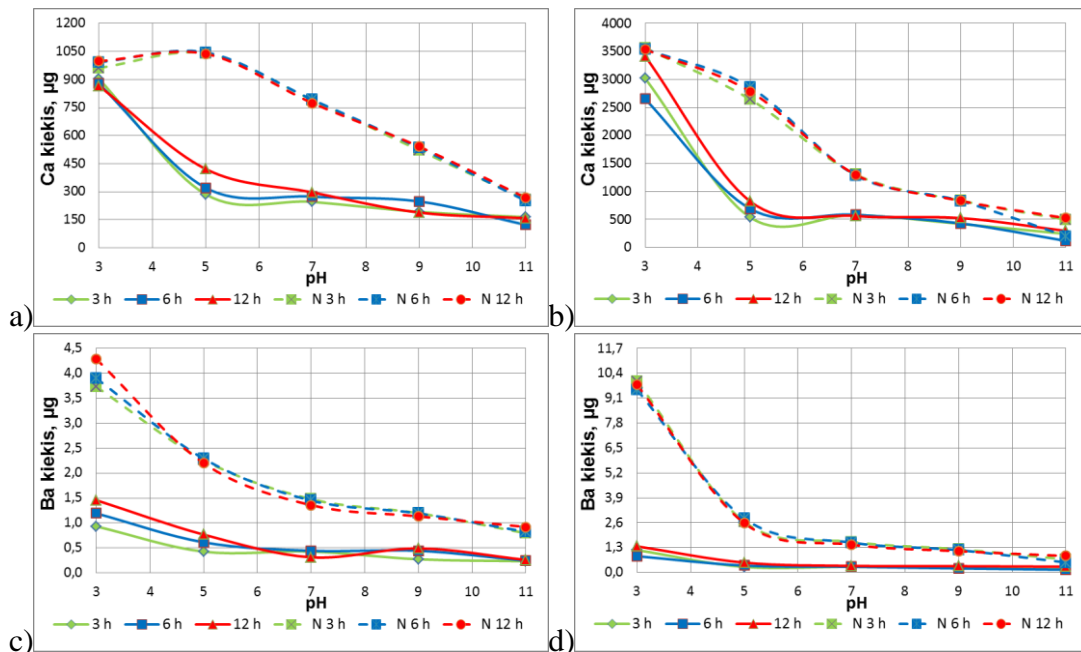


63 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Plexisol P550-40 5 % tirpalu a) I bandinys ir b) II bandinys ir keramikos konservuotos Plextol B-500 3% tirpalu c) I bandinys ir d) II bandinys, **stroncio** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.



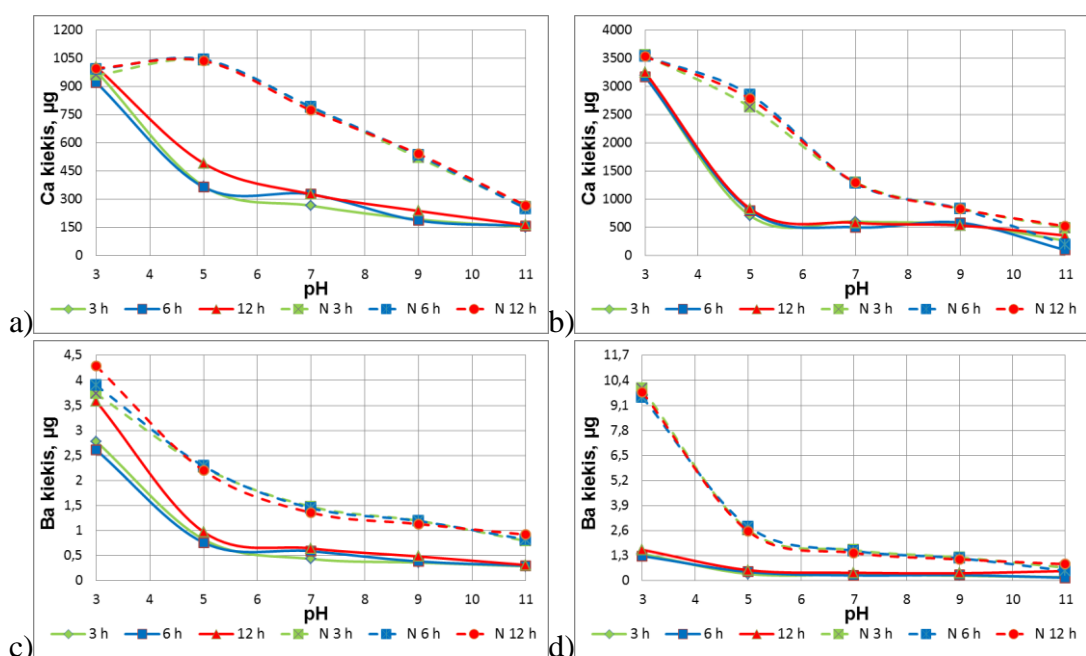
64 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Paraloid B-82 5 % tirpalu, **magnio** migracijos rezultatai. Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys. a) I bandinys ir b) II bandinys.

Kaip jau minėjau anksčiau, Ca ir Ba jonų migracijos stabdymui, visame pH intervale, geriausiai tinka Silres BS-16 danga. Likusios trys dangos taip pat efektyviai mažina kalcio ir bario jonų išplovimą, tačiau ne visame pH intervale. 65-67 paveiksluose pavaizduota šių jonų migracijos, iš nekonservuoto keramikos ir padengtos su Paraloid B-82, Plexisol P550-40 ir Plectol B-500 dangomis, priklausomybė nuo pH. Kaip matome iš priklausomybių, šios dangos efektyviai saugo nuo migracijos, kai pH = 5, 7, 9.

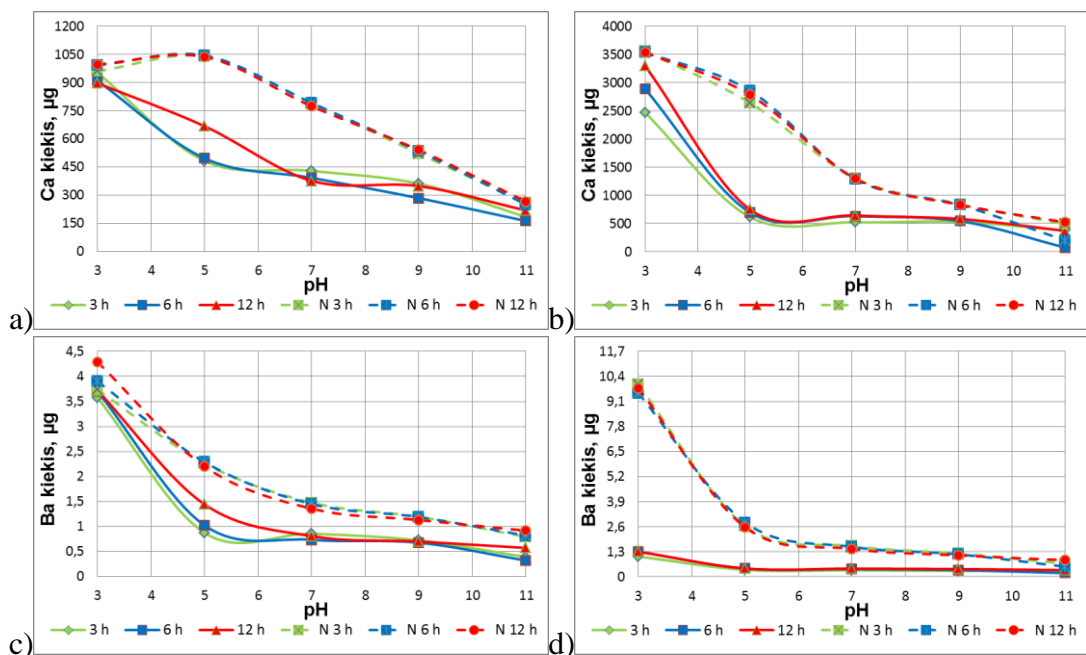


65 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Plexisol P550-40 5 % tirpalu, **kalcio** migracijos rezultatai a) I bandinys ir b) II bandinys ir **bario** migracijos rezultatai c) I bandinys ir d) II bandinys Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Tačiau visiškai netinka Ca jonų stabdymui rūgštinėje terpėje. Ir visiškai atvirkščiai yra su Ba jonais. Jo migracija iš antro mėginio geriausiai yra stabdoma rūgštinėje terpėje. Iš pirmo mėginio Ba jonai migruoja panašiai kaip ir iš antro, tik Plextol B-500 ir Paraloid B-82 dangos visiškai nesustabdo Ba jonų išplovimo kai pH=3 (66, 67 pav.). Iš pirmo keramikos mėginio, konservuoto šiais polimerais, Ba ir Ca jonų išplovimas yra stabdomas, kai pH = 11. O iš antrojo keramikos mėginio, kai tirpalo pH = 11, apsaugą nuo kalcio ir bario jonų išplovimo sunku įvertinti. Kadangi iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos išsiplovė panašūs kiekiai šių elementų.



66 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Plextol B-500 3% tirpalu, **kalcio** migracijos rezultatai a) I bandinys ir b) II bandinys ir **bario** migracijos rezultatai c) I bandinys ir d) II bandinys Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.



67 pav. Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikos konservuotos Paraloid B-82 5% tirpalu, **kalcio** migracijos rezultatai a) I bandinys ir b) II bandinys ir **bario** migracijos rezultatai c) I bandinys ir d) II bandinys Punktyrinė linija – nekonservuotas pavyzdys.

Apibendrinant jonų migracijos iš senovinės keramikos tyrimų rezultatus, galima teigti, kad nėra vieno universalus šios senovinės statybinės keramikos konservavimo reagento, kuris galėtų labai efektyviai apsaugoti keramiką nuo neigiamo aplinkos poveikio visame pH intervale (9 lentelė). Tačiau vienas efektyviausių konservantų yra Silres BS 16.

9 lentelė. Apibendrinti polimerinių dangų rezultatai, vertinant jų efektyvumą mažinant jonų migraciją.

Elementas	pH	I keramika				II keramika			
		Sires BS-16	Plextol B-500	Plexisol P550-40	Paraloid B-82	Sires BS-16	Plextol B-500	Plexisol P550-40	Paraloid B-82
B	3	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	5	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	9	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Na	3	↑	↑	↓	↓	↑	↑	↓	↑
	5	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
	7	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
	9	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
	11	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
Mg	3	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↓
	5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Al	3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
K	3	N	↓	↑	↓	N	↑	↑	↑
	5	N	↓	↑	↓	N	↑	↑	↑
	7	N	↓	↑	↓	N	↑	↑	↑
	9	N	↓	↑	↓	N	↑	↑	↑
	11	N	↓	↑	↓	N	↑	↑	↑
Ca	3	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓
	5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	11	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↑	↑
Mn	3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	11	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Fe	3	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
	5	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
	7	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
	9	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
	11	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↓
Cu	3	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	5	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	9	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	11	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Zn	3	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓
	5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	11	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr	3	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓
	5	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓
	7	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓
	9	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓
	11	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓
Ba	3	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑
	5	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	11	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Pb	3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	11	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

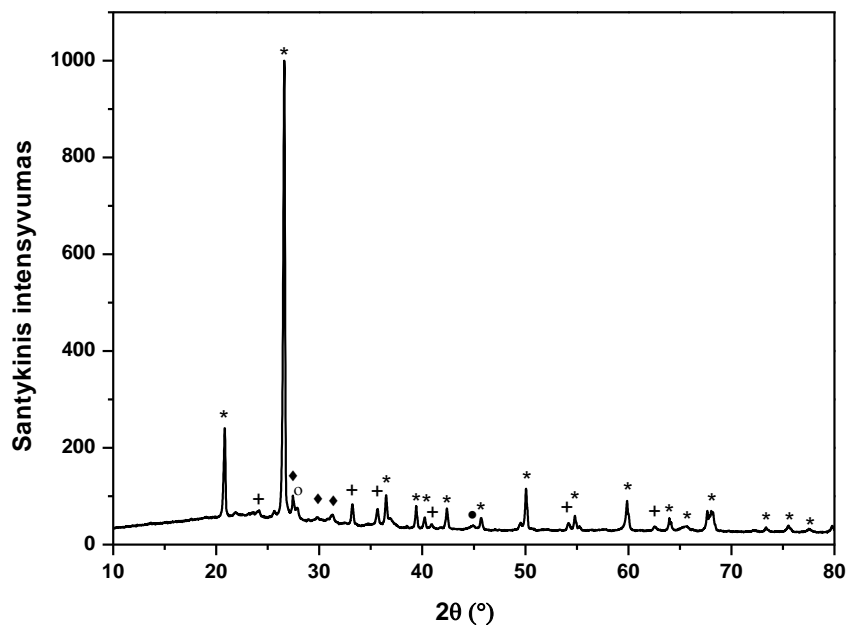
↑ Tinka ↓ Netinka N nevertinama n.a. nėra duomenų ↓ Abejotinas tinkamumas

3.3 Atkurtos istorinės lietuviškos XIV-XVI a. keramikos konservavimas ir tyrimas

Kaip jau buvo minėta, katijonų migracijos tyrimams, buvo panaudoti ir atkurtos istorinės lietuviškos statybinės keramikos mėginiai. Jie buvo ruošiami pagal XIV-XVI a. Lietuvos plytų gaminimo technologiją, naudojant molį iš Ukmergės rajono karjero [55].

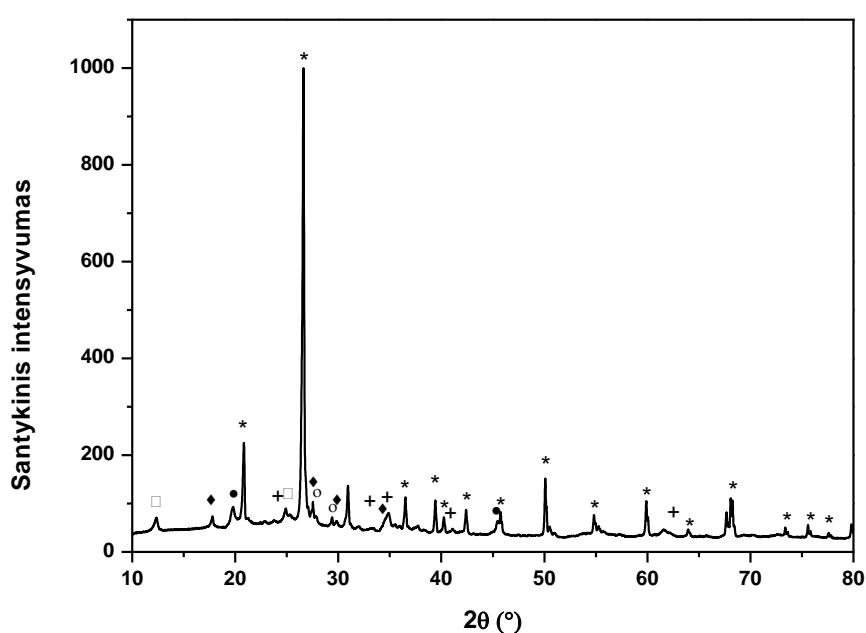
3.3.1 Konservuotos ir nekonservuotos keramikos apibūdinimas.

Praeitoje disertacijos dalyje buvo nustatyta, kad Šv. Pilypo vienuolyno senovinės statybinės keramikai vienas efektyviausių konservantų yra Silres BS - 16. Todėl ta pati medžiaga buvo pasirinkta ir atkurtos istorinės lietuviškos XIV-XVI a. keramikos konservavimui. Nekonservuoti ir konservuoti šios keramikos pavyzdžiai tirti Rentgeno spindulių difrakcijos metodu. Rezultatai pateikti 68-70 paveiksluose. Įmonėje „LDK plytinė“ pramoniniu būdu pagamintos plytos XRD difraktograma parodyta 68 pav.



68 pav. Įmonėje „LDK plytinė“ pramoniniu būdu pagamintos plytos XRD difraktograma: * - SiO_2 [046-1045]; + - Fe_2O_3 [033-0664]; o - $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ [025-0177]; ◆ - $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ [041-1481]; ● - $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [007-0042].

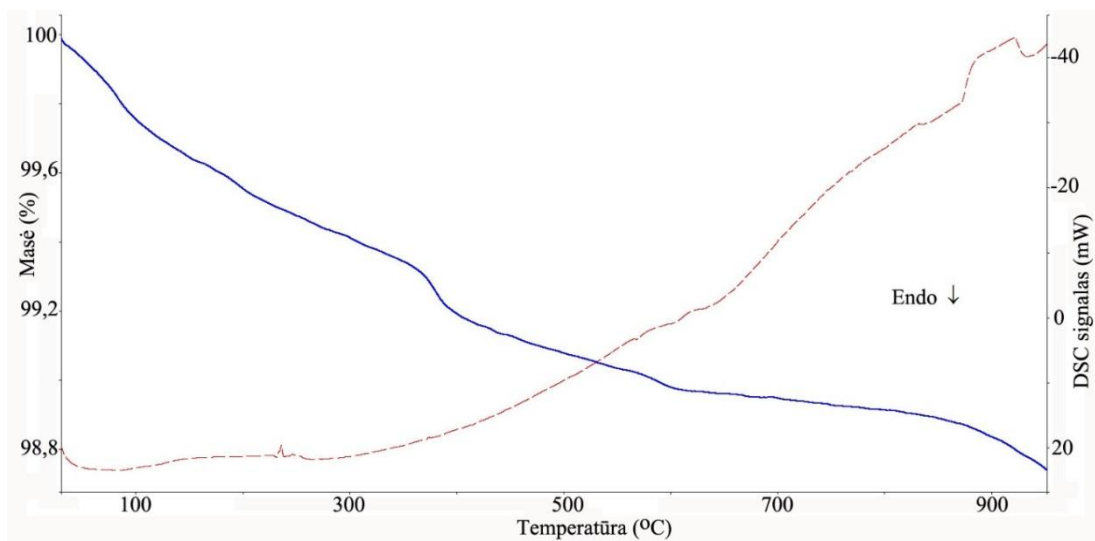
Akivaizdu, kad pagrindinė kristalinė fazė mėginyje yra kvarcas (SiO_2). Taip pat plytoje buvo nustatyti nedideli kiekiai hematito (Fe_2O_3), titanito ($\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$), albito ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8)$) ir sudėtingos cheminės sudėties kalio aliuminio silikato hidroksido ($((\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$). Tos pačios kristalinės medžiagos buvo aptiktos ir šios disertacijos eksperimentams, iš subrandintos molio žaliavos, pagamintose keramikos plokštelėse (69 pav.).



69 pav. Iš subrandintos molio žaliavos pagamintos nekonservuotos keramikos plokštelės XRD difraktograma: * - SiO_2 [046-1045]; + - Fe_2O_3 [033-0664]; o - $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ [025-0177]; ♦ - $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ [041-1481]; ● - $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [007-0042], □ - $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ [078-2109].

Pagamintos pagal LDK naudojamas receptūras keramikos plokštelėje papildomai dar identifikuota kaolinito ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) fazė.

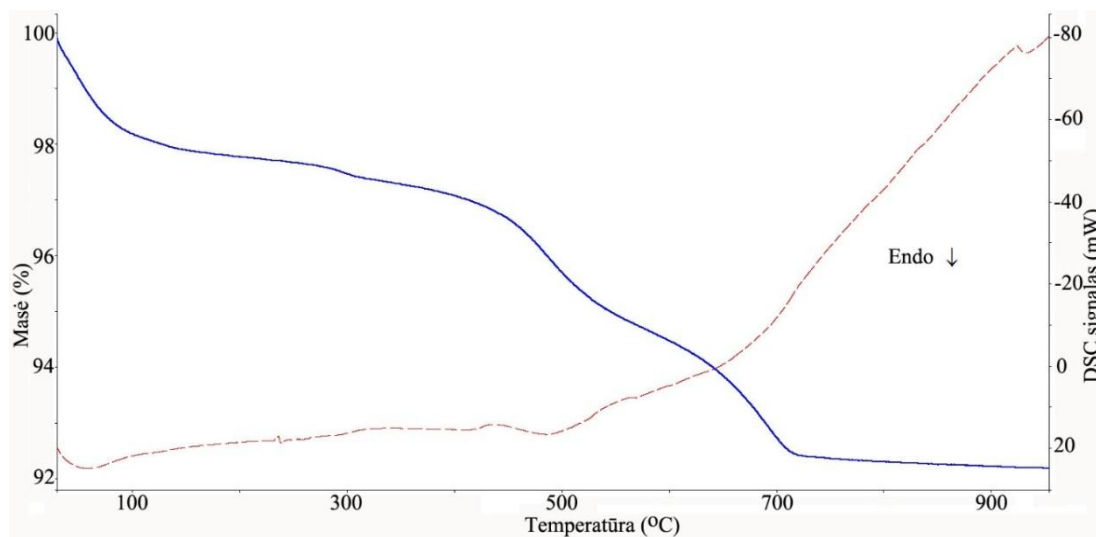
Visi atkurtos keramikos pavyzdžiai taip pat buvo tirti terminės analizės metodu. Įmonėje „LDK plytinė“ pramoniniu būdu pagamintos plytos TG ir DSC kreivės pateiktos 70 pav. Kaitinamas iki $950\text{ }^\circ\text{C}$ pavyzdys netenka tik apie $\sim 1\%$ savo masės.



70 pav. Įmonėje „LDK plytinė“ pramoniniu būdu pagamintos plytos TG ir DSC kreivės.

Monotoniškas masės sumažėjimas yra susijęs su adsorbuotos iš atmosferos drėgmės iš keramikos išsiskyrimu, bei galimai aukštesnėje temperatūroje nesuskilusių junginių terminiu skilimu. DSC kreivėje stebimi tik labai nežymūs šiluminiai efektai.

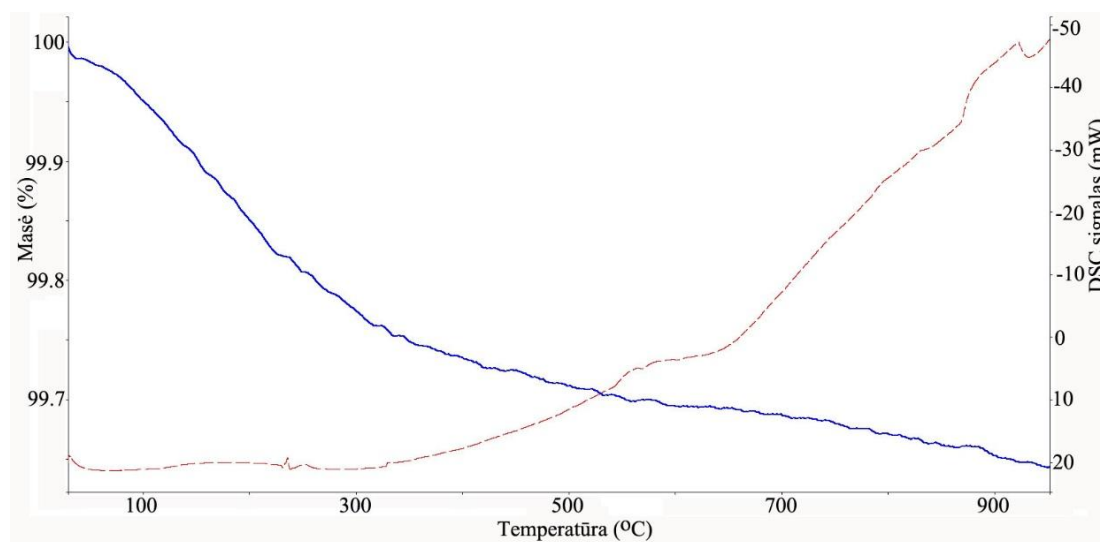
Subrandinto pagal LDK naudotą receptūrą molio TG ir DSC kreivės pateiktos 71 pav.



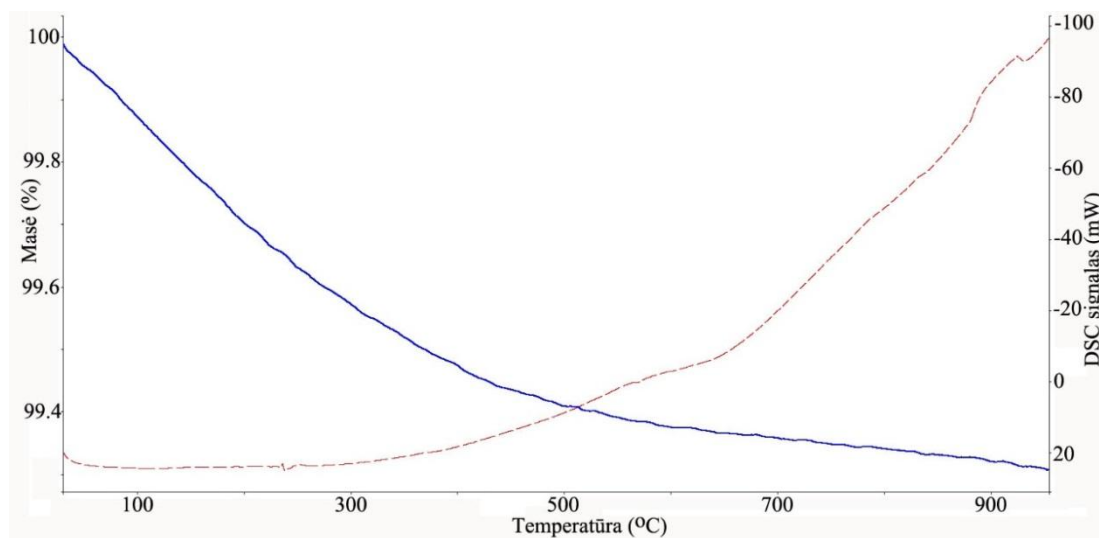
71 pav. Subrandinto molio žaliavos TG ir DSC kreivės.

Kaitinant molį iki 120 °C TG kreivėje stebimas staigus masės sumažėjimas (iki 2%), susijęs su dehidratacija. Tą patvirtina ir DSC kreivėje stebima plati endoterma. Antras ryškesnis masės sumažėjimo intervalas matomas tarp 475 °C ir 720 °C (~ 6%). Šiame temperatūrų intervale stebimi endoterminiai ir egzoterminiai efektai liudija apie metalų hidroksidų, esančių aliumosilikatuose, terminį skilimą. Toliau kaitinant atkurtą lietuvišką molį, mėginio masė išlieka pastovi. Kaitinamas iki 950 °C pavyzdys netenka apie 8% savo masės.

Iš subrandintos molio žaliavos pagamintos nekonservuotos keramikos plokštelės TG ir DSC kreivės pateiktos 72 paveiksle. Kaitinamas iki 950 °C pavyzdys netenka mažiau ne 0,4% savo masės, t. y. masės sumažėjimas yra beveik dvigubai mažesnis nei pagal tą pačią receptūrą įmonėje „LDK plytinė“ pramoniniu būdu pagamintos plytos pavyzdžio (70 pav.). Iš subrandintos molio žaliavos pagaminto ir jau konservuoto su Silres BS - 16 molio mėginio TG ir DSC kreivės pateiktos 73 pav. Kaitinamas iki 950 °C konservuotas pavyzdys netenka dvigubai daugiau savo masės nei nekonservuotas. Šie rezultatai liudija apie keraminio pavyzdžio paviršiaus įsotinimą polimeru.



72 pav. Iš subrandintos molio žaliavos pagamintos nekonservuotos keramikos plokštelės TG ir DSC kreivės.

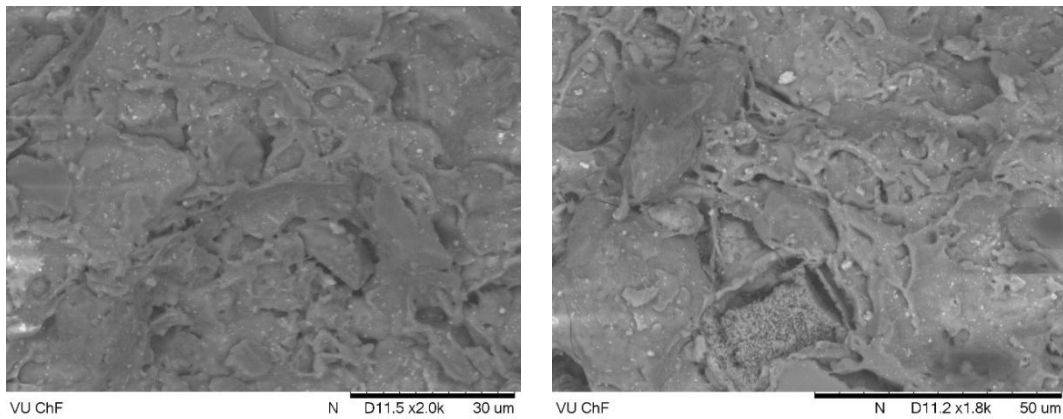


73 pav. Iš subrandintos molio žaliavos pagamintos ir konservuotos su Silres BS - 16 keramikos plokštelės TG ir DSC kreivės.

Įmonėje „LDK plytinė“ pramoniniu būdu pagamintos plytos paviršiaus SEM nuotraukos pateiktos 74 pav. Matome, kad keramikos paviršius yra sudarytas iš įvairaus dydžio (nuo 3 μm iki 20 μm) plokštuminių dalelių. Keramikos paviršius nėra akytas, jame nėra delokalizuotų įtrūkimų. Tokia paviršiaus morfologija dažniausiai yra charakteringa aukštoje temperatūroje degtai keramikai [11]. Šio pavyzdžio EDX analizės rezultatai yra pateikti 10 lentelėje, kurie sutinka su XRD analizės duomenimis.

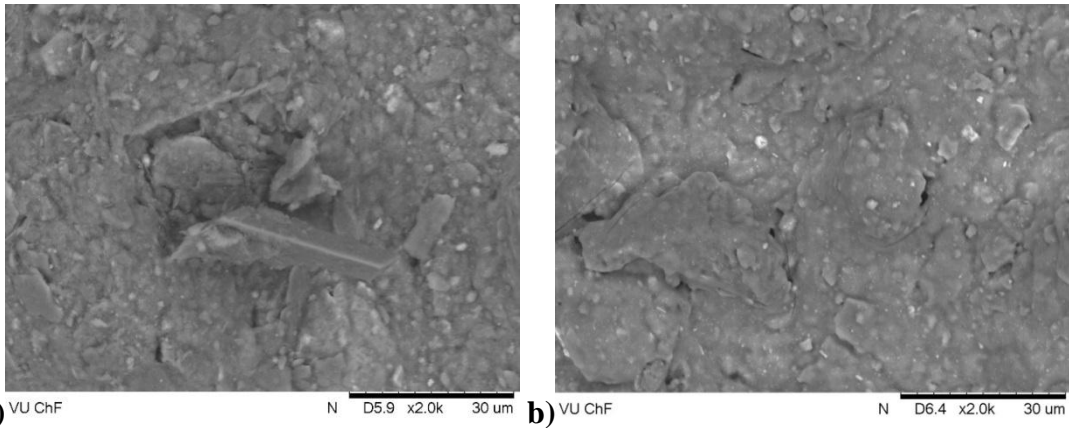
10 lentelė. Įmonėje „LDK plytinė“ pramoniniu būdu pagamintos plytos ir atkurtos laboratorijoje iš subrandinto molio žaliavos lietuviškos keramikos plytos EDX analizės rezultatai (n = 5).

Elementas	Masės dalis, %	
	Laboratorijoje pagaminta keramikos plokštelė	Pramoninių būdu pagaminta plyta
Deguonis	55.76	55.34
Magnis	1.07	1.31
Aluminis	9.61	7.72
Silicis	20.57	22.73
Kalis	4.30	3.36
Kalcis	0.65	1.38
Titanas	0.46	0.53
Geležis	7.51	6.98
Natris	0.08	0.65



74 pav. Įmonėje „LDK plytinė“ pramoniniu būdu pagamintos plytos SEM nuotraukos.

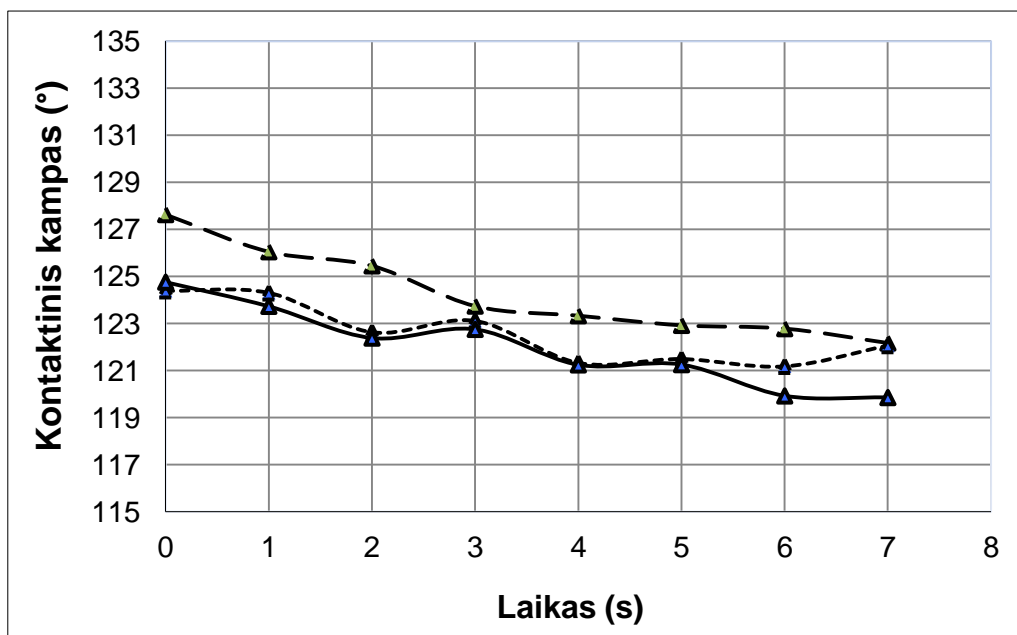
Atkurtos iš subrandinto molio žaliavos lietuviškos keramikos pavyzdžio SEM nuotraukos pateiktos 75 pav. Šio pavyzdžio paviršiaus morfologija šiek tiek skiriasi nuo pagaminto pramoniniu būdu. Pavyzdyje dominuoja 3-5 µm dydžio sferinės ir plokštuminės dalelės, kurios labai aiškiai yra sukibusios tarpusavyje, sudarydamos vientisą keraminio gaminio mikrostruktūrą. Tačiau šio pavyzdžio EDX analizės rezultatai, kurie pateikti 10 lentelėje, yra labai artimi “ pramoniniu būdu pagamintos plytos EDX rezultatams. Atkurtos keramikos bandinio, konservuoto Silres BS - 16 tirpalu, paviršiaus morfologijos SEM nuotrauka pateikta 76 pav. Iš pateiktos SEM nuotraukos matyti, kad keramikos paviršius yra tolygiai padengtas polimerine danga. Be to, EDX analize šio mėginio paviršiuje rasta anglies (apie 44,5 masės %). Taigi, šie rezultatai leidžia preliminariai teigti, kad sukurtas efektyvus keramikos konservavimo metodas [102].



75 pav. Atkurtos lietuviškos keramikos pavyzdžio prieš konservavimą SEM nuotrauka.

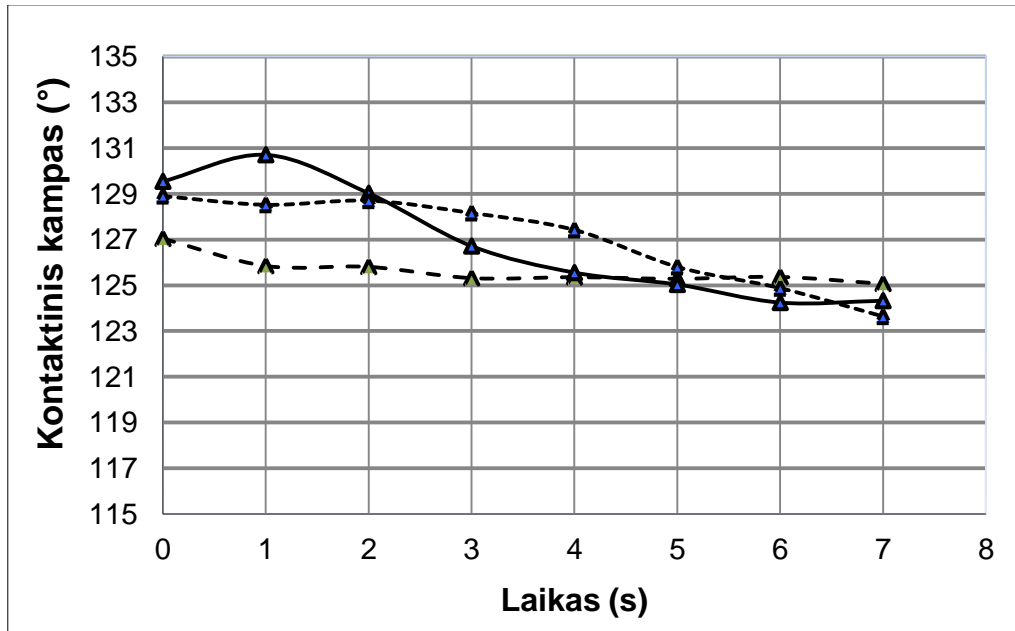
76 pav. Atkurtos lietuviškos keramikos, konservuotos su Silres BS - 16, pavyzdžio SEM nuotrauka.

Atkurtos lietuviškos keramikos, konservuotos su 5 % Silres BS - 16 tirpalu ir keramikos konservuotos 5 % Silres BS - 16 tirpalu su 5 % smulkintos tos pačios keramikos, bandiniams buvo išmatuotos kontaktinio kampo vertės. Gautos kontaktinio kampo kitimo priklausomybės nuo laiko pateiktos 77 ir 78 paveiksluose. Iš 77 pav. pateiktų priklausomybių matome, kad atkurtos lietuviškos keramikos bandinio konservuoto tik su 5 % Silres BS - 16 tirpalu paviršius yra hidrofobiškas, kadangi lašas sudaro su paviršiumi kampą, didesnę nei 90 laipsnių. Pavyzdžių kontaktinis kampas per 7 s pakito nuo maždaug 127,5-125 laipsnių iki 120-122 laipsnių.



77 pav. Atkurtos lietuviškos keramikos pavyzdžių konservuotų 5 % Silres BS - 16 tirpalu, kontaktinio kampo priklausomybė nuo laiko.

78 pav. pateikti lietuviškos keramikos plokštelės, konservuotos 5 % Silres BS - 16 tirpalu su 5 % smulkintos keramikos, vandens lašo kontaktinio kampo matavimo rezultatai.

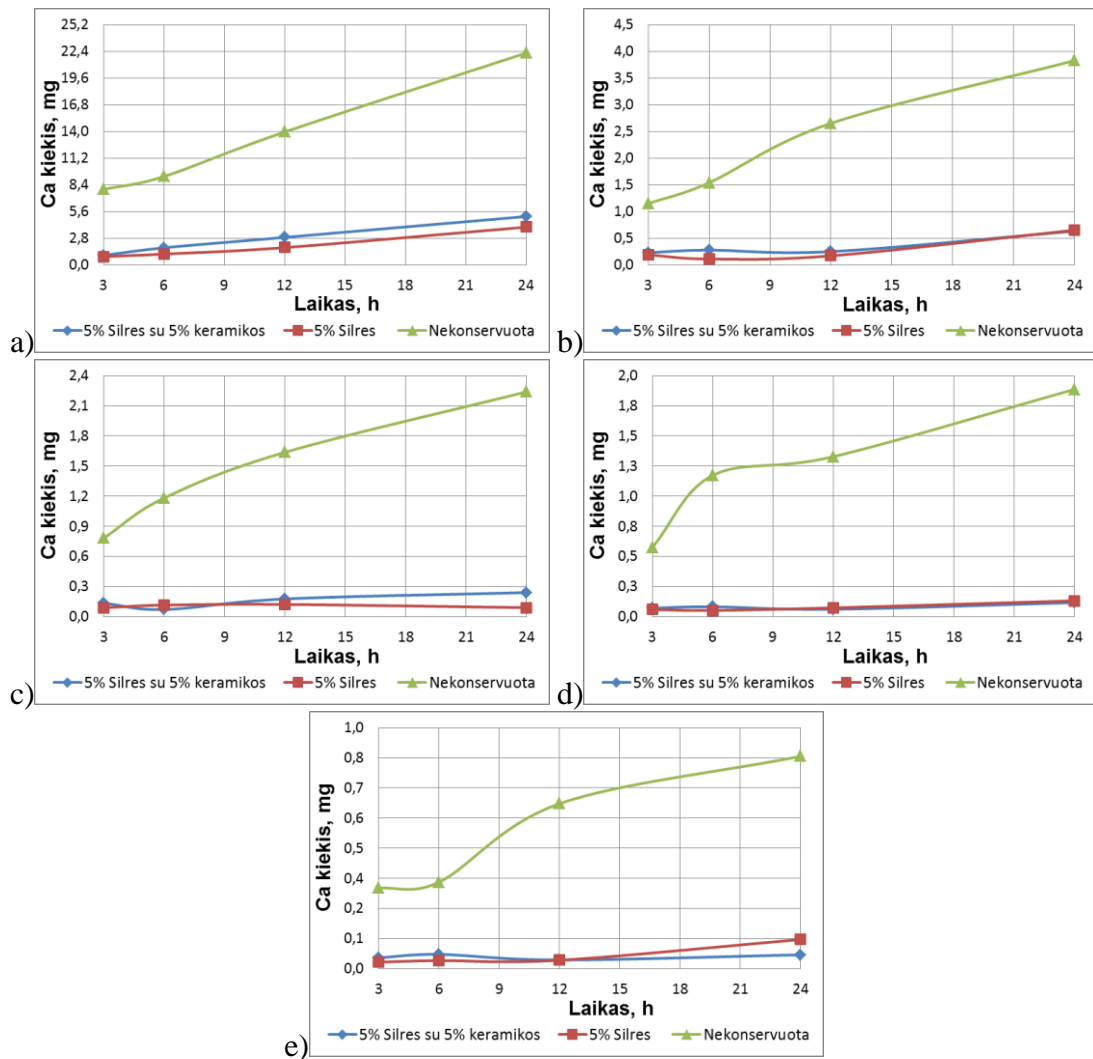


78 pav. Atkurtos lietuviškos keramikos pavyzdžių, konservuotų 5 % Silres BS - 16 tirpalu su 5 % smulkintos keramikos, kontaktinio kampo priklausomybė nuo laiko.

Pateiktos priklausomybės rodo, kad konservuotų keramikos pavyzdžių kontaktinis kampas per 7 s pakito nuo maždaug 129,5-127 laipsnių iki 125-123,5 laipsnių. Iš gautų priklausomybių galime teigti, kad polimerinė 5% Silres BS - 16 danga pasižymi hidrofobinėmis savybėmis. O papildomai į konservavimo tirpalą pridėti 5 % smulkintos keramikos padidino paviršiaus hidrofobiškumą. Iš gautų rezultatų matyti, kad keramikos plokštelės, konservuotos 5 % Silres BS - 16 tirpalu su 5 % smulkintos keramikos, kontaktinio kampo reikšmės yra 3-5 laipsniais didesnės, nei keramikos konservuotos tik 5 % Silres BS - 16 tirpalu. Taigi, gauti rezultatai liudija konservavimo medžiagos tinkamumą keramikai apsaugoti nuo drėgmės ir neigiamo aplinkos poveikio.

3.3.2 Metalų jonų migracijos tyrimai iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos.

Migracija iš keramikos į vandeninį tirpalą buvo pastebėta šiems elementams: Ca, Mg, Sr, Al, Mn, Fe ir Cu. Gautos katijonų migracijos priklausomybės nuo trukmės ir tirpalų pH reikšmės pateiktos 79-90 paveiksluose. 79 paveiksle pavaizduota kalcio migracijos priklausomybė nuo laiko esant skirtingoms pH vertėms.

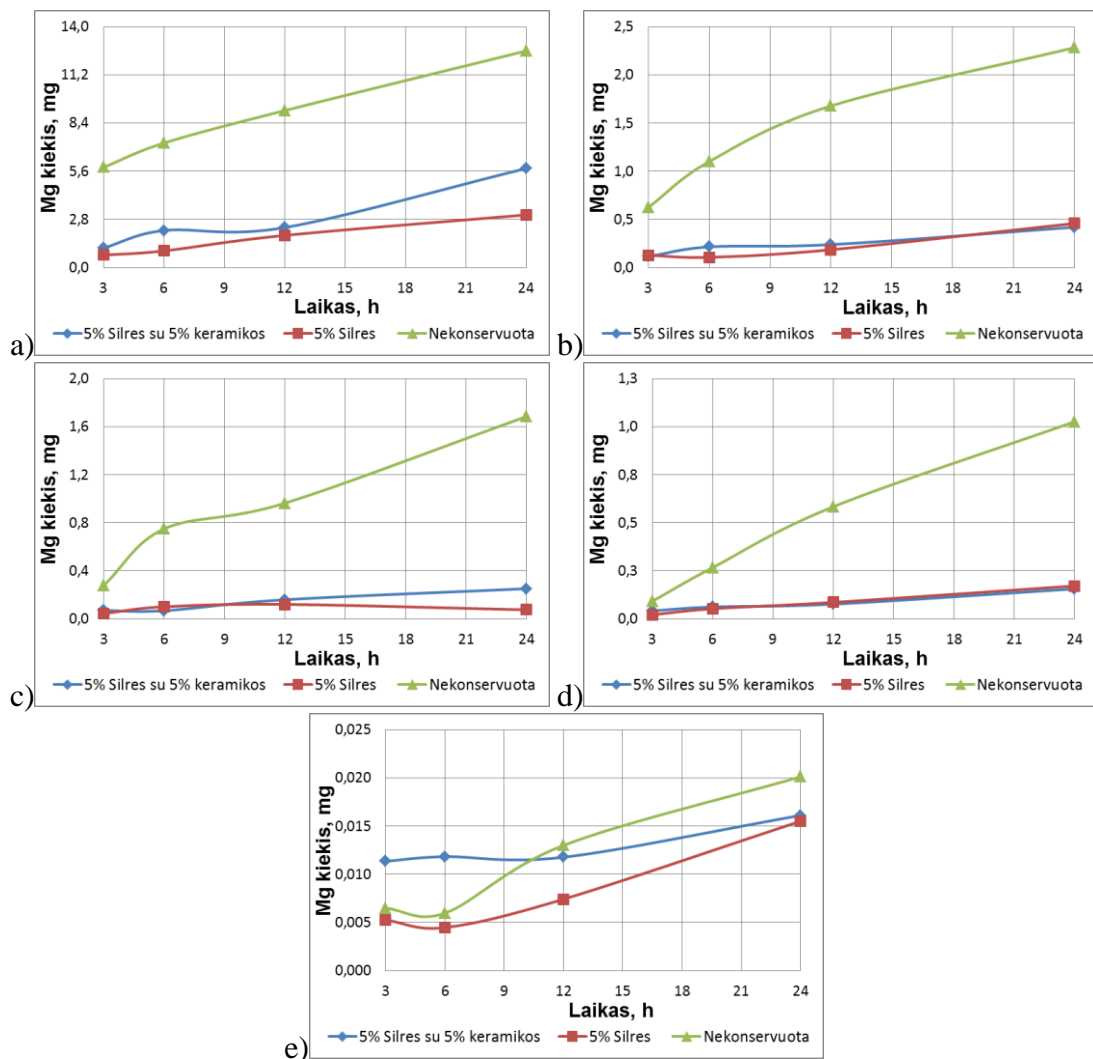


79 pav. Kalcio kiekio, migravusio iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos, priklausomybė nuo keramikos mirkymo laiko: a) tirpalo pH=3; b) tirpalo pH=5; c) tirpalo pH=7; d) tirpalo pH=9; e) tirpalo pH=11.

Iš gautų duomenų matoma tendencija, kad kalcio išsiskyrimą iš konservuotos keramikos efektyviai apsaugoja polimerinė danga visame tirtame pH intervale nuo 3 iki 11. Kalcio migracija iš konservuotos atkurto lietuviškos

keramikos plokštelių, praktiškai nevyksta neutralioje ir šarminėse terpėse net 24 valandas. Tiesa, po kelių valandų mirkymo rūgštinės terpės tirpale buvo nustatyti labai nedideli kalcio kiekiai ir tik po 12 ir 24 valandų, buvo pastebėtas Ca jonų kiekio padidėjimas tirpale.

Iš 80 paveikslo a-d matome, kad iš polimerine danga padengtų bandinių magnio jonų migracija taip pat sumažėja ($\text{pH} = 3-9$). Akivaizdu, kad magnis pasišalina iš keramikos pro konservuojančią dangą panašiai kaip ir kalcis.

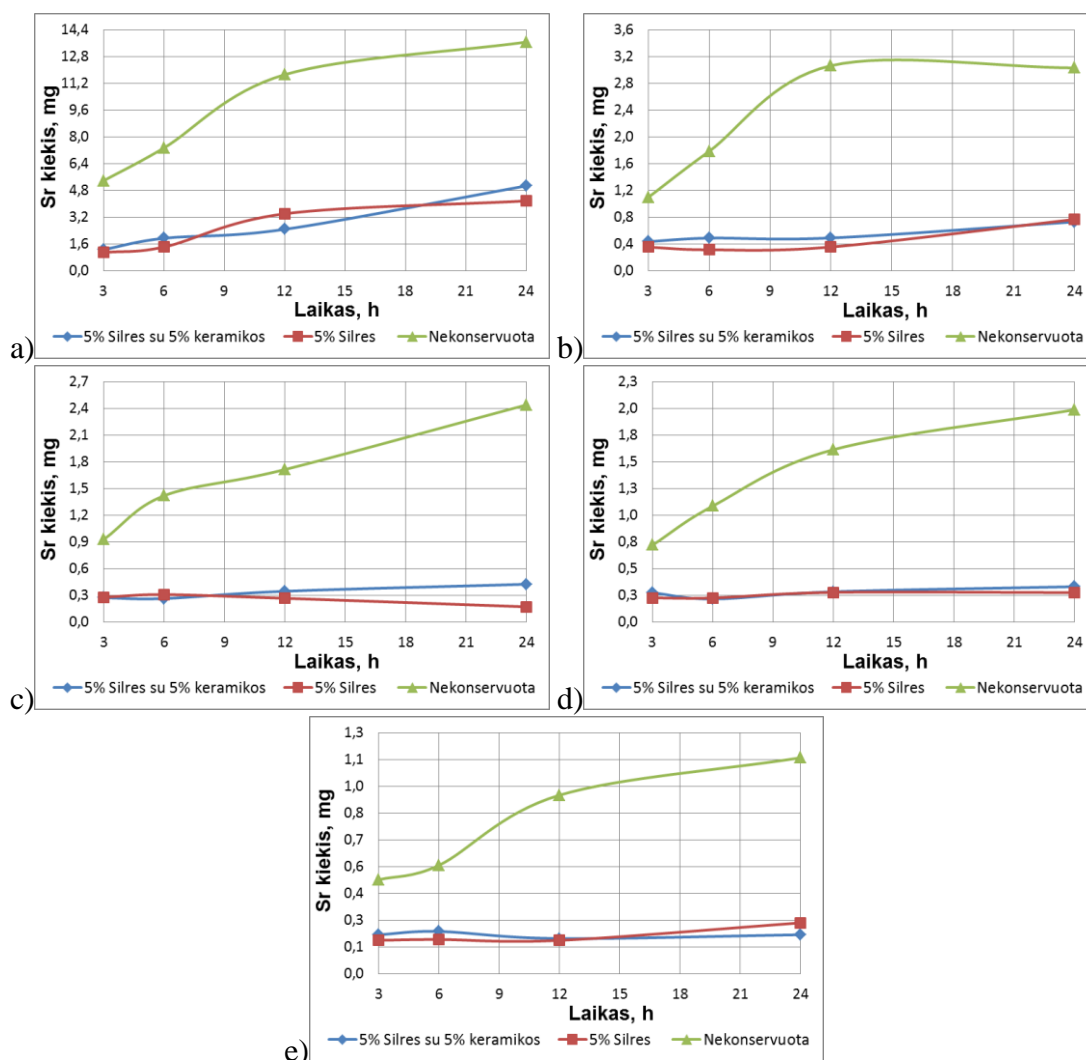


80 pav. Magnio kiekio, migravusio iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos, priklausomybė nuo keramikos mirkymo laiko: a) tirpalo $\text{pH}=3$; b) tirpalo $\text{pH}=5$; c) tirpalo $\text{pH}=7$; d) tirpalo $\text{pH}=9$; e) tirpalo $\text{pH}=11$.

O stipriai šarminėje terpėje sunku įvertinti apsauginės dangos savybes sulaikyti magnio jonų migraciją (80 pav. e), nes migravęs kiekis iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos plokštelių yra panašus. Taip pat,

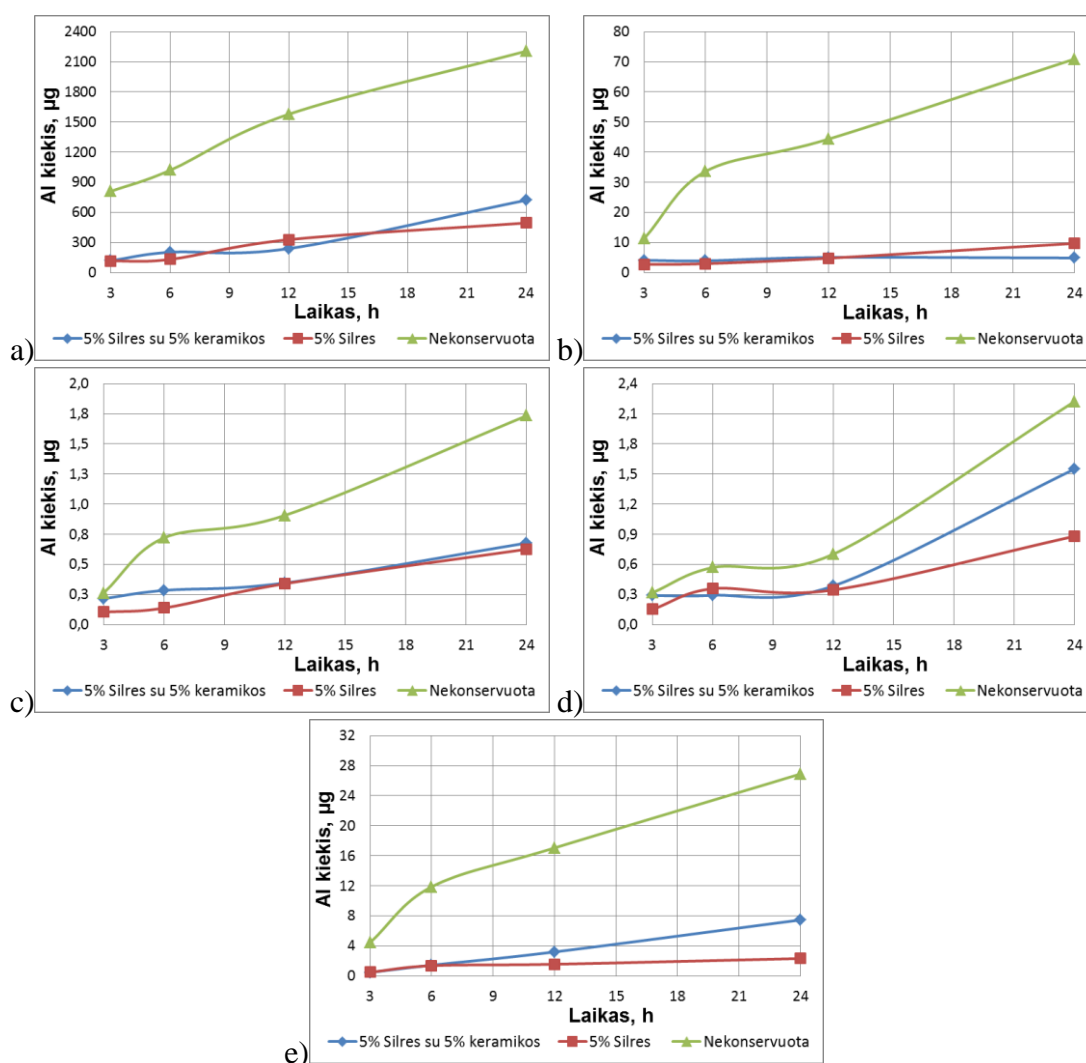
reikia pastebėti, kad kai tirpalo pH = 11 išsiplovė keliasdešimt kartų mažesni magnio kiekiai, nei pH intervale nuo 3 iki 9. Tai gali būti siejama su netirpaus magnio hidroksido susidarymu šarminėje terpėje.

81 paveiksle pavaizduotos analogiškos stroncio jonų migracijos iš keramikos pavyzdžių priklausomybės nuo mirkymo laiko. Akivaizdu, kad dangos apsauginis poveikis yra beveik analogiškas kalcio atvejui. Stroncio migracija iš konservuotų atkurtos lietuviškos keramikos plokštelių praktiškai nevyksta neutralioje ir šarminėje terpėje, o rūgštinėje terpėje didėjant mirkymo trukmei stebimas nežymus stroncio koncentracijos padidėjimas tirpale.

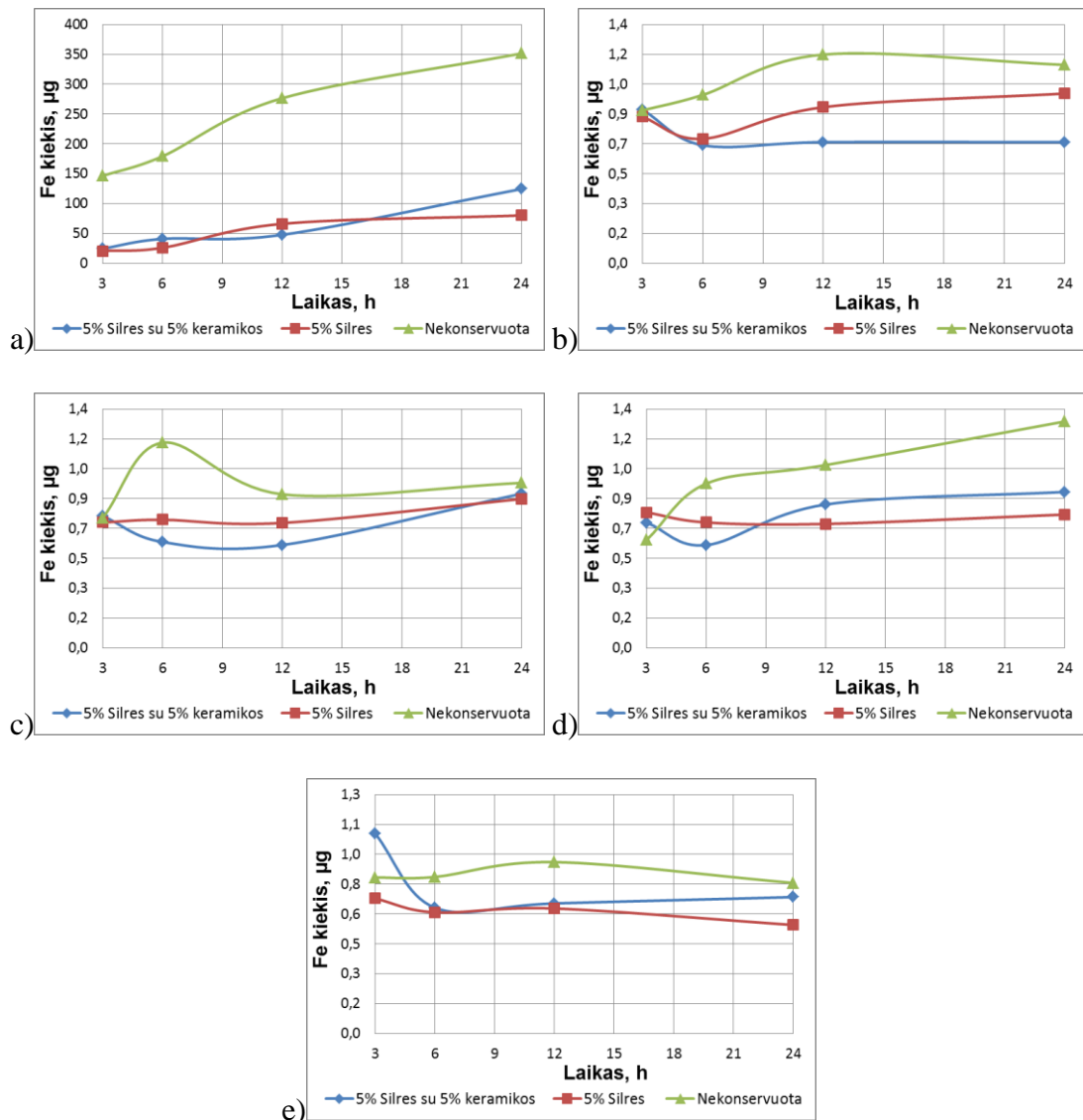


81 pav. Stroncio kiekio, migravusio iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos, priklausomybė nuo keramikos mirkymo laiko: a) tirpalo pH=3; b) tirpalo pH=5; c) tirpalo pH=7; d) tirpalo pH=9; e) tirpalo pH=11.

Polimerinė Silres BS - 16 danga visame pH intervale apsaugo ir aliuminio jonų migraciją iš atkurtos lietuviškos keramikos (82 pav.). Pateiktos priklausomybės liudija, kad aliuminis yra žymiai labiau išplaunamas iš nekonservuotos keramikos, nei iš konservuotos. Tik, kai tirpalo pH = 9, Silres BS - 16 polimeras dalinai apsaugo nuo aliuminio jonų migracijos. Panašiai yra apsaugoma mangano ir vario jonų migracija. Tačiau šis polimerinis konservantas nesustabdo geležies jonų išplovimo iš atkurtos keramikos. Iš 83 paveikslo matyti, kad tik rūgštinėje terpėje (pH = 3) polimerinė danga efektyviai apsaugo keramiką nuo geležies jonų migracijos.



82 pav. Aliuminio kiekio, migravusio iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos, priklausomybė nuo keramikos mirkymo laiko: a) tirpalo pH=3; b) tirpalo pH=5; c) tirpalo pH=7; d) tirpalo pH=9; e) tirpalo pH=11.



83 pav. Geležies kiekio, migravusio iš konservuotos ir nekonservuotos keramikos, priklausomybė nuo keramikos mirkymo laiko: a) tirpalo pH=3; b) tirpalo pH=5; c) tirpalo pH=7; d) tirpalo pH=9; e) tirpalo pH=11.

Apibendrinant jonų migracijos iš atkurtos lietuviškos keramikos tyrimų rezultatus, galima teigti, kad Silres BS-16 danga efektyviai apsaugo nuo katijonų migracijos. Taip pat reikėtų pastebėti, kad ilginant ekspozicijos laiką, apsauginis dangos efektyvumas didėja, o tai tik įrodo šios dangos tinkamumą, saugant keramiką nuo kenksmingų aplinkos poveikių. Dėja didesnio skirtumo tarp dangos su 5% smulkintos keramikos ir be jos, nepastebėta.

IŠVADOS

1. Suformuota apsauginė poliviniloalkoholio (PVA) polimerinė danga šiuolaikinės Palemono keramikos paviršiuje. SEM metodu nustatyta, kad grublėtas ir akytas keramikos paviršius buvo padengtas lygia polimerine PVA danga. EDX analizė parodė, kad keramika yra labai nehomogeniška, t.y. elementų kiekybinis pasiskirstymas įvairiose keramikos paviršiaus vietose, o taip pat skersmens plote yra labai skirtingas.
2. ICP-MS metodu nustatyta, kad PVA polimerinė danga nežymiai sumažina Al, Ca, Mg ir Fe jonų migraciją, tačiau visiškai neturi įtakos Li, Na, K, Sr, Cr ir Zn jonų išplovimui iš keramikos į tirpalą. Pastebėta, kad ilgėjant mirkymo laikui iki 12 h elementų koncentracija tirpale didėja. Gauti rezultatai leido padaryti išvadą, kad literatūroje pasiūlytas polimerinis keramikos konservavimo metodas neapsaugo nuo katijonų išplovimo iš keramikos visame tirtame pH intervale (nuo 3 iki 11).
3. Nustatyta, kad Šv. Pilypo vienuolyno (Sicilija, Italija) senovinės statybinės keramikoje vyraujančios kristalinės fazės yra kvarcas (SiO_2) ir kalcitas (CaCO_3). Kitos kristalinės fazės buvo kilchoanitas ($\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$), mikroklinas (KAlSi_3O_8), hematitas (Fe_2O_3), natrio aliuminio trisilikatas ($\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$) ir kt.
4. Senovinės statybinės keramikos konservavimui panaudoti konservantai 5 % Plexisol P550-40, 5 % Silres BS - 16, 3 % Plectol B 500, bei 5 % Paraloid B-82. SEM tyrimai parodė, jog šiomis medžiagomis konservuotos keramikos paviršius buvo vientisesnis ir tolygesnis lyginant su nekonservuota keramika. TG analizės metodu papildomai įrodyta, kad Šv. Pilypo vienuolyno keramika buvo įsotinta konservavimo medžiagomis.

5. Atliekant kontaktinio kampo matavimus nustatyta, kad senovinės statybinės keramikos, konservuotos šiuo metu naudojamo 5 % Plexisol P550-40 bei naujai pasiūlyto 5 % Silres BS - 16 tirpalais paviršius buvo hidrofobinis, nes kontaktinio kampo reikšmės buvo didesnės nei 90 laipsnių.
6. Apibendrinant katijonų (B, Na, K, Ca, Mg, Al, Sr, Mn, Cu, Zn, Fe, Ba) migracijos iš senovinės keramikos tyrimų rezultatus, buvo padaryta išvada, kad nerasta universalus šios senovinės statybinės keramikos konservavimo reagento, kuris galėtų labai efektyviai apsaugoti keramiką nuo neigiamo aplinkos poveikio. Tačiau vienas efektyviausių konservantų buvo Silres BS - 16.
7. Silres BS - 16 danga labai efektyviai sustabdo magnio, kalcio, stroncio, bario, geležies, mangano ir aliuminio jonų migraciją iš keramikos visame pH intervale. Šarminėje terpėje mangano, o aliuminio, kai tirpalo pH = 5, migracijos efektyvumas nevertintas, nes tiek iš nekonservuotos, tiek ir konservuotos keramikos į tirpalą išsiplovė labai maži kiekiai, ties nustatymo riba. Tačiau boro, cinko ir vario jonų migracija iš senovinės keramikos pavyzdžių, Silres BS - 16 apsaugine danga nestabdo visame tirtame pH verčių intervale.
8. Pagal XIV-XVI a. Lietuvos plytų gaminimo technologiją, naudojant molį iš Ukmergės rajono karjero, buvo atkurta istorinė lietuviška statybinė keramika. Nustatyta, kad pagrindinė kristalinė fazė kaitintame mėginyje yra kvarcas (SiO_2). Taip pat keramikoje buvo aptikta hematito (Fe_2O_3), titanito ($\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$), albito ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8)$), kaolinito ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) ir nedideli kiekiai kitų aliumosilikatų.
9. Atkurta istorinė lietuviška XIV-XVI a. keramika buvo konservuota efektyviausiu konservantu 5 % Silres BS - 16 ir 5% Silres BS - 16 tirpalu su 5 % smulkintos tos pačios keramikos. Keraminių pavyzdžių paviršiaus tinkamą įsotinimą polimeru patvirtino TG/DSC ir SEM analizės rezultatai. Konservuotų hidrofobinių keramikos pavyzdžių

kontaktinis kampas per 7 s pakito nuo maždaug 126,5 - 129,5 iki 121,5 - 124,5 laipsnių.

10. Nustatyta, jog nauja Silres BS 16 danga efektyviai sustabdo magnio, kalcio, stroncio, aliuminio, mangano ir vario jonų migraciją iš keramikos pH intervale nuo 3 iki 11, tik magnio migracija nevertinama, kai tirpalo pH = 11. Tačiau šis polimerinis konservantas nesustabdo geležies jonų išplovimo iš atkurtos lietuviškos statybinės keramikos. Tik rūgštinėje terpėje (pH = 3) polimerinė danga efektyviai apsaugo keramiką nuo geležies jonų migracijos. Taip pat, ilginant ekspozicijos laiką, apsauginis dangos efektyvumas didėja.

AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose su cituojamumo indeksu:

1. T. Petrėnas, O. Opuchovič, J. Senvaitiene, A. Beganskiene and A. Kareiva. A novel polymeric conservation method of historical outdoor ceramics. *Materials Science (Medžiagotyra)*, **21** (2015) 293-297.
2. T. Petrenas, J. Kiuberis, O. Opuchovic, S. Tautkus and A. Kareiva. A closer look at the ancient bricks of historical monuments: Essential step for the conservation of pottery. *Chemija*, **23** (2012) 194–202.

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose be cituojamumo indeksu:

3. T. Petrenas, O. Opuchovic, A. Beganskienė and A. Kareiva. Possible conservation routes to the historical outdoor ceramics. *REHAB 2014: Proceedings of the international conference on preservation, maintenance and rehabilitation of historical buildings and structures, Tomar, Portugal 19-21 March / Edited by Rogério Am.* (2014) 1099-1105.
4. T. Petrenas, A. Zalga, A. Beganskiene and A. Kareiva. Investigation of cation migration from non-conservated and conservated ceramic surfaces. *Proceedings of 2nd Int. Conf. „Corrosion and Material Protection“*, Ed. SVUOM Ltd. (2010) Praha, 1-6.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. T. Petrėnas, O. Opuchovič, A. Beganskienė and A. Kareiva. Possible conservation routes to the historical outdoor ceramics. REHAB 2014 : International conference on preservation, maintenance and rehabilitation of historical buildings and structures. Tomar, Portugal, March 19-21, (2014) 128.
2. T. Petrenas, A. Zalga, A. Beganskiene and A. Kareiva. Investigation of cation migration from non-conservated and conservated ceramic surfaces. 2nd Int. Conf. „Corrosion and Material Protection“. Prague, Czech Republic, April 19-22, (2010) 003.
3. Tomas Petrėnas, Olga Opuchovič, Rimantas Raudonis, Aldona Beganskienė, Aivaras Kareiva. New methods for the conservation of historical ceramics: investigation of morphology and surface properties. Chemistry, physics and technology surface: proceedings of Ukrainian conference with international participation, 15-17 May, 2013, Kyiv, Ukraine.

PADĖKOS

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam darbo vadovui prof. habil. dr. Aivarui Kareivai už suteiktas žinias ir idėjas, savalaikę pagalbą, bei neišblėstantį pasitikėjimą.

Noriu padėkoti Lietuvos dailės muziejaus Prano Gudyno restauravimo centro vadovei prof. J. Senvaitienei už archeologinės keramikos pavyzdžius.

Noriu padėkoti įmonės "Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės Plytinė" vadovui Gintarui Kniežai už pasidalintas žinias apie istorinių lietuviškų plytų gamybą ir molio žaliavos pavyzdį.

Noriu padėkoti visiems Neorganinės chemijos katedros kolegoms už pagalbą ir supratimą.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. P. Lopez-Arce, J. Garcia-Guinea, M. Gracia, J. Obis. *Materials Characterization*. **50** (2003) 59-68.
2. J. Senvaitiene, J. Smirnova, A. Beganskiene, A. Kareiva. *Acta Chimica Slovenica*. **54** (2007) 185–193.
3. B. Sivakova, A. Beganskiene, A. Kareiva. *Materials Science (Medžiagotyra)*. **14** (2008) 51-54.
4. D. Jonynaite, D. Jasaitis, J. Senvaitiene, A. Kareiva, A. Selskis, R. Juskenas. *Chemija*, **19** (2008) 23-26.
5. C. Canevali, M. Fasoli, M. Bertasa, A. Botteon, A. Colombo, V. Di Tullio, D. Capitani, N. Proietti, D. Scalarone, A. Sansonetti. *Microchemical Journal*. **129** (2016) 249-258.
6. L. H. Fredheim, M. Khalaf. *International Journal of Heritage Studies*. **22** (2016) 466-481.
7. K. Matziaris, M. Stefanidou, G. Karagiannis. *Organic Coatings*. **72** (2011) 181-192.
8. F. Fernandes, P. B. Laureço. *Journal of Materials in Civil Engineering*. **19** (2007) 709-800.
9. A. Tsakalof, P. Manoudis, I. Karapanagiotis, I. Chryssoulakis, C. Panayiotou. *Journal of Cultural Heritage*. **8** (2007) 69-72.
10. M. Zielecka, E. Bujnowska. *Progress in Organic Coatings* **55** (2006) 160–167.
11. J. Kiuberis. Zolių-gelių chemijos proceso panaudojimas kultūros vertybių konservavime. Daktaro disertacija. Vilniaus universitetas (2006).
12. T. N. Li. *Journal of Southeast Asian Studies*. **45** (2014) 315-337.
13. J. Liop, T. S. Lyubenova, E. Barrachina, M. D. Notari, I. Nebot, J. B. Carda. *CFI-Ceramic Forum International*. **91** (2014) E43-E48.
14. F. Curta. *Byzantinische Zeitschrift*. **108** (2015) 609-651.
15. P. Sciau, L. Noe, P. Colomban. *Ceramics International*. **42** (2016) 15349-15357.

16. G. M. Mangueira, S. Teixeira, F. A. Silva, R. W. A. Franco. *Applied Clay Science*. **129** (2016) 88-91.
17. F. Savickas. Teoriniai ir praktiniai keramikos technologijos pagrindai (1997).
18. A. Krapukaitytė. Šiuolaikinės ir archeologinės keramikos tyrimas ir apibūdinimas. Daktaro disertacija. Vilniaus universitetas (2009).
19. M. S. Gill, T. Rehren, I. Freestone. *Journal of Archaeological Science*. **49** (2014) 546-555.
20. M. Matin. *Archaeometry*. **56** (2014) 591-600.
21. S. Ghosh, K. S. Pal, A. K. Mandal, N. Biswas, M. Bhattacharya, P. Bandyopadhyay. *Materials Characterization*. **95** (2014) 192-200.
22. G. Fanjat, E. Aidona, D. Kondopoulou, P. Camps, C. Rathossi, T. Poidras. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. **215** (2013) 29-42.
23. C. Sease. *A Conservation Manual for the Field Archeologist* (1992).
24. A. B. Plaza, A. D. Buenavista, R. L. Menchavez. *Ceramics International*. **40** (2014) 14997-15006.
25. S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira. *Construction and Building Materials*. **68** (2014) 599-610.
26. M. Kokunesoski, A. Saponjic, V. Maksimovic, M. Stankovic, M. Pavlovic, J. Pantic, J. Majstorovic. *Ceramics International*. **40** (2014) 14191-14196.
27. J. Mikėnas. *Dailiosios keramikos technologija* (1967).
28. G. E. DeBenedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P. G. Zambonin. *Journal of Cultural Heritage*. **3** (2002) 177-186.
29. N. V. Vagenas, C. G. Kontoyannis. *Vibrational Spectroscopy*. **32** (2003) 261-264.
30. P. Colomban, N. Q. Liem, G. Sagon, H. X. Tinh, T. B. Hoanh. *Journal of Cultural Heritage*. **4** (2003) 187-197.
31. S. Padovani, I. Borgia, B. Brunetti, A. Sgamellotti, A. Giulivi, F. D. Acapito, P. Mazzoldi, C. Sada, G. Battaglin. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. **79** (2004) 229-233.

32. A. Krapukaityte, J. Senvaitiene, A. Merkevicus, S. Tautkus, A. Kareiva. *Cheminė Technologija*, **49** (2008) 11-18.
33. A. De Bonis, G. Cultrone, C. Grifa, A. Langella, V. Morra. *Journal of the European Ceramic Society*. **34** (2014) 3229-3244.
34. R. A. Ixer. *Antiquity*. **88** (2014) 984-985.
35. J. Johnson. *Journal of Archaeological Method and Theory*. **21** (2014) 563-588.
36. B. Fabbri, S. Gualtieri, S. Shoval. *Journal of the European Ceramic Society*. **34** (2014) 1899-1911.
37. D. Jonynaite, J. Senvaitiene, J. Kiuberis, A. Kareiva, R. Juskenas, R. Ramanauskas. *Chemija*. **20** (2009) 10-18.
38. E. Holmqvist, R. Vaisanen, A. Koivisto. *Estonian Journal of Archaeology*. **18** (2014) 86-101.
39. F. Carrer, A. C. Colonese, A. Lucquin, E. P. Guedes, A. Thompson, K. Walsh, T. Reitmaier, O. E. Craig. *Plos One*. **11** (2016) Article Number: e0151442.
40. A. Merkevicus, P. Bezdzicka, R. Juskenas, J. Kiuberis, J. Senvaitiene, I. Pakutinskiene, A. Kareiva. *Chemija*, **1** (2007) 36-39.
41. A. Merkevicus, J. Kiuberis, I. Pakutinskiene, A. Kareiva. *Proceedings Int. Conf. „Ceramika Baltyjska“, Bialystok, Poland* (2009) 357-365.
42. P. Cardiano, S. Ioppolo, C. De Stefano, S. Pettignano, S. Sergi, P. Piraino. *Analytica Chimica Acta*. **519** (2004) 103-111.
43. G. Biscontin, M. Pellizon Birelli, E. Zendri. *Journal of Cultural Heritage*. **3** (2002) 31-37.
44. A. Krapukaityte, I. Pakutinskiene, S. Tautkus, A. Kareiva. *Lithuanian Journal of Physics*. **46** (2006) 383-388.
45. A. Iordanidis, J. Garcia-Guinea, G. Karamitrou-Mentessidi. *Materials Characterization*. **60** (2009) 292-302.
46. A. Krapukaityte, S. Tautkus, A. Kareiva, E. Zalieckiene. *Chemija*, **19** (2008) 4-8.

47. O. Kizinievič. Pramoninių atliekų panaudojimo statybinėje keramikoje tyrimai. Daktaro disertacija. Vilniaus Gedimino technikos universitetas (2006).
48. K. Baltakys. Girolito sintezė ir savybės. Daktaro disertacija. Kauno technologijos universitetas (2006).
49. R. Maciulaitis, J. Malaiskiene. *Construction and Building Materials*. **21** (2007) 258-268.
50. J. Malaiškienė. Nauji keraminių gaminių svarbiausių charakteristikų ir technologinių parametrų reguliavimo metodai. Daktaro disertacija. Vilniaus Gedimino technikos universitetas (2008).
51. R. Zurauskiene, R. Maciulaitis, G. I. Yakovlev. *Glass and Ceramics*. **66** (2009) 86-89.
52. J. Malaiskiene, R. Maciulaitis, A. Kicaite. *Construction and Building Materials*. **25** (2011) 3168-3174.
53. L. Lekūnaitė. Kalcio hidrosilikatų susidarymą intensyvinančių priedų poveikis autoklavinio akytojo betono formavimo mišinių ir produktų savybėms. Daktaro disertacija. Vilniaus Gedimino technikos universitetas (2013).
54. J. Malaiskiene, R. Maciulaitis, R. Mikalauskaite. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. **22** (2014) 21-29.
55. www.ldkplytine.lt (2016 m. birželio 24 d.).
56. D. M. Wood, J. Graham. *International Journal of Plasticity*. **6** (1990) 377-388.
57. K. Lithgow. *Studies in Conservation*. **60** (2015) Supplement: 2.
58. F. J. Garcia-Diego, E. Verticchio, P. Beltran, A. M. Siani. *Sensors*. **16** (2016) Article Number: 1291.
59. A. North, M. Balonis, I. Kakoulli. *Studies in Conservation*. **61** (2016) 146-161.
60. S. Fairbrass. *Int. J. Adhes. Adhesiv.*, **15** (1995) 115-120.
61. Archeologinių radinių konservavimas. 1 knyga / Sudarytojai J. Senvaitienė ir kt., Vilnius (2014).

62. Archeologinių radinių konservavimas. 2 knyga / Sudarytojai J. Senvaitienė ir kt., Vilnius (2015).
63. Lietuvos dailės muziejus. Metraštis. T. II. Vilnius, „Baltos lankos“, 1998. P. 320-324.
64. Muziejinių eksponatų priežiūra II dalis. Meno kūrinių restauravimo etiniai ir estetiniai principai. Straipsnių rinkinys. Vilnius (2009).
65. M. I. Prudencio, M. A. Stanojev Pereira, J. G. Marques, M. I. Dias, L. Esteves, C. I. Burbidge, M. J. Trindade, M. B. Albuquerque. *Journal of Archaeological Science*. **39** (2012) 964-969.
66. M. F. Vaz, J. Pires, A. P. Carvalho. *Journal of Cultural Heritage*. **9** (2008) 269-276.
67. A. Gatelytė. Keramikos konservavimo metodų kūrimas ir lyginimas. Diplominis darbas. Vilniaus universitetas (2007).
68. Restauravimo metodika, LNM .1 (1999) 8.
69. S. Buys, V. Oakley. *Conservation and Restoration of Ceramics*. Butterworth-Heinemann, Oxford (1993).
70. T. P. Silva, M. O. Figueiredo, M. I. Prudencio. *Applied Clay Science*. **82** (2013) 101-105.
71. S. Valiulina, T. Shlykova. *Periodico di Mineralogia*. **84** (2015) 91-106.
72. C. M. Belfiore, M. F. La Russa, L. Randazzo, G. Montana, A. Pezzino, S. A. Ruffolo, P. Aloise. *Applied Physics A – Materials Science and Processing*. **114** (2014) 741-752.
73. K. Alexiou, N. S. Mueller, I. Karatasios, V. Kilikoglou. *Applied Clay Science*. **82** (2013) 10-15.
74. E. P. Bescher, F. Pique, F. Stulik, J. D. Mackenzie. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **19** (2000) 215-218.
75. B. Dal Bianco, R. Bertocello. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **266** (2008) 2358-2362.
76. E. Kiele, J. Lukseniene, A. Griguceviciene, A. Selskis, J. Senvaitiene, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva. *Journal of Cultural Heritage*. **15** (2014) 242–249.

77. E. Kiele, J. Senvaitiene, A. Grigucevičienė, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva. *Processing of Applied Ceramics*. **9** (2015) 81-89.
78. E. Kiele, J. Senvaitiene, A. Grigucevičienė, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva. *Microchemical Journal*. **124** (2016) 623-628.
79. T. P. Chou, C. Chandrasekan, S. Limmer, C. Nguyen, G. Z. Cao. *Journal of Material Science Letters*. **21** (2002) 251-255.
80. R. A. Caruso, M. Antonietti. *Chemistry of Materials*. **13** (2001) 3272-3282.
81. E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, A. Licciulli, P. Munafo. *Journal of Cultural Heritage*. **13** (2012) 204–209.
82. L. de Ferri, P. P. Lottici, A. Lorenzi, A. Montenero, G. Vezzalini. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **66** (2013) 253-263.
83. R. Liu, X. N. Han, X. Huang, W. D. Li, H. J. Luo. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **68** (2013) 19-30.
84. M. Lettieri, M. Masieri. *Applied Surface Science*. **288** (2014) 466-477.
85. M. De Bardi, H. Hutter, M. Schreiner, R. Bertocello. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **390** (2014) 45-50.
86. A. Zornoza-Indart, P. Lopez-Arce, N. Leal, J. Simao, K. Zoghلامي. *Construction and Building Materials*. **116** (2016) 188-202.
87. A. Beganskiene, J. Kiuberis, R. Raudonis and A. Kareiva. *Proceedings of 1st Int. Conf. „Corrosion and Material Protection“*, Ed. SVUOM. (2007) Praha, 1-7.
88. M. Barberio, S. Veltri, A. Imbrogno, F. Stranges, A. Bonanno, P. Antici. *Surface and Coatings Technology*. **271** (2015) 174-180.
89. S. Tautkus, A. Beganskienė, A. Žarkov, A. Merkevičius, A. Kareiva. *Knygoje: Metodai Lietuvos archeologijoje* / Redakt. A. Merkevičius. Vilnius, Vilniaus universitetas, (2013) 137-181.
90. J. Senvaitienė, J. Smirnova, A. Beganskienė, A. Kareiva. *Acta Chimica Slovenica*. **54** (2007) 185–193.
91. D. Jonynaitė, J. Senvaitienė, J. Kiuberis, A. Kareiva, R. Juškėnas, R. Ramanauskas. *Chemija*. **20** (2009) 10–18.

92. D. Jonynaitė, J. Senvaitienė, A. Beganskienė, A. Kareiva. *Vibrational Spectroscopy*. **52** (2010) 158–162.
93. A. Gatelytė, J. Senvaitienė, D. Jasaitis, A. Beganskienė, A. Kareiva. *Chemija*. **22** (2011) 19–24.
94. Felix Muller, Werner Michel, Volker Schlicht, Andrea Tietze, Patrick Winter. *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*. **2** (2007) 791-811.
95. A. Kareiva. *Thermochimica Acta*. **298** (1997) 155-159.
96. S. Tautkus, R. Kazlauskas, A. Kareiva. *Talanta*. **52** (2000) 189-199.
97. M. A. G. Aranda. *Crystallography Reviews*. **22** (2016) 150-196.
98. A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou. *Thermochimica Acta*. **2570** (1995) 743-753.
99. R. Palanivel, U. R. Kumar. *Ceramica*. **57** (2011) 56-62.
100. M. Sadat-Shojai, A. Ershad-Langroudi. *Journal of Applied Polymer Science*. 112 (2009) 2535-2551.
101. Y. C. Jung, B. Bhushan. *Nanotechnology*. 17 (2006) 4970-4980.
102. M. Barberio, S. Veltri, A. Imbrogno, F. Stranges, A. Bonanno, P. Antici. *Surface and Coatings Technology*. 271 (2015) 174-180.