

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Aušra Krapukaitytė

**ŠIUOLAIKINĖS IR ARCHEOLOGINĖS KERAMIKOS
TYRIMAS IR APIBŪDINIMAS**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2004 – 2008 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

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

TURINYS

SANTRUMPOS	5
ĮVADAS	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1 Keramika ir jos konservavimo problemos	9
1.1.1 Šiuolaikinė ir archeologinė keramika	10
1.1.2 Keramikos konservavimo metodai	22
1.2 Keramikos tyrimo metodai	26
2. EKSPERIMENTO METODIKA	39
2.1 Reagentai, medžiagos ir tirpalai	39
2.2 Aparatūra ir tyrimo metodai	40
2.3 Analizės procedūros	42
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	43
3.1 Šiuolaikinės keramikos analizinis apibūdinimas	43
3.1.1 Elementinė analizė	44
3.1.1.1 Rentgeno spindulių dispersinė analizė	44
3.1.1.2 Atominė absorbcinė spektroskopija	52
3.1.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	55
3.1.3 Paviršiaus morfologiniai tyrimai	63
3.1.4 Infraraudonųjų spindulių spektroskopija	67
3.1.5 Terminės analizės panaudojimas keramikai charakterizuoti	73
3.2 Archeologinės keramikos analizinis apibūdinimas	76
3.2.1 Elementinė analizė	78
3.2.1.1 Rentgeno spindulių dispersinė analizė	78
3.2.1.2 Atominė absorbcinė spektroskopija	83
3.2.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	84
3.2.3 Paviršiaus morfologiniai tyrimai	89

3.2.4 Infraraudonųjų spindulių spektroskopija	91
3.2.5 Terminės analizės panaudojimas keramikai charakterizuoti	94
IŠVADOS	96
AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS	98
PADĖKOS	99
LITERATŪROS SĄRAŠAS	100

SANTRUMPOS

XRD	Rentgeno spinduliuotės difrakcija
SEM	skenuojanti elektronų mikroskopija
EDX	Rentgeno spindulių dispersija
IR	infraraudonųjų spindulių spektroskopija
FTIR	Furjė infraraudonųjų spindulių spektroskopija
LAAS	liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija
TG	termogravimetrija
DTA	diferencinė terminė analizė
TEM	transmisinis elektronų mikroskopas
OM	optinė mikroskopija
XRF	Rentgeno spindulių fluorescencinė spektrometrija
LIBS	lazeriu indukuoto pramušimo spektroskopija
TL	termoluminescencija
OSL	optiškai sužadinta liuminescencija
OES	optinė emisinė spektroskopija
AAS	atominė absorbcinė spektroskopija
ICP	indukuotos plazmos spektroskopija
ICP-AES	indukuotos plazmos atominės emisijos spektroskopija
ICP-OES	indukuotos plazmos optinės emisijos spektroskopija
ICP-MS	indukuotos plazmos masių spektroskopija
TA	terminė analizė
DTG	diferencinė termogravimetrija
DTA	diferencinė terminė analizė

ĮVADAS

Keramika – seniausia žmogaus rankomis sukurta medžiaga ir dirbiniai iš jos: nuo smulkių dirbinių, buitinių indų iki architektūrinių elementų, dekoratyvinės plastikos bei izoliacinių įrenginių, laboratorinių indų ir ugniai atsparių gaminių. Ji darė didelę įtaką žmonijos civilizacijai; šiandien be keramikos būtų neįmanoma išlydyti metalo, paleisti kosminių aparatų. Tai ir amatas, ir mokslas, ir menas. Ypač didelės keramikos meninės galimybės. Ji yra universali taikomosios dekoratyvinės dailės šaka su skulptūros, grafikos bei dizaino ir architektūros požymiais. Gana įdomi ir įvairi keramikos gamybos technologija, dėl kurios ji vadinama „ugnies menu“.

Keramika, kaip vienas iš seniausių amatų, išlaiko savo reikšmę ir šių dienų materialinėje bei dvasinėje kultūroje. Konkreti keramikos paskirtis, kaip tūkstantmetė jos savybė, šiuo metu nėra vienintelė ir lemiamą. Visuomeninė ir meninė jos funkcija šiandien yra daug platesnė ir komplikuočiau negu bet kada [1].

Keramikos dirbiniai analizuojami įvairiose laboratorijose. Analizė atliekama norint išsiaiškinti keramikos sudedamąsias dalis, gamybos technologijas. Pagal gautus duomenis galima nustatyti, kokio tai regiono ar kokio laikmečio darbai. Vėliau šiais duomenimis naudojami restauratoriai, norėdami atkurti ar atnaujinti senovinius keramikos dirbinius [2-4].

Lietuvoje gausiausiai randama keramikos, pagamintos Bronzos amžiuje. Senovinės keramikos analizė suteikia informacijos apie tuometinį kasdieninį gyvenimą, atskleidžia to periodo etninius ir kultūrinius aspektus. Be to, fizikinės-cheminės archeologinės keramikos charakteristikos pateikia istorinę ir technologinę informaciją apie jų gamybą, o cheminių ir mineraloginių sudėčių žinojimas yra būtinas tolesniam keramikos charakterizavimui. Cheminė keramikos sudėtis priklauso nuo naudotų pradinių žaliavų, apdorojimo bei pokyčių laike. Mineraloginė keramikos sudėtis – tiek pradinė, tiek po apdorojimo – parodo, kokios stabilios fazės susidarė keramikos išdegimo metu [5-10]. Informacija apie senovinę keramiką svarbi ne tik

archeologams, bet ir medžiagotyrimams bei žmonėms, dirbantiems konservavimo chemijos srityje [11-13].

Lietuvos archeologai dažniausiai naudoja tik vizualinę senovinės keramikos analizę. Jie apibūdina indų formas, paviršiaus dekoracijas, ornamentus, sienelių bei pagrindų storius ir kitą. Vizualinis keramikos apibūdinimas yra būtinas, bet tai yra tik pirmasis tyrinėjimo etapas. Tolesniems tyrimams trūksta smulkesnio fizikinio ir cheminio senovinės keramikos charakterizavimo.

Darbo tikslas

Šioje daktaro disertacijoje apibendrintų mokslinių tyrimų tikslas – ištirti įvairių metodų galimybes nustatant keramikos pavyzdžių morfologiją, elementinę ir fazinę sudėtį, bei pritaikyti šiuos metodus, apibūdinant istorinę vertę turinčią archeologinę keramiką.

Disertacinio darbo uždaviniai:

- Rasti patikimus metodus nustatant keramikos pavydžių elementinę sudėtį.
- Ištirti Rentgeno spindulių difrakcinės ir infraraudonųjų spindulių spektroskopijos analizių galimybes apibūdinant keraminių medžiagų pavyzdžius.
- Ištirti skenuojančio elektroninio mikroskopo galimybes apibūdinant keraminių medžiagų morfologiją ir nustatant elementinę sudėtį.
- Ištirti terminės analizės galimybes keramikos pavyzdžių charakterizavimui.
- Visapusiškai apibūdinti dešimt meninę vertę turinčių šiuolaikinės keramikos pavyzdžių.
- Visapusiškai apibūdinti istorinę vertę turinčią archeologinę keramiką iš Stainaičių, Turlojiškių, Žvainių, Jurgaičių ir Nikėlų archeologinių radimviečių.

Ginamieji disertacijos teiginiai

Darbo rezultatai leidžia ginti šiuos svarbiausius teiginius:

- Rentgeno spindulių dispersinė analizė yra greita, patikima, puikiai tinka norint nustatyti šiuolaikinės ir archeologinės keramikos pagrindinę elementinę sudėtį. Liepsnos atominė absorbcinė spektroskopija, derinama kartu su titrimetriniais ir spektrofotometriniiais metodais, leidžia keramikoje nustatyti ne tik pagrindinius keramikos metalus, bet ir pėdsakinius jų kiekius.
- Rentgeno spindulių difrakcinė ir infraraudonosios spektroskopijos analizė leidžia preciziškai identifikuoti šiuolaikinės ir archeologinės keramikos pavyzdžių fazinę sudėtį. Gauti keramikos apibūdinimo rezultatai leidžia atskleisti keramikos technologinius gamybos ypatumus.
- Skenuojantis elektroninis mikroskopas suteikia galimybę ištirti keramikos gaminių morfologinius ypatumus. Turint SEM nuotraukas, galima nustatyti keramikos formą, morfologiją, porų dydį ir pasiskirstymą, gamybos sąlygas.
- Termogravimetrijos ir diferencinės terminės analizės rezultatų pobūdis priklauso nuo keramikos sudėties bei gamybos sąlygų. Terminė analizė yra itin vertingas šiuolaikinių ir archeologinių keraminių radinių tyrimo bei apibūdinimo metodas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Keramika ir jos konservavimo problemos

Mus supa daugybė iš molio pagamintų daiktų, kuriuos galime apibūdinti vienu žodžiu – keramika. Jo graikiška kilmė (*keramike* < *keramos* – molis) siejama su puodininkyste, degtais dirbiniais iš molio, taip pat su gėrimo ragu (*keras*) bei Atėnų priemiesčiu Kerameika, kur buvo daug keramikos dirbtuvių ir krautuvėlių. Panašiai skamba ir lotyniškas žodis *cremare*, reiškiantis „degti“. Dabar šis terminas įgijo platesnę reikšmę: mokslininkai sukūrė daug naujų keramikos taikymo šiuolaikinėje technikoje būdų. Tačiau dažnai keramika laikomi tik spalvoto molio dirbiniai: terakota, majolika ir akmens masės keramika [1].

Būtina archeologinių keramikos radinių ir juose slypinčios informacijos išlikimo sąlyga yra tinkamas jų konservavimas. Naujų pažangių metodų kultūros vertybėms konservuoti kūrimas yra labai svarbus ir aktualus mūsų laikmečio uždavinys. Neatsitiktinai šiems uždaviniams spręsti menotyrininkai pasitelkia chemikus, fizikus, biologus. Atliekami tyrimai leidžia praplėsti šiuolaikinės medžiagotyros žinias apie kultūros paveldo dirbinių senėjimą, jų apsaugojimo būdus bei nepageidautinų reiškinių, lemiančių pačių saugomų objektų bei konservantų irimą, atsiradimo priežastis.

Tačiau aktualiausia problema vistiek išlieka efektyvių konservavimo metodų trūkumas. Norint sukurti patikimą kultūrinio objekto konservavimo technologiją, būtina labai tiksliai žinoti ne tik konservuojamo objekto sudėtį, bet ir numatyti galimą jo cheminę sąveiką su konservuojančiomis medžiagomis. Todėl yra būtinas „prieš-konservacinis“ etapas – visapusiškas konservuojamų kūrinų bei dirbinių fizikinis-cheminis charakterizavimas. Be to, fizikinis-cheminis apibūdinimas suteikia istorinės ir technologinės informacijos apie dirbinių gamybos technologinius ypatumus. Būtent tokios žinios ir leidžia iš anksto prognozuoti apie galimas chemines sąveikas tarp cheminių medžiagų, esančių konservante bei konservavimo objekte, t.y. numatyti, ar siūlomas konservavimo metodas yra tinkamas nedestruktyviam tiriamo objekto

konservavimui. Taigi, visapusiškas archeologinių keraminių dirbinių analizinis apibūdinimas leidžia sukurti naujus, paprastus, ekonomiškus, šiuolaikinius, perspektyvius jų konservavimo metodus [14].

1.1.1 Šiuolaikinė ir archeologinė keramika

Keramikos atsiradimas siejamas su žmonijos civilizacijos pradžia. 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. 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.



1 pav. (a) graikų vaza IV a. pr. Kr. ir (b) romėniškos terakotos reljefas

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.

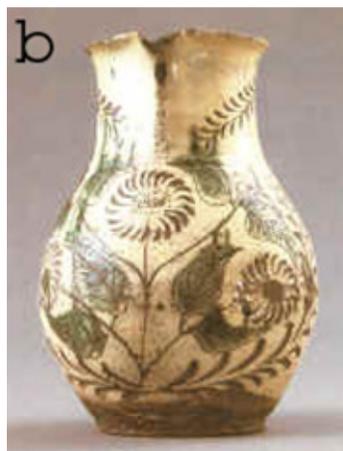
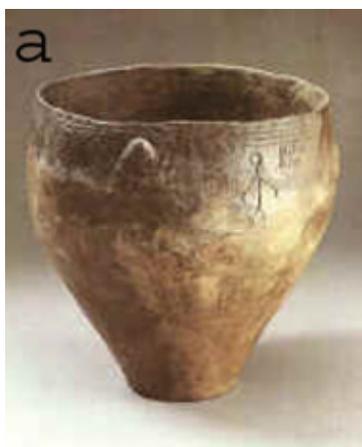
Keramika buvo labai paplitusi senovės Graikijoje, vėliau visose Romos imperijos valdose ir už jos ribų. Žlugus Romos imperijai, keramikos plėtotė Europoje keletą amžių buvo lėtesnė. Viduramžiais keramikos estafetę perėmė Kinija, Indija, Vidurinė Azija ir kiti musulmonų kraštai.

XX a. atsirado nauja „liepsnojančio“ stiliaus kryptis – modernas (pranc. – „naujas“). Keramikos pakilimas daugelyje kraštų prasidėjo po Antrojo pasaulinio karo. Vis daugiau kūrinių buvo sukuriama be žiedžiamojo rato, todėl prie keramikos lengviau prisitaikė nemokantys žiesti įvairių meninių profesijų žmonės. Dažniau naudotas konstravimas iš molio plokščių ir skulptūrinis lipdymas. Naujausias periodas keramikoje dar vadinamas šiandieniniu arba postmodernistiniu [1, 15].

Lietuvos primityvios keramikos ištakos siekia neolito laikotarpį (IV-III t-metis pr. Kr.). Archeologai neolito keramiką skirsto į:

- 1) Nemuno
- 2) Narvos
- 3) Pamario

Tai šiurkštūs plačiaangiai, smailiadugniai ir plokščiadugniai puodai, lipdyti rankomis ir puošti duobutėmis, brūkšneliais ir virvelės antspaudais. I t-mečio pr. Kr. pabaigoje paplito grublėtoji keramika – dideli kibiro formos puodai, apdrėbti skystu moliu. Pirmaisiais amžiais po Kr. paplito brūkšniuotoji keramika – įvairaus dydžio lipdyti puodai su žolės gniužulu apdailintu paviršiumi. Primityvūs puodai iš molio, maišyto su žvirgždu, buvo daromi iki XX a. pradžios. X a. pasirodė ant sukamų stovylų žiesti puodai ir krosnys jiems degti. XIV-XV a. miesto puodžiai pradėjo žiesti ant kojomis sukamo rato ir vartoti glazūrą. Gražiausiais XIX a. pabaigos – XX a. pradžios lietuvių liaudies keramikos dirbiniais yra laikomi ašočiai, lekliai, lauknešėliai, dubenys, žvakidės, švilpynės ir kiti. Indai puošti augaliniais ir geometriniais motyvais, tapyti angobu ir raižyti grafitu.



2 pav. (a) Puodas. Nidos gyvenvietė, III–II tūkstantmetis pr. Kr. ir (b) ašotis XX a. pradžia

1 lentelė.

Lietuviškos keramikos chronologija

Amžius	Lietuva
XX	Kaulo porcelianas. Profesionalioji keramika
XIX	Žiedinės krosnys
XVIII	Fajanso dirbiniai
XVI	Dirbiniai su glazūra
XV	Pradėtos gaminti čerpės. Pradėtas naudoti
XIV	Kojinis žiedžiamasis ratas. Pirmieji kokliai
XIII	Jau gamintos plytos
X	Paplito rankinis žiedžiamasis ratas
I-II	Grublėtoji keramika
m. pr. Kr.	
1000	Brūkšniuotoji keramika
2000	Šukinė duobelinė keramika
3000	Rutulinės amforos. Virvelinė keramika
4000	Smailiadugniai plačiaangiai puodai
5000	Pirmieji moliniai dirbiniai

Profesiniu atlikimo brandumu pasižymi XVI-XVII a. reljefiniai kokliai [16], kuriuose pavaizduoti portretai, žanrinės scenos ir buitiniai atributai. Jie glazūruoti ryškiomis spalvomis, pagaminti Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės amatininkų cechuose ir manufaktūrose. Taip pat buvo gaminami majolikos ir fajanso indai bei kiti dirbiniai.

Antrą kartą Lietuvos profesionalioji keramika atgimė XX a. nacionalinės dailės sąjūdžio metu. Pokario metais Lietuvos keramikai nekūrybiškai sekė liaudies menu: atskirus tautodailės ornamentus ir jų elementus nuo skrynių, margučių ir medžio raizinių mechaniškai perkeldavo ant pseudoklasikinių ir rytietiškų formų. Tematika ribojosi gamtos, tautosakos ir liaudies dainų interpretacija. Aštuntajame dešimtmetyje eksperimentiniais darbais, jų integracija į vaizduojamąją dailę pasireiškė jaunesni keramikai. Buvo atsisakyta tautinių tradicijų, įsivyravo skulptūrinė plastika, kuri leido greitai fiksuoti savo sumanymus. Populiaraus organinio stiliaus kūriniai „pražydo“ rožėmis, kriauklėmis, plevenančiais plaukais. Pirmą kartą išdegta *raku* keramika, įvyko parodomosios juodosios keramikos degimas Merkinėje [1, 15].

Keraminių masių žaliavos – tai gamtinės uolienos, išvalyti ir susmulkinti mineralai bei pramonės atliekos. Jos skirstomos į plastiškąsias ir neplastiškąsias, lydžiąsias ir nelydžiąsias. Pagrindinės plastiškosios žaliavos yra molis ir kaolinas, neplastiškosios – šamotas, smėlis, putnagas, kreida, sienitas, talkas ir kt. Šios medžiagos padeda sureguliuoti molio plastiškumą, dirbinio deformaciją ir traukimąsi bei glazūros ypatybes.

1. Plastiškos žaliavos. Plastiškumas – molio savybė sudaryti su vandeniu plastišką tešlą, kuri išlaiko jai suteiktą formą. Plastiškumas priklauso nuo molingosios substancijos, kurią sudaro kaolinitas, montmorilonitas ir hidrožėručiai [1, 15].

Molis – aliumosilikatinė nuosėdinė uoliena. Ją sudaro įvairūs mineralai: kaolinitas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kvarcinis smėlis (SiO_2), putnagai, gipsas, šarminiai metalai (K_2O , Na_2O), oksidai (Fe_2O_3 , MgO , TiO_2), vanduo ir organinės medžiagos. Nuo visų komponentų kiekio priklauso molio spalva,

plastiškumas ir lydumas. Pagal plastiškumą moliai būna labai plastiški, vidutiniškai ir nelabai plastiški, arba riebus ir liesi.

Molis būna įvairių spalvų, nuo balto iki juodo, dėl smėlio, geležies oksidų ir kitų priemaišų dažniausiai būna geltonas, rusvas arba melšvas. Po degimo keramikinė šukė dėl geležingų priemaišų įgyja nuo kreminės iki tamsiai raudonos spalvos atspalvius. Didelę reikšmę turi molio sukepimo (susitraukimo) laipsnis, taip pat intervalas tarp sukepimo ir deformacijos.

Pagal degimo temperatūrą skiriami žemos (iki 1100 °C), vidutinės (1100-1300 °C) ir aukštos (daugiau kaip 1300 °C) degimo temperatūros moliai; pagal lydumą – ugniai atsparūs (1580 °C ir daugiau), sunkialydžiai (1350-1580 °C), lengvalydžiai (mažiau kaip 1350 °C).

Kaitinant molį, keičiasi jo fizikinės bei cheminės savybės. 100-130 °C temperatūroje išgaruoja higroskopinis vanduo; 400-700 °C temperatūroje atsiskiria kristalizacinis vanduo ir molis praranda pirminį plastiškumo pavidalą, jis suakmenėja.

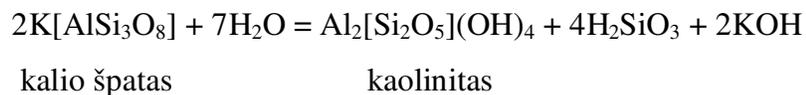
Pagal mineralinę sudėtį moliai skirstomi į:

- 1) Kaolinitiniai moliai – sudaryti iš kaolinito ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir galuazito ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- 2) Montmorilonitiniai moliai – sudaryti iš mineralų: montmorilonito ($(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$), monotermito ir nantronito.
- 3) Polimineraliniai bei hidrožėrutiniai moliai – pagrindiniai mineralai glaukonitas, ilitas ($(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$), muskovitas ($\text{KA}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

Lietuvos moreniniai moliai yra hidrožėrutiniai (apie 10 % kaolinito), karbonatingi (apie 10 % CaO ir 3 % MgO) ir geležingi (6-7 % Fe_2O_3). Šie moliai turi pašalinių priemaišų, daugiausia SiO_2 (apie 50 %). Įvairaus dydžio plotų molio randama visoje Lietuvoje. Jie gana plastiški, lengvai sukepa 950 – 1000°C temperatūroje. Kai kurie atsparūs ugniai iki 1200°C, sukepimo intervalas 30-50°C [1, 17, 18].

Kaolinas – tai šviesi nuosėdinė uoliena, susidedanti iš kaolinito ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir kitų mineralų. Jis yra baltas, kartais pilkas, gelsvas,

rusvas, žalias. Palyginti su moliu, turi daugiau kristalinio vandens. Kaolinito susidarymą galima pavaizduoti:



2. Neplastiškos žaliavos (liesikliai). Ne visi natūralūs plastiškieji moliai tinka keramikos dirbiniams. Džiovinant ir degant jie dažnai labai traukiasi, deformuojasi ir skilinėja. Kad to nebūtų, į molį dedama natūralių ir dirbtinių liesiklių, kurie didina molio masės poringumą.

Populiariausi liesikliai yra kvarcinis smėlis ir šamotas. Taip pat naudojamos medžio pjuvenos, spalvai, drožlės, akmenis anglies dulkės, kūryklų šlakai, kurie degant dirbiniams sudega, o keraminė šukė tampa porėta [1, 15].

Kvarcinis smėlis turi iki 98 % silicio oksido. Visiškai gryno kvarco pasitaiko labai retai. Silicis būna bespalvis, baltas arba pilkas. Plačiai vartojamas stiklo ir keramikos pramonėje, lydosi 1414°C temperatūroje.

Kvarcinis smėlis yra pagrindinė glazūrų žaliava. Jis netirpsta vandenyje, atsparus rūgštims. Paprastai keramikoje vartojamas kvarcinis smėlis, turintis silicio oksido ne mažiau kaip 90 %, o baltajai keramikai – tik grynas kvarcinis smėlis.

Šamotas – dirbtinis liesiklis. Tai degto ir susmulkinto molio grūdėliai. Būna aukštos (1300°C) ir žemos (600-900°C) degimo temperatūros šamotas.

Stambus šamotas efektyviau liesina, molis lengviau džiūsta, mažiau traukiasi. Jis vartojamas ugniai atspariems gaminiams, statybinei ir dekoratyviniai keramikai liesinti, smulkus – plonasieniams dailiosios keramikos gaminiams.

3. Lydžiosios žaliavos (fliusai). Fliusai – yra lydūs medžiagų priedai, naudojami metalurgijos, stiklo ir keramikos pramonėje. Jie didina molio sukepumumą, mažina šukės poringumą ir žemina glazūros lydymosi temperatūrą. Efektyviausi fliusai yra šarminių metalų oksidai (Na₂O, K₂O, CaO), karbonatiniai dariniai (CaCO₃, MgCO₃) ir mineralai [1,15].

Kalcio karbonatas (CaCO₃) – arba kalcitas, klintys, yra organinės kilmės uoliena, susidariusi iš kalkinių skeletų, kriauklių. Gamtoje randama kelių pavidalų: kalkių, marmuro ir kreidos. Turi molio, dolomito ir geležies oksido priemaišų. Kaitinant CaCO₃ skyla į CaO ir CO₂, o CaO, jungdamasis su atitinkamais oksidais, virsta silikatais, aluminatais, feritais.

Putnagai - kitaip dar vadinami feldšpatais, lauko špatais, silikatų klasės mineralai, sudarantys apie pusę žemės plutos masės. Būna kalio, natrio ir kalcio atmainų:



Jie šviesios spalvos, kuri ne visada sutampa su lydinio spalva. Putnagai yra pagrindiniai glazūrų bei keraminių masių komponentai. Jie degimo metu sąveikauja su kitais komponentais, gerokai sumažina keraminės masės lydymosi temperatūrą ir padidina klampumą.

Magnezitas (MgCO₃) - karbonatų klasės mineralas. Grynas magnezitas turi 47,82 % MgO ir 52,18 % CO₂. Gamtoje randamas amorfinis arba kristalinis, baltos, gelsvai pilkos spalvos. Kaitinamas 800-900°C temperatūroje pavirsta į kaustinį magnezitą MgO, kuris kaip fliusas naudojamas aukštesnės degimo temperatūros dirbinių keraminėms masėms.

Dolomitas (CaMg(CO₃)₂) – svarbi statybinė žaliava. Grynas dolomitas sudarytas iš 54 % CaCO₃ ir 46 % MgCO₃. Keramikoje vartojamas molio masėms ir glazūroms, nes yra aktyvus fliusas.

Keramikoje kaip fliusas dar vartojami: nefelino sienitas (K₂O·Na₂O·2Al₂O₃·9SiO₂), perlitas, spodumenas ličio rūdų mineralas (Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂), kalcio silikatas (CaOSiO₂), kalcio fosfatas (Ca₃(PO₄)₂), geležies oksidai. Taip pat vartojamas maltas stiklas ir šlakas.

Molio masėms paruošti taip pat vartojamos keraminę šukę sutvirtinančios medžiagos: talkas – magnio hidrosilikatas (3MgO·4SiO₂·H₂O), pirofilitas - (Al₂O₃·4SiO₂·H₂O), kordieritas - (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), grafitas, korburundas – silicio karbidas (SiC) [1, 15, 17, 19].

Keraminių gaminių klasifikacija galima pagal daugelį pasirinktų kriterijų. Visi keramikos dirbiniai skirstomi į grubiuosius, dailiuosius ir ugniai atparius. Pagal paskirtį keramika būna statybinė, techninė ir specialioji; pagal keraminę šukę – stambiagrūdė ir smulkiagrūdė, glazūruota ir neglazūruota, balta ir spalvota. Pagal išdegto molio struktūrą dirbiniai skirstomi į poringuosius ir sukepusius. Poringojo dirbinio šukė vandenį sugeria iki 20 %, sukepusiojo – iki 5 % (porcelianas – mažiau kaip 0,5 %).

Terakota (it. terra cotta – degta žemė) – tai poringa, neglazūruota, natūralaus raudono molio keramika išdegta aukštesneje nei 700°C temperatūroje. Raudonas molis sudarytas daugiausia iš aliuminio ir kalio silikatų, geležies oksido, kalcio ir magnio karbonatų. Natūralią molio spalvą galima pakeisti pigmentais arba oksidais. Terakotos dirbiniai gali būti angobuojami, išdegti spalvinami skiesta akvarele, dengiami vaško ir terpentino mišiniu. Terakotos dirbiniai yra patys seniausi pasaulyje. Tai lipdyti ir žiesti indai, architektūrinės ir apdailos detalės, smulkioji skulptūra [20-23].

Terra Sigillata (lot. atspausta žemė) – raudonai ruda, truputį blizganti romėnų keramika, dažnai būna su atspausytu puodžiaus ženklu. Manoma, kad tai yra terakota, padengta koloidine skysta molio suspencija, vadinamąja molio glazūra; galbūt pridėta potašo bei vyno nuosėdų. Dirbinys išdegamas 960°C temperatūroje [1, 24, 25].



3 pav. Juodoji keramika: (a) puodas-urna, Egliškių pilkapynas IV-III a. pr. Kr. ir (b) XX a. juodosios keramikos gaminiai

Juodoji keramika yra žinoma nuo antikos laikų; ji buvo naudojama Romos imperijoje, Babilone ir kituose kraštuose. Romėnai juodosios keramikos dirbinius vadino „terra nigra“ (juodoji žemė). Lietuvoje juoduosius puodus, dar vadinamus juodpuodžiais, bunkiais, čerpėmis, lekais, sagonais, nuo neatmenamų laikų gamino amatininkai. Ši keramikos rūšis ypač buvo paplitusi XIX a. Pietų Dzūkijoje. Juoduosiuose puoduose buvo laikomi maisto produktai, gaminamas maistas. Ši keramika buvo vertinama dėl patvarumo, ilgaamžiškumo, redukcijos paliestas puodų paviršius gražiai blizgėjo, panėšėjo į metalo, ketaus dirbinius. Juodosios keramikos indai išsiskyrė neįmantriomis formomis, buvo šiek tiek dekoruoti.

Juodoji keramika – tai žemos temperatūros (iki 1100° C) keramika. Jos gamybos technologija yra nesudėtinga, paprastai degama kubilinėse arba keturkampėse lauko krosnyse. Baigiantis degimui, į krosnį prikraunama sakingų malkų. Degios medžiagos šioje temperatūroje negali sudegti, o susidaręs anglies monoksidas prasiskverbia į dirbinio šukę, molyje esančios geležies dalelės susilydo ir indai sustiprėja, įgyja metalo spalvą [1, 15].

Raku technika – senas japonų molio apdorojimo būdas. Ši keramika – žemos degimo temperatūros, liesos masės ir lengvalydės glazūros keramika, kuri išdegama atviroje liepsnoje, dažniausiai per vieną kartą. Šiam degimui yra paruošiama liesa masė iš kaolino, smėlio, talko, raudono bei balto molio ir šamoto grūdelių. Dažniausiai iš šios masės rankomis lipdomi paprastų formų dirbiniai. Išdžiūvę jie glazūruojami lengvalyde glazūra ir degami žemoje 750 – 880°C temperatūroje [1, 15].

Majolika (it. maiolica) vadinami poringi, žemos (940-980°C) degimo temperatūros dirbiniai, dažniausiai padengti nepermatoma arba skaidria glazūra. Dekoruojiama ant degtos arba nedegtos glazūros (emalio), kartais yra dekoruojama angobais (spalvoti moliai) ir dengiama spalvotomis skaidriomis glazūromis. Senovinė majolika dengta alavo emaliais ir puošta mėlynais, rudais piešiniais priskiriama prie alavinio fajanso. Šiuo metu majolika vadinamas paprastasis fajansas, dengtas alavo emaliu. Iš jo gaminami buitiniai

indai, krosnių kokliai, sieninės plytelės, statulėlės, įvairios vazos ir kiti dekoratyviniai gaminiai [1, 26 - 28].

Fajansas (pranc. faience) – balto molio, smulkiaporė keramika, padengta skaidria, bespalve glazūra. Pagrindinė fajanso masė susideda iš silicio oksido ir molio, kurio sudėtyje būna daug įvairių priemaišų: CaCO_3 , Fe_2O_3 , Na_2O ir kt. Nuo priemaišų rūšies ir kiekio labiausiai ir priklauso pagamintų gaminių savybės. Fajansas skirstomas į tris rūšis: kalkinį, molinį ir kietąjį (dailųjį). Labiausiai paplitęs kietasis fajansas: iš jo gaminami buitiniai indai, santechnikos gaminiai ir apdailos plytelės. Pirmą kartą fajansas išdegamas $1250\text{--}1280^\circ\text{C}$, su glazūra – $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$, o po dekoravimo antglazūriniais dažais $600\text{--}900^\circ\text{C}$ temperatūroje [1, 15, 19].

Akmens masė – sukepęs molio ir kitų uolienuų mišinys, kuris pasižymi dideliu mechaniniu stiprumu ir atsparumu rūgštims. Sukepusiai keramikai gaminti naudojami ugniai atsparūs ir sunkiai besilydantys moliai, kurių sukepimo intervalas siekia daugiau kaip 200 laipsnių. Sukepusios šukės spalva būna gan šviesi, pilkšvo ar šviesių gelsvų, rusvų, rausvų atspalvių ir priklauso nuo naudojamų žaliavų užterštumo geležies junginiais. Toks gaminyje gali būti ir neglazūruotas, nes beveik nelaidus vandeniui (sugeria 0,5-5 %), degamas $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ temperatūroje. Šios masės gaminiai, atsižvelgiant į jų panaudojimą, skirstomi į šias grupes:

- 1) dekoratyvinius gaminius ir buitinius Indus;
- 2) architektūrinius gaminius;
- 3) techninius gaminius (cheminei pramonei ir sanitarinėms priemonėms).

Porcelianas (it. porcellana, portug. porcelana) laikomas aukščiausios rūšies keramika. Šukė balta, sukepusi ir persišviečianti, beveik nelaidi vandeniui. Manoma, kad pavadinimas kilęs iš panašumo į jūrų kriauklę (Porcella), kurios vidus blizga kaip perlamutras. Porceliano dirbinių būta jau VI-VII a. Kinijoje, o nuo XVIII a. pradžios išmokta gaminti ir Europoje.

Porceliano sudėtyje yra kaolino, kvarco, putnago bei kitų papildomų žaliavų. Yra išskiriama daug porcelianų rūšių. Pagal masės sudėtį jis būna

kietasis arba minkštasis. Kietajame porceliane yra daugiau kaolino ($\pm 15\%$). Prieš glazūravimą jis degamas 1000°C , su glazūra – $1350\text{-}1450^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Kietajam porcelianui priskiriami ir specialieji porcelianai: biskvitinės statuetės (mažos statulėlės), mozaikinės plytelės, ugniai atsparus porcelianas, elektrotechninis porcelianas.



4 pav. XV a. vietnamietiško porceliano pavyzdžiai [29]

Į minkštąjį porcelianą dedama daugiau putnago; išdegamas $1200\text{-}1250^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Minkštasis porcelianas skirstomas į dvi pagrindines rūšis: natūralų arba angliškąjį ir prancūziškąjį. Angliškas, kaulo arba fosfatinis porcelianas gaminamas į porceliano masę pridedant $40\text{-}60\%$ kaulų pelenų ir išdegant $1250\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Prancūziškas arba minkštasis fritinis porcelianas turi mažai plastinių medžiagų, todėl formuojant dedama klijų [29-36].

Ugniai atsparūs gaminiai – tai gaminiai, kurie atlaiko aukštesnę, kaip 1580°C temperatūrą ir staigius bei pakartotinius temperatūros svyravimus. Gaminama iš kaolino, ugniai atsparaus molio, šamoto ir kitų ugniai atsparių mineralinių medžiagų presavimo, trombavimo būdu. Šie gaminiai ypatingai svarbūs šiuolaikinėje metalo, stiklo, keramikos ir chemijos pramonėje.

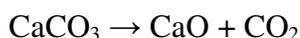
Architektūrinę keramiką sudaro įvairūs statybiniai gaminiai: plytos, tuščiaviduriai blokai, čerpės; apdailos gaminiai: sienų ir grindų plytelės; puošybos elementai: reljefiniai lipdiniai, kokliai, skulptūros, vazos ir pan. [1, 15, 19].

Degimas – pats svarbiausias keramiko kūrybos etapas. Degimo metu keramikos dirbiniuose vyksta sudėtingas medžiagų keitimasis: keraminė masė suakmenėja, tampa tvirta, chemiškai atspari, įgyja tik jai būdingas estetines savybes. Įvairūs keramikos dirbiniai degami vieną, du arba tris kartus, o kartais ir daugiau. Vieną kartą degami neglazūruoti dirbiniai (čerpės, plytos, vazonai ir kt.), du kartus – glazūruoti (majolika, fajansas), tris kartus – dekoruoti antglazūriniais dažais ir paausuoti (porcelianas).

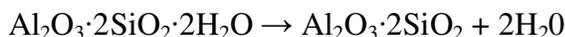
Pirmojo degimo metu vyksta šie procesai:

1. 100-250°C temperatūroje pasišalina laisvas (2-6 %) higroskopinis vanduo.

2. 300-400°C temperatūroje išdega organinės medžiagos. Tačiau greitai keliant temperatūrą ir nesant pakankamai deguonies, dalis medžiagų nesudega. Dėl redukcinės aplinkos tokios šukės vidurys būna juodas. Toliau keliant temperatūrą skaidosi karbonatai, kurių visada turi molis ir formavimo masės:



3. Kai temperatūra 580-600°C, iš kaolinito kristalų išsiskiria vanduo, molio masė suakmenėja ir jos jau nebeįmanoma padaryti plastiška.



4. Aukštesnėje temperatūroje prasideda masės brendimas (950-1000°C), sukepimas (1000-1250°C) ir vėliau – stiklėjimas.

5. Aukštesnėje kaip 500°C temperatūroje, oksidacinėje aplinkoje geležies oksidas (Fe₂O₃) masę nudažo raudonai; spalvos intensyvumas priklauso nuo jo kiekio. Esant 560-780°C temperatūrai, išgaruoja geležies sulfatas (FeSO₄).

6. Nuo 500 iki 1000°C temperatūroje porceliano ir fajanso masėje vyksta dekarbonizacija, t.y. joje skyla kreida, klintys ir dolomitas, o 1100-1360°C temperatūroje išsilydo putnaginiai mineralai.

Svarbi keramikos charakteristika - degimo intervalas. Tai – temperatūra, kurioje degamas molis įgyja keraminės šukės ypatybes, o gaminiai nepraranda

savo formos. Kuo didesnis šis intervalas, tuo lengviau išdeginti keraminius dirbinius. Keraminės šukės susidarymas taip pat priklauso ir nuo degimo aplinkos. Ji gali būti oksiduojančioji, neutrali, redukuojančioji. Degimo aplinka priklauso nuo kurui sudeginti naudojamo oro kiekio. Oksiduojančioji aplinka susidaro, kai dūmuose būna 4-5 % deguonies, neutrali – apie 1,5 %, redukuojančioji – < 1 %.

Dailioji keramika gali būti skirstoma į:

- 1) labai žemos (730-920°C);
- 2) žemos (940-1100°C);
- 3) vidutinės (1120-1250°C);
- 4) aukštos (iki 1480°C);
- 5) labai aukštos (1500-2000°C).

degimo temperatūros dirbinius. Žemoje temperatūroje išdeginama terakota, terra sigillata, juodoji keramika, raku ir majolika; vidutinėje – akmens masė ir fajansas, aukštoje – porcelianas, labai aukštoje – ugniai atspari keramika [1].

1.1.2 Keramikos konservavimo metodai

Būtina archeologinių radinių ir juose slypinčios informacijos išlikimo sąlyga yra tinkamas jų konservavimas. Molio dirbinių randama tyrinėjant įvairių laikotarpių vietas. Dažniausiai tai yra indai, kiti buitiniai reikmenys, amatininkų darbų priemonės, taip pat laidojimo urnos. Aptinkama tiek degto, tiek nedegto molio dirbinių. Indai ir urnos bei kiti keramikos dirbiniai dažniausiai randami šukių pavidalu, nes žemėje jie sutrupa dėl mechaninio viršutinio dirvos sluoksnio spaudimo, užkritus akmenims ar atliekant žemės darbus. Be to, žemėje keramiką veikia ir kiti „cheminiai-biologiniai“ veiksniai, tokie kaip augalų šaknys, neretai peraugančios kiaurai per molį, dirvožemio drėgmė, druskos, mikroorganizmai ir kt. Be to, iškasus iš žemės radinį, kur jis pragulėjo šimtus ar net tūkstančius metų, suardoma per daugelį metų

nusistovėjusi pusiausvyra tarp keramikos radinio ir jį supančios aplinkos. Tai pagreitina jo irimą, kurį būtina sustabdyti [4, 37, 38].

Radinių būklė stabilizuojama juos konservuojant laboratorijoje, tačiau nuo iškasimo iki visiško konservavimo paprastai praeina nemažai laiko, per kurį gali įvykti nepataisomi pokyčiai. Lauko sąlygomis atliekamas pirminis keramikos konservavimas, kuris apsaugo keraminį dirbinį iki jo nugabenimo į konservavimo laboratoriją. Labiausiai paplitęs yra toks pirminis keramikos konservavimo eiliškumas [37, 39]:

- (I) keraminės šukės nuvalymas nuo mechaninių priemaišų;
- (II) praplovimas;
- (III) džiovinimas;
- (IV) įsotinimas polimerinėmis medžiagomis.

Taip užkonservuotos keraminės puodynės nuotrauka pavaizduota 5 paveiksle.



5 pav. Užkonservuota archeologinė molinė puodynė

Kartais yra konservuojamos atskiros keramikos šukės, kartais (jeigu numatoma greitai restauruoti) šukės iškart sukljuojamos ir konservuojamas visas gautas pavyzdys. Dekonservavus atliekamas tolesnis šukių restauravimo-klijavimo procesas bei tonavimas. Restauruotos tos pačios molinės puodynės nuotrauka pateikta 6 paveiksle.



6 pav. Restauruota archeologinė molinė puodynė

Mokslininkai, dirbantys kultūros paveldo apsaugos srityje, nuolat susiduria su stiklo, keraminių dirbinių, popieriaus, metalų ir jų lydinių konservavimo problema: kaip užkonservuoti tiriamą objektą, nepažeidžiant to objekto paviršiaus struktūros bei cheminės sudėties [40, 41]. Ganėtina neseniai kultūros vertybėms konservuoti buvo pradėta taikyti zolių–gelių chemijos technologija [5, 42, 43]. Apsauginės objektų konservavimui dangos, gautos patikimomis zolių-gelių chemijos procedūromis atskleidžia potencialius šio metodo privalumus: paprastumą ir efektyvumą [6, 43-45].

Deja, kol kas šioje srityje atliekami tyrimai yra pavieniai ir negausūs. Iki šiol pasiūlytose zolių–gelių metodikose kultūros vertybėms konservuoti dažniausiai pradiniais reagentais yra naudojami įvairių cheminių elementų alkoholiatai, kurie yra labai brangūs, greitai oksiduojasi ar hidrolizuoja ore bei pasižymi gana toksišku poveikiu supančiai aplinkai [41, 46, 47].

Kaip minėta, kultūros vertybių konservavimas yra labai specifinis uždavinys, nes beveik kiekvienam apsaugomam objektui reikalinga sukurti individualią konservavimo metodiką. Vienas iš tradicinių kelių tokiems uždaviniams spręsti būtų naujų neorganinių medžiagų, kurios tapdamos keramikos konservavimo dangomis išlaikytų savo kaip konservuojančio reagento savybes, paieška.

Neseniai panaudojus naujo tipo neorganinius polimerus karboksilatoaliumoksanus [48-50], buvo sukurta modifikuoto zolių–gelių

metodo technologinė popieriaus konservavimo procedūra [51, 52]. Visi popieriaus pavyzdžiai (nekonservuoti, su danga ir dekonservuoti) buvo patikrinti SEM (skanuojančios elektronų mikroskopijos) metodu. Heksanatoaliumoksanu konservuoti ir dekonservuoti popieriaus pavyzdžiai vizualiai niekuo nesiskyrė nuo nepadengtų apsaugine danga pavyzdžių. Šie tyrimai parodė, kad karboksilatoaliumoksanai gali būti sėkmingai naudojami popieriaus apsauginių nuo irimo dangų gamybai.

„Zolių–gelių chemijos“ grupė jau daugiau nei 10 metų vysto zolių–gelių sintezės vandeniniuose tirpaluose metodus įvairioms keraminėms medžiagoms gauti. Naujaisi darbai yra paskelbti tarptautiniuose žurnaluose [53-65]. Pagrindiniai zolių–gelių vandeninėje terpėje metodo privalumai yra sintetinamų junginių aukštas fazinis grynumas. Be to, sintezė paprasta, ekonomiškai, neteršianti gamtinės aplinkos ir nereikalaujanti sudėtingos bei brangios aparatūros. Panaši zolių–gelių chemijos proceso idėja gali būti pritaikyta paruošti efektyvioms zolių–gelių dangoms, kurios būtų panaudotos kultūros vertybėms konservuoti. Tačiau konservavimo procesas dėl skirtingos specifinio konservuojamojo objekto ir apsauginės dangos cheminės sudėties ir dėl galimų fazių sąlyčio riboje vykstančių cheminių reakcijų gali destruktiviai įtakoti konservuojamą istorinę vertybę [2]. Todėl norint išvengti galimos tarpusavio medžiagų sąveikos, yra būtinas kruopštus keraminio dirbinio apibūdinimas [3, 66].

1.2 Keramikos tyrimo metodai

Senovinės keramikos gaminiai yra gausiausi eksponatai, kurie buvo tyrinėjami, kad suteiktų mums daugiau žinių apie praėjusiuose amžiuose gyvenusias civilizacijas. Todėl archeometriniai metodai, kurie jungia archeologiją ir mineralogiją, įgyja vis didėjančią dėmesį. Pagrindinis šių tyrimų tikslas nustatyti pirminių žaliavų apdorojimo sąlygas, prigimtį ir jų kilmės vietą, degimo temperatūras ir degimo krosnies savybes. Archeologiniai radiniai dažnai yra tiriami kiekybine analitine technika, kuri naudojama mineralų ir uolienu charakterizavimui [67]. Keramikos glazūros, pigmentai bei gamybai naudojamas molis suteikia informaciją apie keramikos gamybos technologijas, žaliavų šaltinius bei senovinių amatų kelius [68]. Dauguma šių detalių gali būti nustatyta atsargiu sandaros ir cheminiu savybiu tyrinėjimu, siekiančiu mikro ar nano lygį.

Keramikos kokybiniam ir kiekybiniam nustatymui yra naudojami įvairūs analizės metodai. Vienas labiausiai paplitusių yra Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (XRD). Tai yra neardomasis instrumentinis tyrimo metodas, plačiai naudojamas mineralams, cheminiams junginiams ir jų atmainoms identifikuoti bei kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams, kristalų dydžiui nustatyti [2, 69-71].

Kokybinė Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė yra pagrįsta tuo, jog kiekviena fazė turi savo specifinę kristalų gardelę. Šią gardelę sudaro atominių plokštumų šeimos, kurių atstumų tarp plokštumų dydžiai yra būdingi tik tos fazės kristalų gardelei. Todėl rentgenogramoje bus matoma šią fazę atitinkanti difrakcinių maksimumų sistema. Daugiafazės medžiagos rentgenogramoje bus matomi visoms fazėms priklausantys difrakciniai maksimumai ir bendras difrakcinis vaizdas bus visų difrakcinių maksimumų suma. Fazės, kurios kiekis medžiagoje nedidelis, bus matomi tik patys intensyviausi maksimumai. Jeigu fazės kiekis yra žemiau jautrumo ribos, tai rentgenogramoje iš viso nematysime šios fazės difrakcinių maksimumų.

2. lentelė.

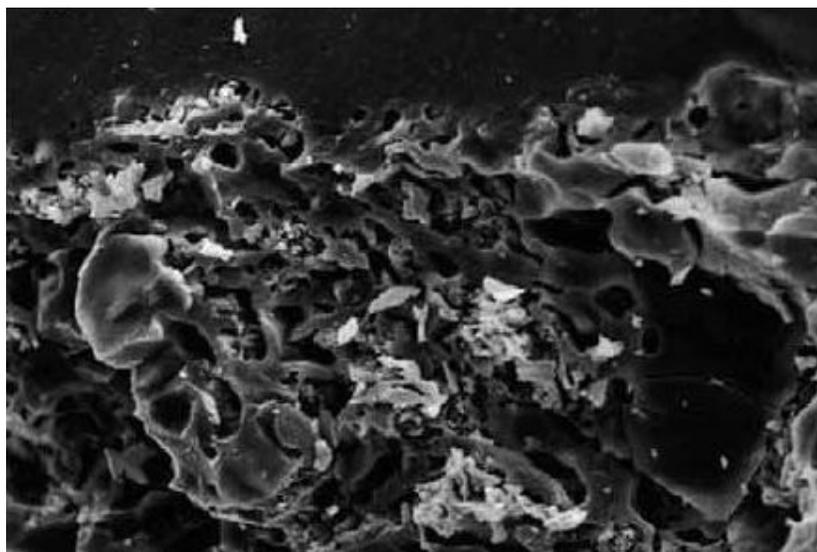
Pagrindinių fazių, aptinkamų keramikoje XRD metodu, pavadinimai ir cheminės formulės [2, 69, 72, 73].

Eil. Nr.	Pavadinimas	Cheminė formulė
1.	Albitas	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
2.	Amfibolas	$(\text{Na},\text{K})(\text{Ca},\text{Fe})_2\text{Al}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
3.	Anortitas	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
4.	Aragonitas	CaCO_3
5.	Britolitas	$(\text{Ca},\text{Y})_5(\text{SiO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$
6.	Chloritas	$(\text{Mg},\text{Fe})_{6-n}(\text{Al},\text{Fe})_n(\text{OH})_8 \cdot \text{Al}_n\text{Si}_{4-n}\text{O}_{10}$
7.	Diopsidas	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
8.	Diopfazas	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$
9.	Dolomitas	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
10.	Enstatitas	$(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$
11.	Epidotas	$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
12.	Hematitas	Fe_2O_3
13.	Ilitas	$(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
14.	Kalcitas	CaCO_3
15.	Kaolinitas	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$
16.	Kvarcas	SiO_2
17.	Magnetitas	Fe_3O_4
18.	Mikroklinas	$(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
19.	Montmorilonitas	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
20.	Muskovitas	$\text{KAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
21.	Ortoklazas	KAlSi_3O_8
22.	Rutilas	TiO_2
23.	Sanidinas	KAlSi_3O_8
24.	Špinelis	MgAl_2O_4
25.	Viustitas	FeO
26.	Volastonitas	$\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$

Metodo jautrumas įvairioms fazėms labai skirtingas ir gali būti nuo dešimtųjų procento dalių iki kelių masės procentų [72].

Rentgeno spinduliuotės difrakcija gali nustatyti kristalines fazes, kaip kvarcą, kristabolitą, mulitą ir kt. [2, 29, 74]. Šis metodas plačiai paplito dėl savo universalumo, gaunamų rezultatų patikimumo, mažos eksperimentų trukmės, tikslumo ir galimybės spręsti uždavinius, kurių kitais cheminės ar instrumentinės analizės metodais išspręsti nepavyksta. Be to, Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė svarbi ir tuo, kad ja galima analizuoti įvairios fizinės būsenos medžiagas – miltelius, plonas dangas ir kietuosius kūnus. Pastaruoju metu, naudojant sudėtingas kompiuterines programas, šis metodas pradėtas taikyti ne tik kristalinėms, bet ir pusiau amorfinėms medžiagoms [75]. Dėl šių aukščiau išvardintų privalumų kietųjų medžiagų mineralinę sudėtį geriausia nustatyti Rentgeno spinduliuotės difrakcine analize [71].

Skenuojanti elektronų mikroskopija (SEM) sujungta su Rentgeno dispersine analize (EDX) yra puiki tyrinėjimo priemonė įvairiose mokslo srityse, o ypač daug šios technikos pritaikymų rasta sprendžiant archeologinės keramikos problemas [29, 69, 76-78]. SEM leidžia gauti aukštos rezoliucijos keraminių paviršių atvaizdus, taip pat galima puikiai studijuoti ir keraminių šukių vidų, jai analizei naudojama perlaužta ar perpjauta keraminės šukės dalis [79].

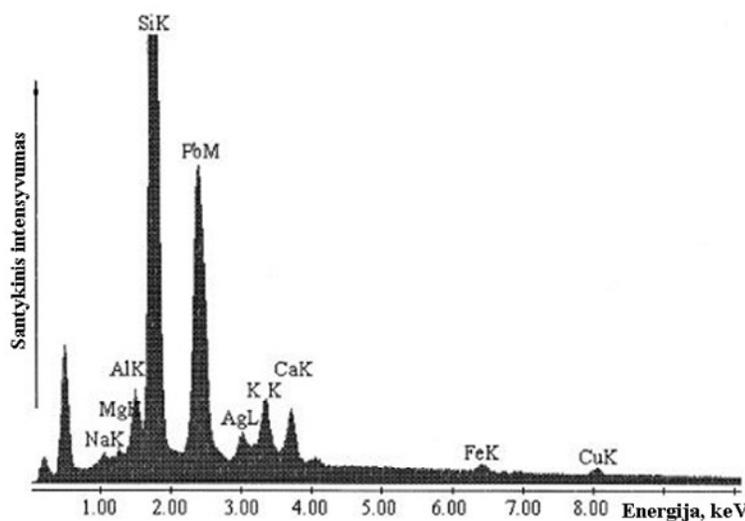


7 pav. Terra Sigillata keramikos SEM nuotrauka [24]

Kad gauti geras nuotraukas, mėginio paviršius yra skenuojamas slenkančiu, gerai sufokusuotu elektronų spinduliu, kurio energija yra tarp 0,5 - 30 keV. Šių pirminių elektronų sąveika su mėginiu sukelia elektronų ir fotonų emisiją, iš kurių svarbiausi yra antriniai. Šie antriniai elektronai ir suteikia informaciją apie paviršiaus topografiją ir elementų paplitimą [79]. Kadangi keramikos bandiniai yra nelaidūs, tai laidumo padidinimui jų paviršius dažnai apgarinamas aukso milteliais [80] arba anglies miltelių sluoksniu [81].

SEM leidžia apibūdinti fizines ir chemines keramikos ypatybes [68]. Tyrinėjant mikrocheminius ir mikrostruktūros duomenis, gautus naudojant SEM techniką, galime apibūdinti fizikocheminius virsmus gaminant keramiką, nustatyti keramikos degimo sąlygas ir pan. [75].

Rentgeno spindulių dispersinės analizės tyrimai leidžia atlikti pusiau kiekybinę keraminių kūnų, glazūrų, mineralinių pigmentų analizę [78, 81, 82-84].



8 pav. Tipiškas lustro EDX analizės spektro vaizdas [81]

Atliekant Rentgeno spindulių dispersinę analizę nustatyta, kad pagrindiniai elementai įeinantys į keraminių gaminių sudėtį yra silicis ir aliuminis. Gauti rezultatai dažniausiai išreiškiami metalų oksidais ir jų koncentracija siekia 40 – 80 % SiO_2 ir 10 – 30 % Al_2O_3 . Taip pat keramikoje randami ir mažesni kiekiai Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Pagrindinis

Rentgeno spindulių dispersinės analizės trūkumas, kad tai yra kokybinė analizė, kurios pagalba galime nustatyti tik elementus, kurių mėginyje yra ne mažiau 0,3 - 0,5 %. Norint atlikti tikslesnę analizę, reikia pasitelkti kitus analizės metodus.

Keramikos morfologijai tyrinėti naudojama ir daugiau mikroskopų. Vienas iš labiau paplitusių yra transmisinis (peršvietimo) elektroninis mikroskopas (TEM). Tai mikroskopas, kurio matomą difrakcinio kontrasto vaizdą sukuria didelės energijos 50-1000 keV elektronai. Dabartinių elektroninių mikroskopų didinimas siekia 1000000x, o skiriamoji geba 1 nm. Aukštos erdvinės rezoliucijos TEM leidžia nustatyti tokias specifines savybes, kaip keramikos gaminių inkluzijų prigimtį [68]. Plačiausiai šis mikroskopas pritaikomas tiriant šiuolaikinių blizgių glazūrų nanoeilės morfologiją [85, 86].

Makro morfologijai tirti yra naudojama optinė mikroskopija (OM) [78, 87]. OM gali būti naudojama charakterizuojant didelius keraminių dirbinių defektus, tačiau nematomus plika akimi [77, 88].

Raman spektroskopija gali būti panaudojama kokybinei keramikos, pigmentų, molių naudotų analizei sudėčiai nustatyti. [73, 89-92]. Ypatingai paplitusi glazūrų ant keramikos analizė [28]. Ji nereikalauja jokio mėginio paruošimo. [90]

Ramano spektroskopija yra vienas iš labiausiai paplitusių metodų, naudojamų archeometrijos laboratorijose. Spektrometro sujungimas su optiniu mikroskopu praplėtė metodo pritaikymą, atsirado galimybė analizuoti heterogeninius bandinius bei žymiai sumažėjo tyrimams reikalingi medžiagų kiekiai. Ramano spektroskopija plačiai taikoma keramikos analizei [35]. Ji pasižymi portatyvumu, atsparumu interferencijai, aukšta erdvine ir spektrine rezoliucija. Tai yra nedestruktyvus metodas, kurį galima pritaikyti nesimetriškos formos bandinių analizei [7]. Ramano spektroskopija yra labai efektyvi tiriant kovalentiškai susijungusioms medžiagoms: kuo daugiau elektronų yra susijungę tarpatominiais ryšiais, tuo stipresnis gaunamas signalas [29]. Metodas nėra tinkamas visoms archeologinėms analizėms, pvz. tirti metalų priemaišoms keramikoje, nes beveik visi gryni metalai Ramano

spektroskopijos pagalba neaptinkami. Ramano spektrinę analizę gali sužlugdyti natūraliai fluorescuojančios organinės medžiagos, atominė fluorescencija kai kuriose medžiagose [93]. Nepaisant visų trūkumų, Ramano spektroskopija puikiai suderinama su kitais analizės metodais, naudojamais keramikos tyrimams [94, 95].

Bangos ilgio dispersinė Rentgeno spindulių antrinės emisijos arba Rentgeno spindulių fluorescencinė spektrometrija (XRF) yra cheminių elementų kokybinės bei kiekybinės analizės neardantis instrumentinis metodas, pagrįstas jų antrinės emisijos Rentgeno spindulių bangos ilgių ir intensyvumų matavimu. Pirminis spindulys iš Rentgeno spindulių šaltinio apšviečia bandinį ir sužadina cheminių elementų antrinę emisiją, kurios bangos ilgiai naudojami kokybinei, o intensyvumai - kiekybinei analizei atlikti. Spektro linijų dispersija gaunama, panaudojant prieš detekciją difrakciją kristale. Rentgeno fluorescencinis spektrometras leidžia kontroliuoti daugelio matricų bandinių elementinę sudėtį kelių ppm tikslumu [13, 75, 76].

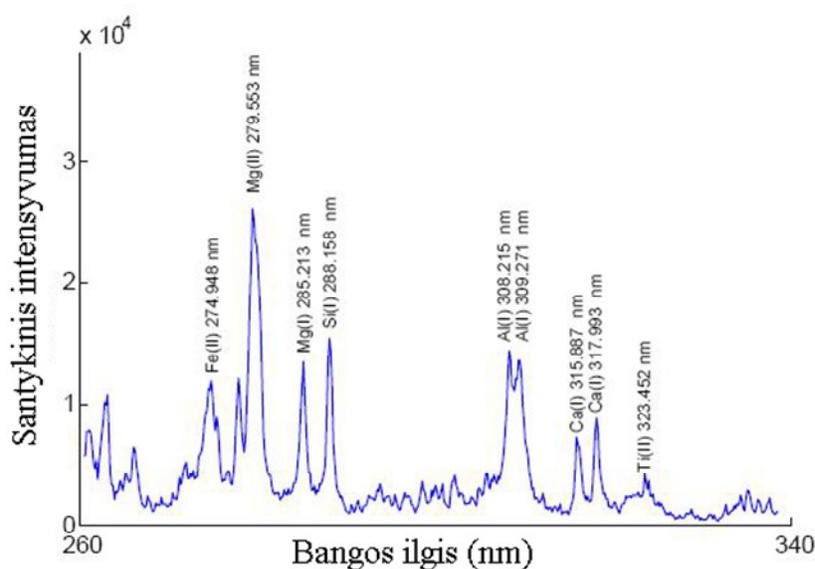
Rentgeno spindulių fluorescencinė analizė yra plačiai taikoma spektroskopinė technika mineralų identifikavimui, nustatant elementinę sudėtį pigmentuose, paveiksluose, keramikos gaminiuose, metalo lydiniuose, monetose ir kituose archeologiniuose eksponatuose. Pagrindiniai šio metodo privalumai, kad tai yra neardomoji technika, kuri gali atlikti kokybinę ir kiekybinę multielementinę analizę su geru glaudumu ir tikslumu [71, 76, 96]

Tačiau šis metodas turi ir trūkumų: nepakankamas jautrumas, kad nustatytų, kai kuriuos svarbius elementus, negali atpažinti elementų, lengvesnių už silicį, bei atskirti bandinių su identiška ar net panašia elementine sudėtimi. Rezultatų tikslumas priklauso ir nuo mėginio paviršiaus struktūros: tyrinėjant objektus su grublėtu paviršiumi gaunami daug didesni rezultatų nukrypimai nuo kitų analizės metodų, negu analizuojant lygius paviršius [97].

Mikro Rentgeno fluorescencinė spektroskopija yra analitinė technika, kuri ypač tinkama archeologinių radinių tyrinėjimui, kadangi yra nenaikinanti, greita, universali, visapusiška ir multielementinė. [26, 98]. Mikro Rentgeno fluorescencinė spektroskopija turi dar didesnių privalumų lyginant su paprasta

XRF, kadangi yra sukurtos mažos ir portatyvios sistemos, kurios gali būti naudojamos in-situ analizei muziejuose ir galerijose [98].

Medžiagos sudėtį galima nustatyti panaudojant lazerio spinduliuotę. Sufokusuotas pulsuojantis lazerio spindulys išgarina nedidelį medžiagos kiekį ir paverčia jį plazma. Pagal plazmos spinduliuojamą spektrą galima nustatyti medžiagos sudėtį. Toks metodas vadinamas lazeriu indukuoto pramušimo spektroskopija (LIBS) [24, 99].



9 pav. Terra Sigillata keramikos LIBS spektras [24]

LIBS pritaikoma nustatant glazūrų [99], keramikos, juvelyrikos ir metalinių dirbinių [100] rastų atliekant archeologinius kasinėjimus elementinę sudėtį. Atliekant keraminių dirbinių analizę mėginiuose buvo nustatyti šie pagrindiniai elementai: Fe, Mg, Si, Al, Ca ir Ti. Pagrindinis LIBS analizės trūkumas, kad šis metodas leidžia nustatyti tik pusiau kiekybinę sudėtį, nes standartai archeologinėms medžiagoms dar nėra sukurti. [100, 101].

LIBS pranašumas analizuojant archeologines medžiagas prieš kitus analizės metodus yra tai, kad ši technika beveik nedestruktyvi, analizei pakanka labai mažo mėginio kiekio, nereikia specialaus mėginio paruošimo, gaunama tiksli kokybinė sudėtis, analizė atliekama greitai ir galima pritaikyti rutiniams matavimams. Taip pat šio metodo galimybės analizuoti nelaidžius

mėginius, tokius kaip keramika, didina metodo pranašumus prieš kitas tradicines procedūras [24, 102].

Keramika gaminama degant molius, kurie turi sąvyje 40 – 80 % silicio. Didžioji dalis silicio yra kristalinėje kvarco formoje, kurio liuminescencinės sąvybės keičiasi degimo metu. Buvo ištirta galimybė matuoti kvarco jautrumo pakitimus ir tai susieta su archeologinių keraminių eksponatų degimo temperatūra. Jautrumo pakitimai tyrinėti termoluminescencija (TL) ir optiškai paskatinta liuminescencija (OSL). Didžiausias dėmesys buvo skirtas įvertinti kvarco ir titnago degimo temperatūras [103].

Termoluminescencija ir optiškai paskatinta liuminescencija jau pusę amžiaus yra naudojama nustatant nuosėdinių uolienų amžių. Kadangi nuosėdinės uolienos ir keramika yra sudaryta iš tokių pačių molio mineralų (kvarco, lauko špato), tai šie metodai buvo pritaikyti ir archeologinės keramikos datavime [104, 105]. Nors tai yra ardančioji technika, tačiau analizę galima atlikti su 10 ir mažiau miligramų medžiagos [81]. TL ir OSL metodais galima nustatyti keramikos pagaminimo datą su 10 % ir mažesne paklaida [106].

Keletas spektrinių metodų yra naudojama nustatant keraminių gaminių elementinę sudėtį. Pirmiausia tyrimams pradėta naudoti optinė emisinė spektroskopija (OES), vėliau ji buvo pakeista atominė absorbcinė spektroskopija (AAS), dar vėliau indukuotos plazmos spektroskopija (ICP). Indukuotos plazmos spektroskopija (ICP) jungta su masių spektroskopija (ICP-MS), atominė emisinė spektroskopija (ICP-AES), optinė emisinė spektroskopija (ICP-OES) [71].

Liepsnos atominė absorbcinė spektroskopija (LAAS) ir atominė absorbcinė spektroskopija – tai paprasti kiekybiniai analitiniai metodai, ypatingai naudingi, kai reikia greit nustatyti mažus elementų kiekius. Šiais metodais galima analizuoti apie 70 elementų. Dėl savo paprastumo, pigumo, greitumo bei tikslumo šie analizės metodai yra vieni iš dažniausiai naudojamų metalų pėdsakų nustatymui. Metodo jautrumas siekia apie 0,05-0,1 ppm. Šie metodai puikiai gali būti pritaikyti ir archeologinės keramikos [107, 108],

glazūrų charakterizavimui [76]. Tikslus cheminės sudėties žinojimas archeometriniuose tyrimuose padeda identifikuojant keramikos kilmės vietą [109]. Pagrindinis šios technikos trūkumas, kad ji yra ardančioji. Tačiau tobulėjant technikai analizei užtenka ir 100 mg ar mažiau keramikos pavyzdžio [110].

Indukuotos plazmos atominės emisijos spektroskopija pasižymi tokiais analitinėmis savybėmis: aukštu glaudumu, atrankumu ir jautrumu, ilga tiesine priklausomybe, mažomis nustatymo ribomis, silpna matricos įtaka rezultatams. Pagrindinis ICP-AES metodo pranašumas yra tas, kad galima nustatyti keletą elementų vienu metu ir taip sutaupyti analizei reikalingą laiką. Šių savybių dėka ICP-AES labai išpopuliarėjo įvairiuose archeologinės keramikos technologiniuose, charakterizavimo ir kilmės tyrimuose [111-113]. Nors analizės trukmė ir sutrumpėjo, tačiau daugiausia laiko užima mėginio paruošimas analizei. Dažniausiai pavyzdžiai cheminei analizei trinami agatiniuose grūstuvuose arba malami specialiuose malūnuose iki miltelių pavidalo. 20-100 mg keramikos pavyzdžio sumaišoma su dvigubu kiekiu ličio metaborato (LiBO_2) ir iškaitinama grafitiniam tiglyje 1100°C temperatūroje 30 minučių. Gautas lydinys tirpinamas 10 % azoto rūgštyje, skiedžiamas ir analizuojamas ICP-OES. [110]. Kitoje literatūroje mėginys maišomas su penkis kartus didesniu ličio metaborato kiekiu, sulydomas 910°C temperatūroje ir tirpinamas 1,5 mol/l HNO_3 [112]. Buvo ištirtas ir keramikos mineralizavimas mikrobangų krosnelėje. Tyrinėta rūgščių mišinių santykių, mineralizavimo trukmės, slėgio ir temperatūros įtaka mėginio paruošimui [112]. Gauti puikūs rezultatai, leido vietoje paprasto mėginio paruošimo naudoti, naudoti keramikos mineralizaciją mikrobangų krosnelėje, o tai ženkliai sumažino mėginio paruošimo trukmę iki analizės.

Indukuotos plazmos optinė emisinė spektroskopija naudojama keramikos elementinės sudėties nustatymui [114, 115]. Kadangi pėdsakiniam elementų nustatymui ICP-OES metodu trukdo keramikoje esantis kalcis ir šarminiai metalai, tai greta dažnai atliekama ir indukuotos plazmos masių spektroskopija. ICP-MS metodu galima lengviau ir greičiau nustatyti retuosius

žemės elementus, norint tai padaryti ICP-OES reikalingas papildomas mėginio atskyrimas prieš matavimą, o tai ilgina laiką ir didina analizės kainą. ICP-MS metodo panaudojimas vis didėja ir dėl galimybių išmatuoti priemaišų koncentracijas bent keliomis eilėmis mažesnes negu atominės absorbcijos metodu [116, 117].

Tiriant kristalinių medžiagų struktūrų skirtumus, vertingos informacijos gali suteikti infraraudonųjų spindulių spektrai. Jiems būdingas didelis absorbcijos juostų skaičius, be to, kai kurios absorbcijos juostos apibūdina tam tikras atomų grupes, o jų intensyvumas dažnai tiesiogiai proporcingas šių grupių koncentracijai [72]. Infraraudonoji spektroskopija (IR) ir jos modifikacija Furjė infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) yra galingos technikos, kurios pateikia medžiagos molekulinis antspaudus. IR spektroskopija yra puiki alternatyva keramikos sudėčiai nustatyti, kadangi tai paprastas, greitas ir patikimas analitinis įrankis. Analizei reikalingas kiekis yra miligramo eilės, mėginio atrankos procedūra irgi labai paprasta. Atrinktas mėginys gerai sumaišomas KBr ir iš gauto mišinio suspaudžiama tabletė, kurios sudėtis toliau išmatuojama infraraudonųjų spindulių spektroskopu [69, 118, 119].

Tyrinėjant keramikos pavyzdžius buvo įvertinta FTIR spektroskopijos galimybės nustatant keramikos cheminę ir mineraloginę sudėtį [3, 82]. Keramikos charakterizavimui yra būtinos cheminių ir mineraloginių sudėčių žinios. Keramikos sudėtis priklauso nuo pradinių panaudotų žaliavų, apdirbimo, degimo temperatūros. Žalioje keramikoje galime rasti šiuos pagrindinius komponentus: molio mineralus sumaišytus su kvarcu, lauko špatais ir karbonatais. Degant keramiką keičiasi jos sudėtis priklausomai nuo pradinės sudėties ir skirtingų veikiančių sąlygų. Pvz. hematitas gaunamas tik degant keramiką oksiduojančioje aplinkoje, sanidinas randamas tik keramikoje, kuri prieš degimą turėjo mažus CaO kiekius [3, 120].

Terminės ir Rentgeno difrakcinės analizių metodais molio mineralus atpažinti vieną nuo kito yra sudėtinga, nes šiais metodais gaunami duomenys yra panašūs. Kartu panaudojus ir IR spektroskopijos metodą, galima

pakankamai patikimai nustatyti, kokie molio mineralai vyrauja ir bent apytiksliai įvertinti jų kiekybinę sudėtį [72, 74].

3 lentelė.

Kintančios sudėties mineralams būdingų pagrindinių absorbcijos juostų išsidėstymas [2, 3, 72, 88].

Mineralai	Bangos skaičius ν, cm^{-1}
Kaolinitas	3694, 3650, 3620, 1114, 1032, 1010, 936, 912, 790, 752, 693, 537, 468, 430
Mulitas	3445, 2925, 1634, 1514, 1087, 908, 822, 556, 468
Muskovitas	3640, 1062, 1022, 990, 935, 754, 727, 553, 480, 412
Montmorilonitas	3629, 3437, 2926, 2360, 2341, 1634, 1507, 1385, 1044, 918, 797, 668, 526, 470, 427
Albitas	1157, 1105, 1039, 1005, 788, 746, 726, 652, 614, 598, 535, 477, 465, 432, 418, 402
Ortoklazas	1140, 1046, 788, 767, 745, 728, 649, 593, 540, 464, 435
Talkas	3676, 3460, 1168, 1079, 1014, 985, 797, 778, 668, 641, 620
Vermikulitas	1070, 995, 955, 810, 755, 685, 510, 450
Chloritas	987, 825, 763, 553, 460, 445 (455, 432)
Anortitas	1160, 1095, 1062, 950, 758, 733, 668, 575, 540, 482
Mikroklinas	1142, 1134, 1120, 1050, 1010, 768, 742, 728, 646, 584, 535, 463, 428
Ilitas	1030, 990, 948, 905, 815, 762, 490, 460, 431, 414
Hematitas	535, 475
Kvarcas	1160, 1082, 797, 778, 695, 512
Kalcitas	1420, 877, 714

Terminė analizė (TA) apima grupę metodų, kuriais medžiagų, mišinių bei reaguojančių mišinių fizinės ir cheminės savybės nustatomos kaip

temperatūros ar laiko funkcija. Bandiniai gali būti kaitinami ar šaldomi (dinaminis režimas) arba laikomi pastovioje temperatūroje (izoterminis režimas). Šie metodai, kaip Rentgeno analitinių metodų papildymas, dažniausiai naudojami sudūlėjusio uolinio grunto mineralų ir molingų mineralų, dirvožemių ir molių identifikavimui [72]. TA metodai suteikia informacijos, kurios kitais instrumentinės analizės metodais gauti neįmanoma arba labai sunku: savitąją šilumą, lydymosi temperatūrą, virsmo entalpiją, atmainų virsmus, kristalizacijos temperatūrą, stiklėjimo temperatūrą, skilimo efektus, reakcijos kinetiką, masės pokyčius, dehidrataciją [72, 121, 122].

Termogravimetrinė analizė (TG) – terminės analizės metodas, kuriuo matuojama ir užrašoma kaitinamos medžiagos masės priklausomybė nuo temperatūros ar laiko, esant tam tikram temperatūriniui režimui specifinėje dujų aplinkoje [72]. Šiuo metodu galima tirti masės pokyčius, skilimo temperatūrą, dehidroksiliaciją, terminį stabilumą, sudėtį [2]. Termogravimetrinės analizės metodas taikomas tada, kai dėl įvairių cheminių ar fizikinių pokyčių bandinys išskiria lakias medžiagas arba sąveikauja su aplinka, t.y. reakcijos metu tiriamos medžiagos masė sumažėja arba padidėja. Analizė atliekama keliant temperatūrą nuo kambario temperatūros iki 800/1400°C ir leidžia nustatyti tokias silicio polimorfines būsenas: kvarcą, kristobalitą, tridimitą. Kristobalitas susidaro kaitinant keramiką vidutinėje temperatūroje, tridimitas – aukštoje [29]. Vienas didžiausių TGA trūkumų yra tai, kad sunku tiksliai nustatyti kaitinamos medžiagos masės kitimo pradžią ir pabaigą, ypač tais atvejais, kai reakcijos vyksta viena paskui kitą ar net tuo pačiu metu. Šio trūkumo išvengiama kartu taikant diferencinę termogravimetriją (DTG) [123].

Diferencinė terminė analizė (DTA) – fizikinis ir cheminis tyrimo metodas, pagrįstas kaitinamos medžiagos ir etalono temperatūrų skirtumo matavimu, esant tam tikram temperatūriniui režimui specifinėje dujų aplinkoje [72]. Šiuo metodu galima tirti savitąją šilumą, lydymosi temperatūrą, perėjimo entalpiją, fazės virsmus, kristalizacijos temperatūrą, kristališkumo laipsnį,

stiklėjimo temperatūrą, skilimo efektus, reakcijos kinetiką, grynumą [72, 122, 124].

Kultūrinis paveldas paskutiniaisiais keleriais metais charakterizuojamas ir kitais, rečiau naudojamais kokybiniais ir kiekybiniais analizės metodais: protonų indukuota Rentgeno spinduliuote (PIXE) [125-129], elektronų paramagnetiniu rezonancu (EPR) [130], Mesbauerio spektroskopija [131-132], neutronine aktyvacine analize (NAA) [133-135], neutronų difrakcija (ND) [136-137], Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (XPS) [138], lazerio indukuota fluorescencija (LIF) [139].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1 Reagentai, medžiagos ir tirpalai

Disertacinio darbo eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudotas distiliuotas ir dukart distiliuotas vanduo, „ypatingai grynus“, „analiziškai grynus“ ir „chemiškai grynus“ klasifikacijos reagentai: sieros rūgštis (H_2SO_4), druskos rūgštis (HCl), acto rūgštis (CH_3COOH), natrio kalio karbonatas ($NaKCO_3$), boro rūgštis (H_3BO_3), natrio fluoridas (NaF), amonio molibdatas ($[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$), askorbo rūgštis ($C_6H_8O_6$), natrio peroksidas (Na_2O_2), trilonas B ($(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COONa)_2$), vario (II) sulfatas ($CuSO_4$), acetatinis buferis, indikatorius 1-(2-piridilazo)-2-naftolis ($C_{15}H_{11}N_3O$), indikatorius fenoltaleinas ($C_{20}H_{14}O_4$), kalio bromidas (KBr).

Etaloniniai tirpalai: *Si, Al, Na, K, Mg, Ca, Sr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb ir Sn*. Tirpalų ruošimui naudojami svėriniai, kuriuose yra 0,1 g metalo.

Metalinio Fe, Mn, Co, Cu, Cd ir Pb svėriniai kaitinant ištirpinami 10 ml praskiestos 1:1 santykiu azoto rūgštis.

Metalinio Mg, Al bei CaO ir ZnO svėriniai ištirpinami 10 ml praskiestos 1:1 santykiu druskos rūgštis.

Metalinio Ti ir Cr svėriniai kaitinant ištirpinami 10 ml praskiestos 1:4 santykiu sieros rūgštis.

Sn ir Ni_2O_3 kaitinant ištirpinamas 10 ml koncentruotų HCl ir HNO_3 rūgščių mišinys (3:1).

Gauti tirpalai supilami į matavimo kolbas ir praskiedžiami dukart distiliuotu vandeniu iki 1000 ml.

KCl, NaCl, $Sr(NO_3)_2$ svėriniai ištirpinami nedideliame dukart distiliuoto vandens tūryje ir matavimo kolbose praskiedžiami iki 1000 ml.

SiO_2 svėrinys sulydomas su 5 g natrio karbonato. Lydalas kaitinant ištirpinamas dukart distiliuotame vandenyje ir praskiedžiamas iki 1000 ml.

Visų gautų tirpalų 1 ml yra 100 μg metalo.

2.2 Aparatūra ir tyrimo metodai

Metalam nustatyti liepsnos atominės absorbcinės spektrometrijos (LAAS) metodu buvo naudojamas japonų firmos *Hitachi* 170-50 modelio atominis absorbcinis spektrometras. Kiekvieno metalo LAAS analizė buvo atliekama esant optimalioms sąlygoms, kurios pateiktos 4 lentelėje.

4 lentelė.

Pagrindinių metalų nustatymo sąlygos LAAS metodu

Metalas	Metalo nustatymo sąlygos			
	Bangos ilgis, nm	Srovės stipris, mA	Dujos	Dujų slėgis, Pa, 10^{-4}
Na	589,0	10	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	0,98
Mg	285,2	10	C_2H_2	2,45
K	766,5	15	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	0,98
Ca	422,7	10	C_2H_2	2,94
Fe	248,3	15	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	0,98
Co	240,7	10	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	0,98
Mn	279,5	10	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	1,47
Zn	213,8	15	C_2H_2	2,45
Cu	324,8	10	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	0,98
Sn	224,6	15	C_2H_2	3,43
Pb	283,3	10	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	0,98
Ni	232,0	10	C_2H_2	3,43
Sr	460,7	15	C_2H_2	2,45
Cr	357,9	10	C_2H_2	2,94
Cd	228,8	10	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	0,98

Siliciui ir titanui nustatyti spektrofotometriniu metodu buvo naudojamas fotometras *KFK-3*, 10 mm kiuvetė, optinis tankis matuotas esant $\lambda = 597$ nm ir $\lambda = 410$ nm.

Tiriamųjų pavyzdžių Rentgeno spindulių difrakcinė analizė buvo atliekama PANalytical X'Pert PRO difraktometru, naudojant $CuK\alpha_1$ spinduliuotės šaltinį ir Fe monochromatorių.

Pavyzdžių infraraudonieji spektrai buvo registruojami Perkin Elmer Spectrum BX FTIR spektrometru. Visi pavyzdžiai buvo sutrinami agato tiglyje, sumaišomi su gerai išdžiovintu (~1%) KBr ir presuojami į tabletes.

Keramikos morfologijai, mikrostruktūrai ir elementinei sudėčiai nustatyti buvo naudoti skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos ir Rentgeno spindulių dispersinės analizės metodai. Matavimai atlikti skleidžiamuoju elektronų mikroskopu EVO 50 (Anglija), sujungtu su dispersinės energijos Rentgeno spindulių spektrometru INCAx-sight (*Oxford Instruments* Anglija). Buvo naudojamas antrinių elektronų detektorius, greitinanti įtampa – 20 keV, darbinis atstumas – 10 mm. Elementinė sudėtis analizuota pagal L ir K spektrų linijas.

Terminė analizė atlikta Setaram TG-DSC12 ir STA 409 (Netzsch) terminiais analizatoriais. Tirti 29,65 – 32,47 mg dydžio mėginiai. Termogravimetriniai matavimai atlikti 25-1300°C temperatūriniam režime, temperatūros kėlimo greitis 20 °C/min, nešančios dujos – oras.

2.3 Analizės procedūros

Liepsnos atominės absorbcinės spektrometrijos analizei atlikti ruošti tokie tirpalai: 0,5 g sutrintos keramikos miltelių tirpinta 15 ml karališkos degtinės, nugarinta iki drėgnos druskos ir pripilta 10 ml koncentruotos HCl. Gautas tirpalas nugarintas iki pusės tūrio ir skiestas bidistiliuotu vandeniu iki žymės 50 ml kolbutėje [140].

Kadangi aliuminio, silicio ir titano nebuvo galima nustatyti LAAS metodu, šiems metalams nustatyti pasirinkta titrimetrinė ir spektrofotometrinė analizė. Atliekant titrimetrinę aliuminio ir spektrofotometrinę silicio bei titano keramikos analizę, 0,1 g mėginio tiglyje buvo sumaišoma su 1 g boro rūgšties ir 5 g natrio karbonato. Gautas mišinys sulydomas 700–750°C ir vėliau tirpinamas 90 ml šiltoje HCl (1:5). Gautas tirpalas skiedžiamas 500 ml kolboje bidistiliuotu vandeniu iki žymės.

Aliuminio kiekiui nustatyti naudojama titrimetrinė analizė su trilonu B [141]. Į paruoštą darbinį tirpalą aliuminiui nustatyti įpilamas trilono B perteklius, kuris, esant $\text{pH}=4,8-5,0$, su aliuminiu sudaro bespalvį kompleksinį junginį. Likęs nesureagavęs trilono B kiekis, pridėjus indikatoriaus 1-(2-piridilazo)-2-naftolio, nutitruojamas vario sulfatu tirpalu.

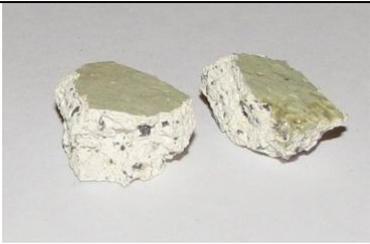
Nustatant silicį buvo matuojamas susidariusio mėlynojo silicio molibdeninio komplekso optinis tankis esant bangos ilgiui 597 nm ir kiuvetės ilgiui 10 mm. Komplexas susidaro reaguojant silicio rūgščiai su amonio molibdatu ir redukuojant askorbo rūgštimi [142].

Titanui nustatyti buvo naudojamas vandenilio peroksidas, kuris rūgštinėje terpėje sudaro su titanu geltonai oranžinį kompleksą. Komplexo optinis tankis buvo matuojamas esant bangos ilgiui 410 nm ir kiuvetės ilgiui 10 mm [143].

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Šiuolaikinės keramikos analizinis apibūdinimas

Šioje daktaro disertacijos dalyje apibendrinti šiuolaikinės keramikos tyrimo rezultatai. Šiuolaikinės keramikos charakterizavimui buvo panaudota dešimt skirtingų meninę vertę turinčių keramikos pavyzdžių, gautų iš P. Gudyno restauravimo centro Vilniuje ir Lietuvos nacionalinio dailės muziejaus fondų: 1) juodoji keramika; 2) puodo šukė; 3) Panevėžio baltas molis; 4) balto molio *Žuvėdros* šukė; 5) raudonas molis su glazūra; 6) Kozlovo vazos raudono molio šukė; 7) koklis su spalvota glazūra; 8) keramikos su žalia glazūra šukė; 9) keramika su išdegta bespalve glazūra; 10) keramika su išdegta glazūra, prisotinta CuO.

	
<p>Panevėžio baltas molis</p>	<p>Keramikos su žalia glazūra šukė</p>
	
<p>Koklis su spalvota glazūra XVI-XVII a.</p>	<p>Balto molio „Žuvėdros“ šukė</p>
	
<p>Keramika su išdegta bespalve glazūra</p>	<p>Keramika su išdegta glazūra, prisotinta CuO</p>

	
Kozlovo vazos raudono molio šukė	Raudonas molis su glazūra
	
Juoda keramika	IXX a. puodo šukė

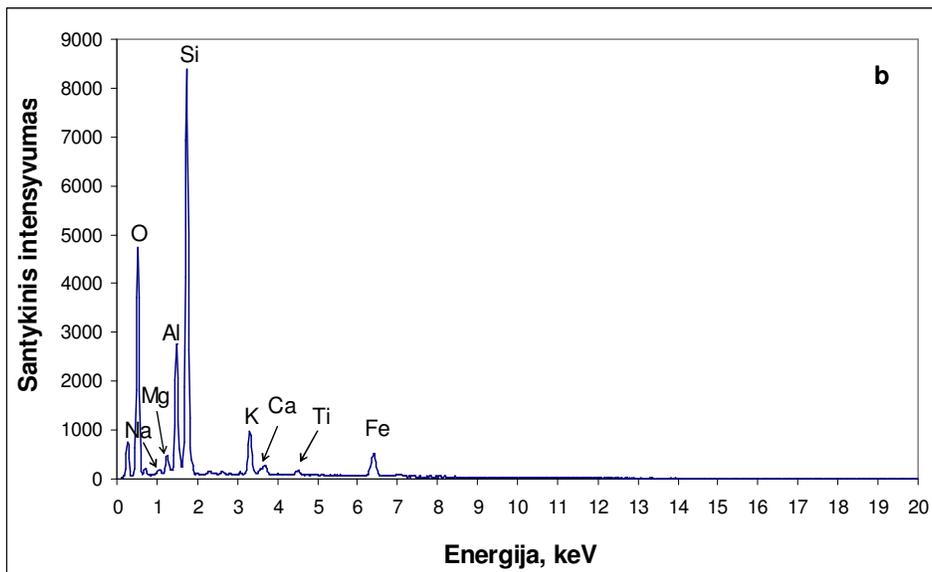
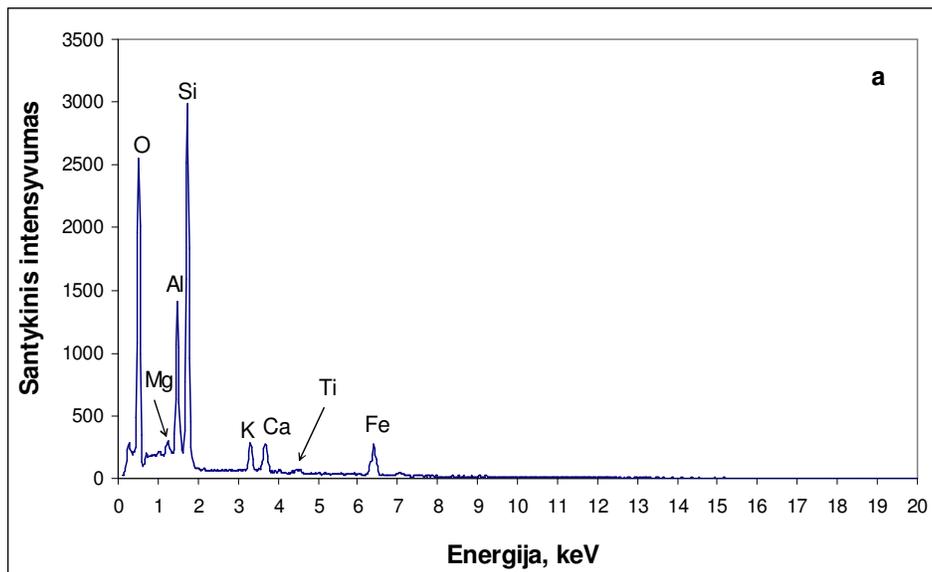
10 pav. Šiuolaikinės keramikos pavyzdžiai

Visi keramikos pavyzdžiai buvo tirti Rentgeno spindulių dispersinės, liepsnos atominės absorbcinės spektroskopijos, Rentgeno spindulių difrakcinės, IR spektroskopijos ir terminės analizės metodais. Paviršiaus morfologiniai tyrimai atlikti skleidžiamuoju elektronų mikroskopu.

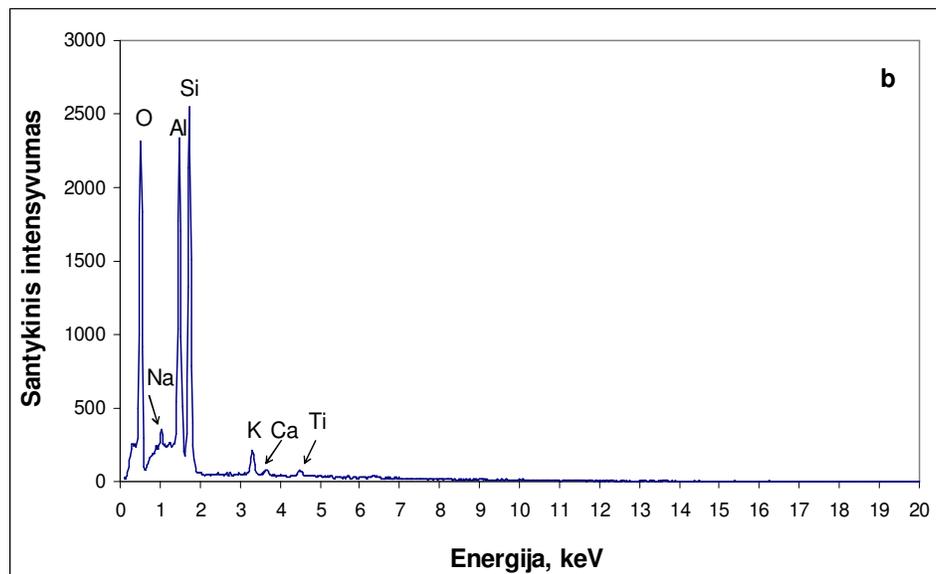
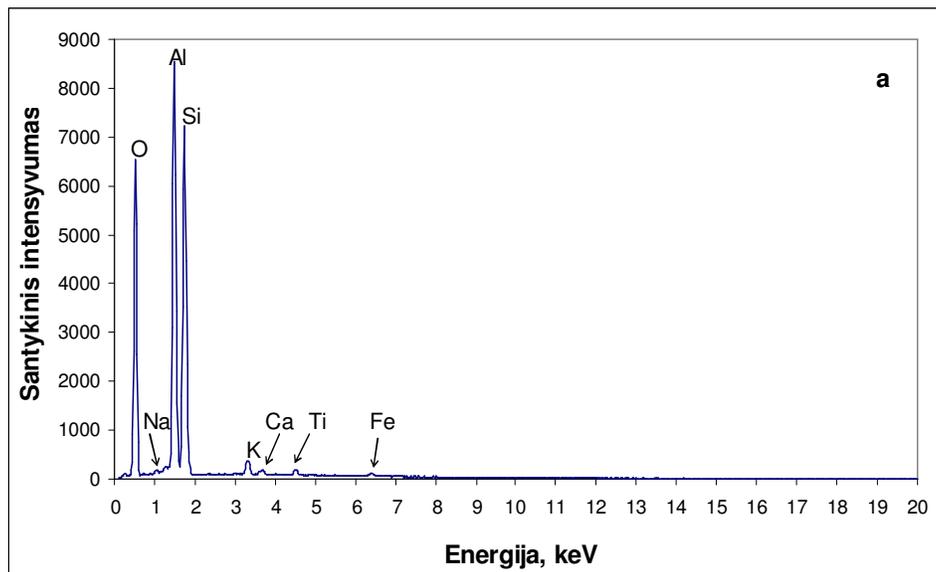
3.1.1 Elementinė analizė

3.1.1.1 Rentgeno spindulių dispersinė analizė

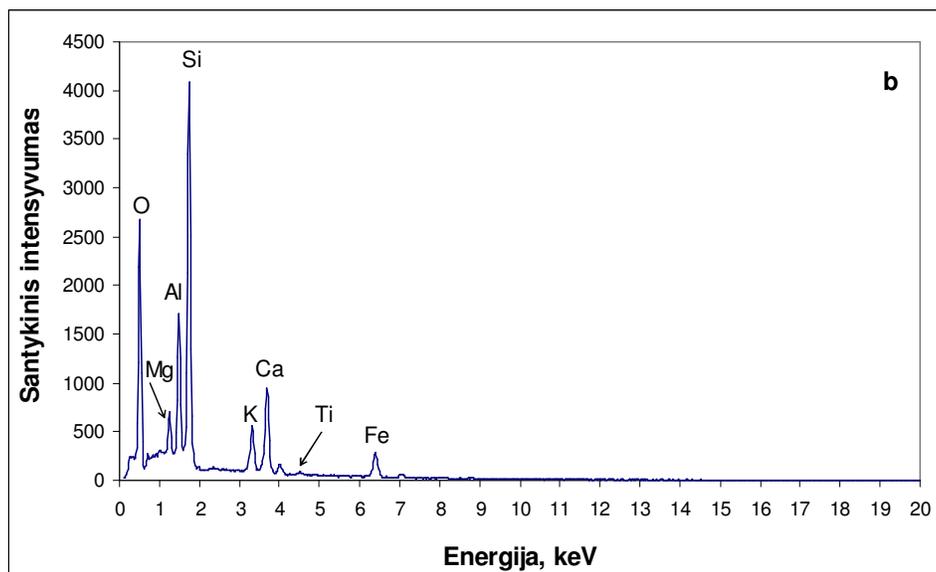
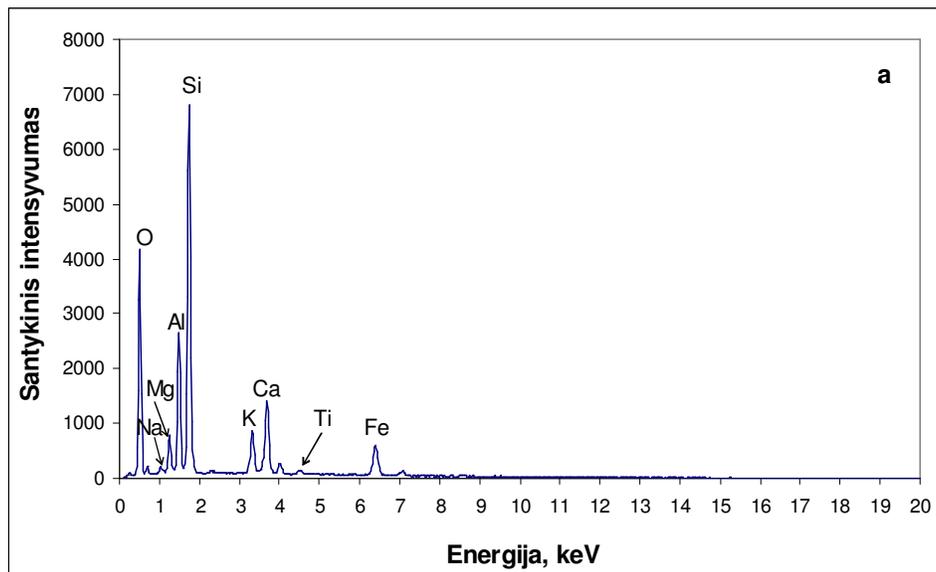
Tyrimus pradėjome nuo pavyzdžių elementinės sudėties nustatymo. Bangos ilgio (arba energijos, kuri išsiskiria, kai elektronai su keletu kilovoltų energijos smūgiuoja kietą bandinį) matavimai leidžia nustatyti, kokie pagrindiniai elementai įeina į keramikos sudėtį, t.y. atlikti kokybinę analizę [144]. Atlikus keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių dispersinę analizę, gavom EDX spektrus, kurie leido nustatyti pagrindinius keramikos sudėties elementus. Kaip matyti iš 11 – 15 paveikslų, dominuojantys elementai, nustatyti visuose keramikos pavyzdžiuose, yra silicis ir aliuminis, taip pat rasti mažesni natrio, magnio, kalio, kalcio, titano ir geležies kiekiai. Išsiskirinti deguonies smailė yra stebima visų pavyzdžių spektruose. Tai parodo, kad dominuojančios kristalinės fazės keramikoje yra metalų oksidai.



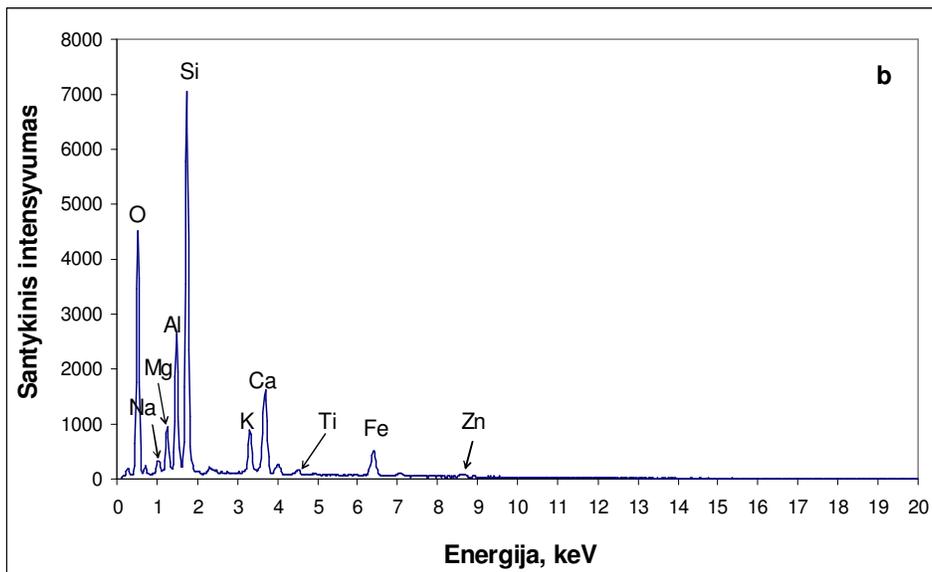
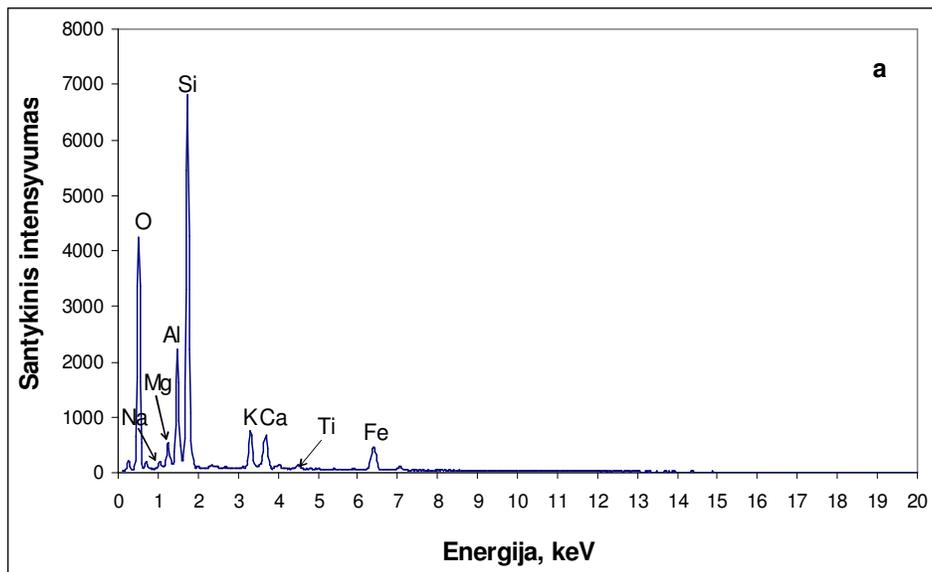
11 pav. EDX spektrai: a) juodoji keramika ir b) puodo šukė



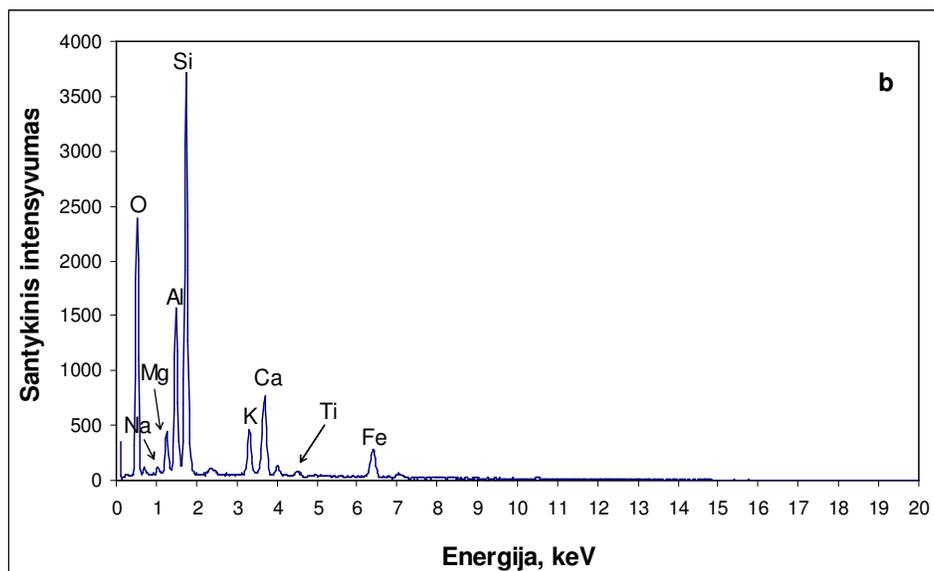
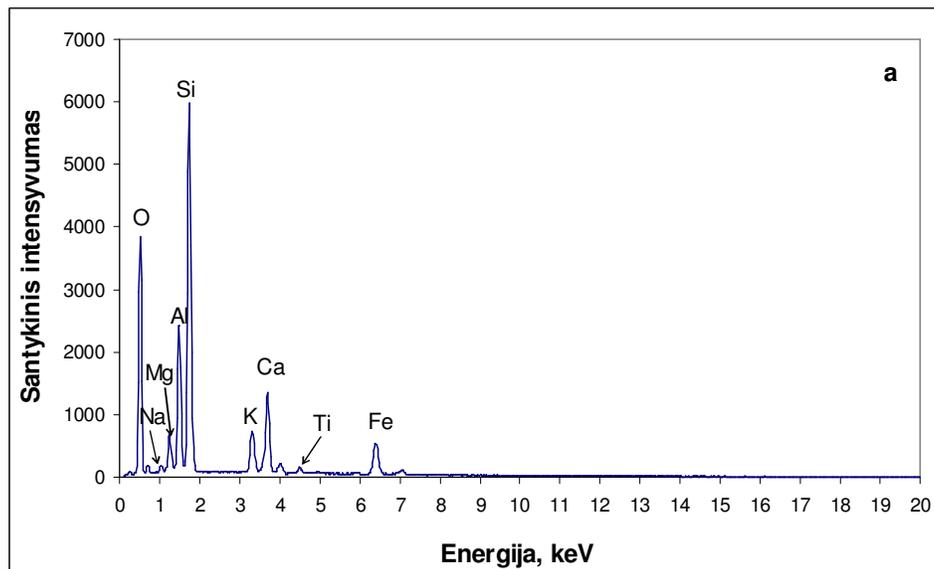
12 pav. EDX spektrai: a) Panevėžio baltas molis ir b) balto molio Žuvėdros šukė



13 pav. EDX spektrai: a) raudonas molis su glazūra ir b) Kozlovo vazos raudono molio šukė



14 pav. EDX spektrai: a) koklis su spalvota glazūra ir b) keramikos su žalia glazūra šukė



15 pav. EDX spektrai: a) keramika su išdegta bespalve glazūra ir b) keramika su išdegta glazūra, prisotinta CuO

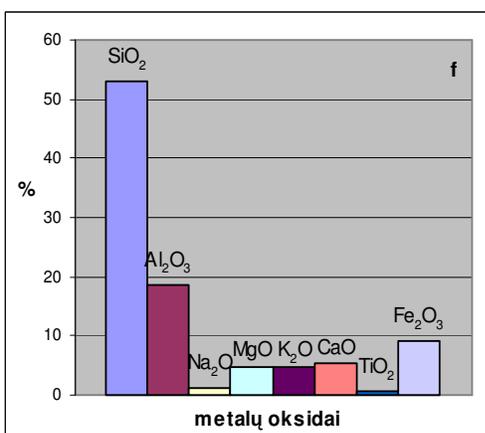
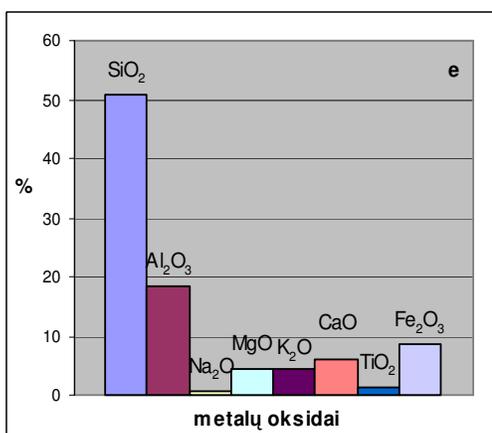
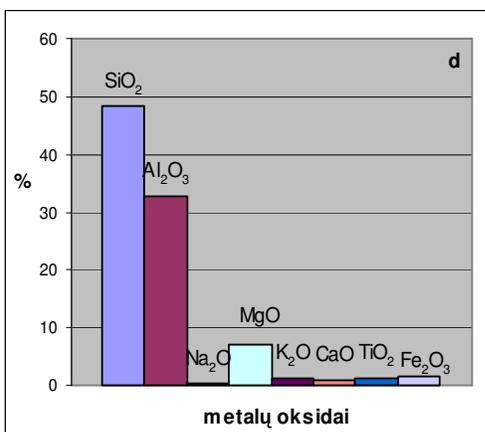
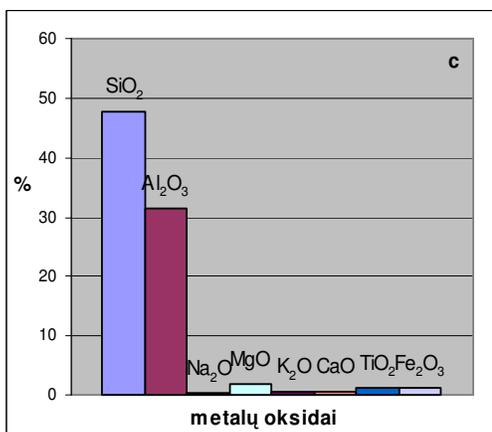
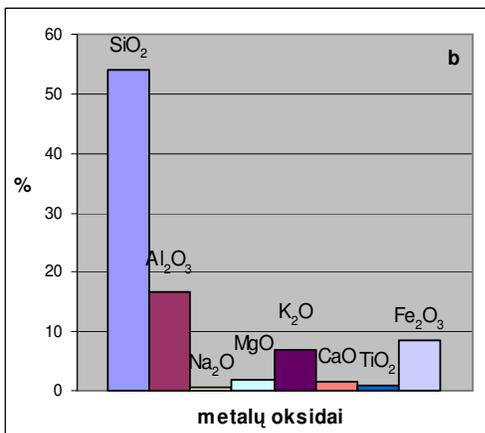
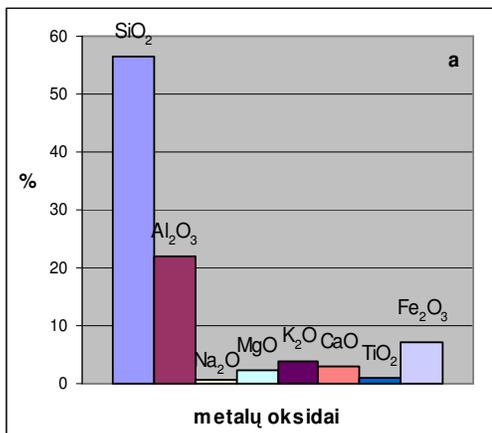
Vidutinis metalų, išreikštų metalų oksidais, santykis keramikos pavyzdžiuose nustatytas EDX analizės metodu yra pateiktas 16 paveiksle. Kaip matyti iš 16 paveikslų, juodosios keramikos ir puodo šukės pavyzdžiai savo sudėtimi yra panašūs ir be dominuojančių silicio (~55 %) ir aliuminio oksidų (~20 %) jie turi ir didesnius K_2O ir Fe_2O_3 kiekius.

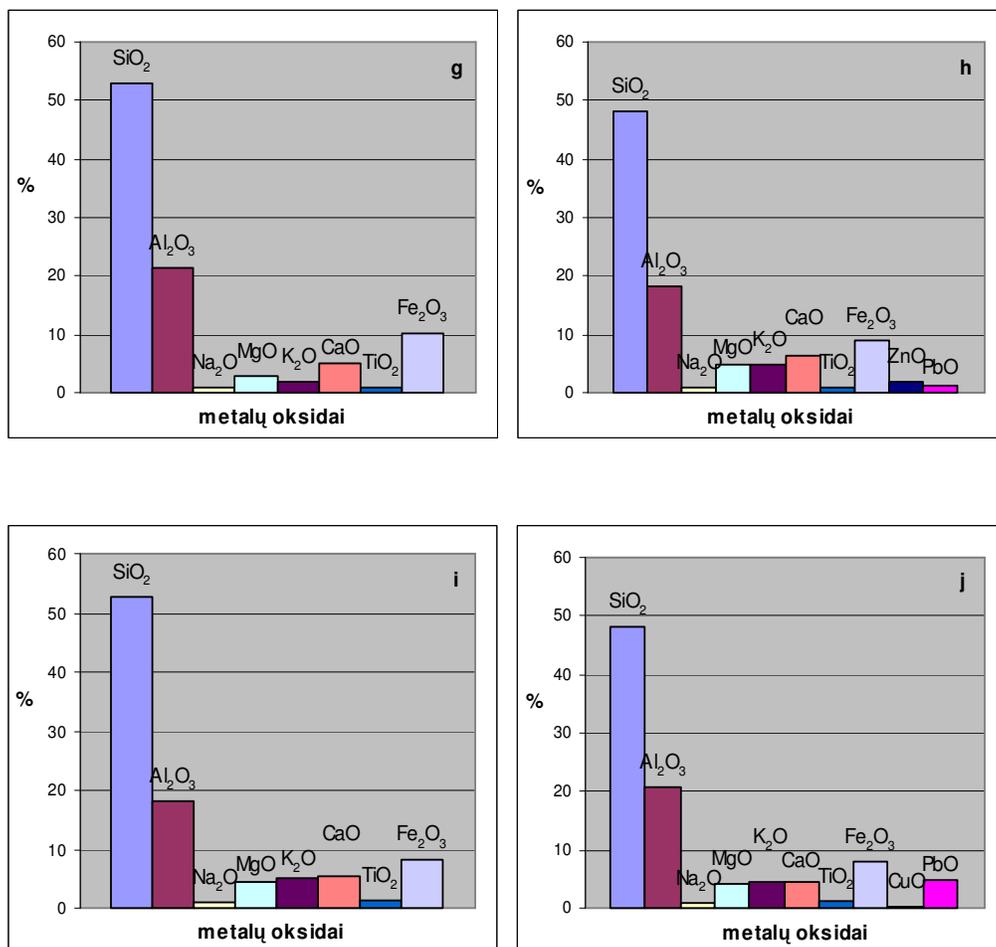
Lyginant baltus molius (16 pav. c ir d atitinkamai), matosi, kad jie irgi tarpusavyje yra panašios sudėties, tačiau jų sudėtis skiriasi nuo juodosios ir puodo keramikos pavyzdžių. Šiose keramikose SiO_2 kiekis siekia 48 %. Ypatingai šiuose dviejuose pavyzdžiuose išsiskiria Al_2O_3 kiekis, kuris yra ~32%, kai visuose kituose pavyzdžiuose svyruoja tik apie 20 %. Na_2O , K_2O , CaO , TiO_2 ir Fe_2O_3 kiekiai siekia tik ~1,5 % sudėties, kai kitose keramikose šie oksidai svyruoja 0,5 – 10 % ribose.

Iš 16 pav. e ir f matyti, kad raudono molio su glazūra ir Kozlovo vazos raudono molio šukės pavyzdžiai yra beveik identiški. Be pagrindinių SiO_2 (~52%) ir Al_2O_3 (~18 %) oksidų, keramikos sudėtyje nustatyta iki 5 % MgO , K_2O , CaO ir beveik dvigubai daugiau Fe_2O_3 .

Lyginant kokią su spalvota glazūra (16 pav. g) ir keramiką su žalia glazūra (16 pav. h), matyti, kad pastaroji keramika ne tik skiriasi nuo pirmosios, bet ir nuo visų likusių, nes savo sudėtyje turi nedidelius ~1,5 % ZnO ir PbO kiekius, ko nebuvo aptikta ankstesniuose keramikos pavyzdžiuose.

Taip pat buvo ištirta glazūros įtaka keramikos bandinio elementinei sudėčiai. Kaip matyti iš 16 paveikslų i ir j, antroji keramika turi papildomai CuO ir PbO . Kadangi abiejuose pavyzdžiuose buvo naudota ta pati keramika su skirtinga glazūra, galime teigti, kad glazūroje esantys dideli atitinkamų elementų kiekiai galėjo įtakoti nustatytą cheminę sudėtį.





16 pav. Dominuojantys metalų oksidai (%), rasti keramikos pavyzdžiuose: a) juodoji keramika; b) puodo šukė; c) Panevėžio baltas molis; d) balto molio *Žuvėdros* šukė; e) raudonas molis su glazūra; f) Kozlovo vazos raudono molio šukė; g) koklis su spalvota glazūra; h) keramikos su žalia glazūra šukė; i) keramika su išdegta bespalve glazūra; j) keramika su išdegta glazūra, prisotinta CuO

3.1.1.2 Atominė absorbcinė spektroskopija

Kadangi Rentgeno spindulių dispersinė analizė yra kiekybinė analizė, kuri leidžia nustatyti dominuojančius elementus, kai jų kiekiai yra didesni nei 0,5 % keramikos sudėtyje, ieškujome metodų, kurie leidžia atlikti tikslesnę analizę. Mažiems metalų kiekiams šiuolaikinėje keramikoje nustatyti naudojame liepsnos atominę absorbcinę spektrometriją [140].

Atlikus kiekvieno keramikos pavyzdžio LAAS analizę, gauti rezultatai buvo perskaičiuojami į atitinkamų metalų oksidus. Gauti LAAS analizės duomenys yra pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė.

Keramikos pavyzdžių LAAS rezultatai (Sp – spektrofotometrinė analizė; T – titrimetrinė analizė)

Metalu oksidai	Analizės metodas	Juodoji keramika	Puodo šukė	Panevėžio baltas molis	Balto molio Žuvėdros šukė	Raudonas molis su glazūra
SiO ₂	Sp	57,9	55,7	45,9	47,3	52,0
Al ₂ O ₃	T	22,7	17,6	30,8	33,4	19,0
Na ₂ O	LAAS	0,65	0,76	0,36	0,22	0,53
MgO	LAAS	2,41	2,24	1,91	7,49	5,05
K ₂ O	LAAS	4,32	7,32	0,42	1,02	4,24
CaO	FAAS	2,46	1,85	0,87	1,11	5,45
TiO ₂	Sp	0,79	1,02	1,23	1,51	1,35
Fe ₂ O ₃	LAAS	6,87	8,75	1,45	1,77	8,20
CoO	LAAS	0,0009	0,0006	-	-	0,0018
MnO ₂	LAAS	0,046	0,021	-	0,015	0,058
ZnO	LAAS	0,012	0,0087	0,0055	0,0027	0,108
CuO	LAAS	0,0016	0,001	-	0,0004	0,0046
SnO	LAAS	-	-	-	-	-
PbO	LAAS	0,0035	0,0073	0,021	0,0014	0,238
NiO	LAAS	0,0013	0,0004	-	-	0,0010
SrO	LAAS	0,0008	-	-	-	0,0037
Cr ₂ O ₃	LAAS	0,0110	0,0066	0,0004	-	0,0037
CdO	LAAS	-	-	-	-	-

Metalu oksidai	Analizės metodas	Kozlovo vazos raudono molio šukė	Koklis su spalvota glazūra	Keramikos su žalia glazūra šukė	Keramika su išdegtą bespalve glazūra	Keramika su išdegtą glazūra, prisotinta CuO
SiO ₂	Sp	53,8	54,1	49,5	53,4	49,7
Al ₂ O ₃	T	19,9	20,2	18,9	19,6	21,8
Na ₂ O	LAAS	1,03	1,03	1,05	1,12	0,95
MgO	LAAS	4,98	3,32	4,99	4,66	3,85
K ₂ O	LAAS	5,21	1,86	4,34	4,44	4,75
CaO	LAAS	5,75	4,82	5,70	4,92	3,96
TiO ₂	Sp	0,84	0,82	1,01	1,23	1,08
Fe ₂ O ₃	LAAS	8,75	10,82	8,65	7,95	8,38
CoO	LAAS	0,0015	0,0008	0,0028	-	0,100
MnO ₂	LAAS	0,070	0,032	0,063	0,047	0,051
ZnO	LAAS	0,011	0,0048	1,48	0,0059	0,058
CuO	LAAS	0,003	0,0007	0,0069	0,0083	0,52
SnO	LAAS	-	-	-	-	-
PbO	LAAS	0,045	0,205	1,15	0,15	5,18
NiO	LAAS	0,0015	0,0006	0,0006	0,0009	0,0005
SrO	LAAS	0,0065	0,0008	0,0033	0,0047	0,0037
Cr ₂ O ₃	LAAS	0,0065	0,0008	0,0110	0,0047	0,0037
CdO	LAAS	-	-	-	-	-

Kaip matyti iš lentelės, didžiausi aptikti kiekiai buvo (1,5 – 10,8 %) geležies oksido, (1,0 – 7,5 %) natrio, magnio, kalio, kalcio oksidų. Visuose pavyzdžiuose rasti maži kiekiai švino ir cinko junginių, o kobaltas, manganas, varis, nikelis, stroncis ir chromas aptikti ne visuose keramikose. Alavo ir kadmio junginių keramikoje nėra arba jų kiekiai yra mažesni už nustatymo ribą.

Atominės absorbcinės spektroskopijos metodu tik dalinai buvo atlikta šiuolaikinės keramikos elementinė analizė. Kadangi dėl techninių galimybių

negalėjome nustatyti Si, Al ir Ti, jiems buvo parinkti kiti metodai. Aliuminio kiekiai buvo nustatyti titrimetriniu metodu [141]. Kaip matyti iš 5 lentelėje pateiktų rezultatų, Al_2O_3 yra vienas iš pagrindinių junginių keramikoje ir jo kiekis svyruoja nuo ~18 % iki ~33 %. Sulyginus rezultatus, gautus titrimetriniu ir EDX metodais jie yra beveik identiškai, todėl galime teigti, kad abu metodus galima naudoti nustatant aliuminio oksido kiekį keramikoje.

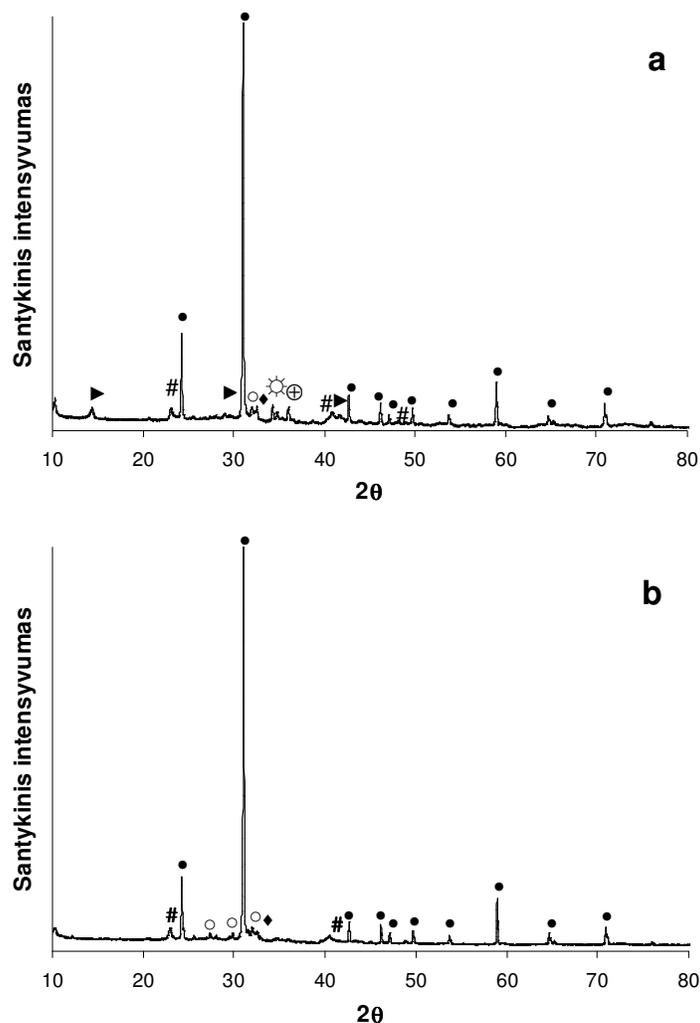
Nustatant silicio ir titano kiekius, buvo naudojami spektrofotometriniai metodai [142, 143]. Gauti rezultatai pateikti 5 lentelėje. Nustatyta, kad SiO_2 kiekis tirtuose keramikos pavyzdžiuose svyruoja nuo ~46 % iki ~58 % ir tai yra pagrindinė keramikos sudedamoji dalis. TiO_2 rasti daug mažesni kiekiai svyruoja apie 1%. Kaip ir aliuminio atveju, SiO_2 ir TiO_2 kiekiai, nustatyti EDX ir spektrofotometriniais metodais, yra labai panašūs.

3.1.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Šiuolaikinės keramikos pavyzdžių fazinė sudėtis buvo nustatyta Rentgeno spindulių difrakcine analize. Kaip matome iš 17 - 23 paveiksluose pateiktų difraktogramų, šiuolaikinės keramikos pavyzdžiams yra būdinga daugiafazė sudėtis. Iš 17 paveikslų difraktogramų nustatyta, kad juodojoje (a) ir puodo šukės (b) keramikose dominuojanti fazė yra kvarcas (SiO_2). Keramikoje kvarcas dažnai randamas kartu su jį „lydinčiais“ šarminiais lauko špatais [89, 124]. Abiejose tirtose keramikose rasta lauko špatams priskiriamų albito ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), mikroklino (KAlSi_3O_8), o juodojoje keramikoje – dar ir kaolinito $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Difraktogramos ne tik suteikia duomenų apie keramikos sudėtį, bet gali būti panaudojamos ir interpretuojant keramikos gamybos technologinius ypatumus. Atitinkamų fazių buvimas ar nebuvimas leidžia mums nustatyti keramikos gamybai naudotas degimo sąlygas: temperatūrą ir atmosferą [74]. Juodojoje keramikoje esantys karbonatai: kalcitas (CaCO_3) ir dolomitas ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) leidžia manyti, kad keramika buvo išdegta žemoje temperatūroje, nes keliant temperatūrą iki 800°C visi karbonatai transformuojasi į kitus junginius [89]. Kaolinito buvimas juodojoje keramikoje

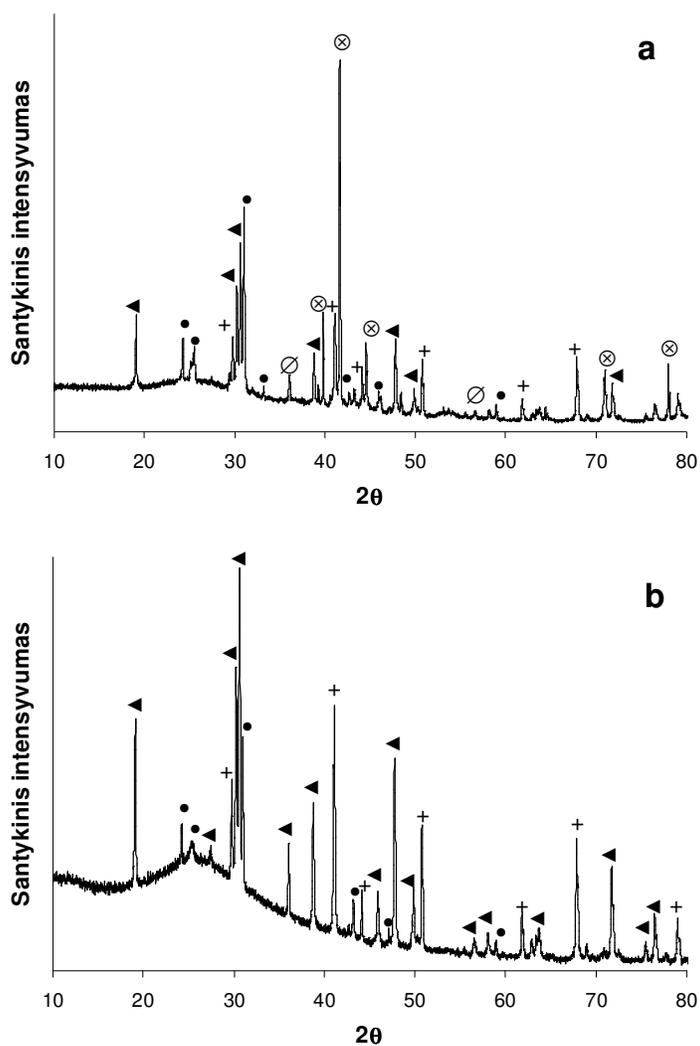
taip pat patvirtina, kad keramika buvo išdegta žemoje temperatūroje ar bent ne aukštesnėje nei 800°C [89]. Puodo šukės keramika greičiausiai irgi buvo degama žemoje temperatūroje, nes jos sudėtyje be kvarco randama ir pradinių keramikos medžiagų: albito, mikroklino ir muskovito ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$).



17 pav. Šiuolaikinės keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos: a) juodoji keramika ir b) puodo šukė. Fazės pažymėtos: SiO_2 (●), $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (#), KAlSi_3O_8 (o), CaCO_3 (☼), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (⊕), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (►), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (◆)

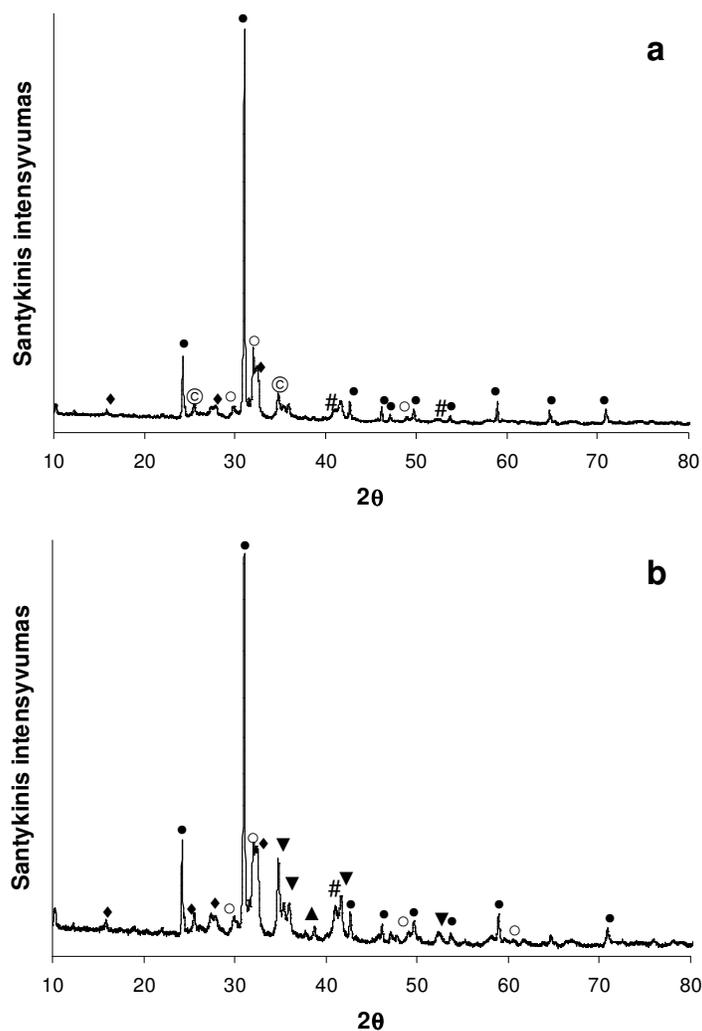
Visai kitoks vaizdas matomas baltos keramikos difraktogramose, pateiktose 18 paveiksle. Panevėžio balto molio (18 pav. a) ir balto molio Žuvėdros šukėje (18 pav. b) rasti tik maži kvarco (SiO_2) kiekiai, tačiau abiejose

keramikose nustatytas kristobalitas (SiO_2). Kristobalitas – SiO_2 atmaina, kuri susidaro išdegant keramiką aukštoje 1200-1300°C temperatūroje. Degant keramiką 950°C ir aukštesnėje temperatūroje, susidaro dar viena kristalinė fazė – mulitas ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) [73]. Kadangi abiejose balto molio keramikose buvo rasti kristobalitas ir mulitas, tai galime teigti, kad šios keramikos buvo išdegtos aukštoje temperatūroje. Be šių fazių abiejose keramikose buvo rasta ir korundo (Al_2O_3). Panevėžio baltajame molyje rasta mangano almandino



18 pav. Šiuolaikinės keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos: a) Panevėžio baltas molis ir b) balto molio *Žuvėdros* šukė. Fazės pažymėtos: SiO_2 (●), SiC (⊗), Al_2O_3 (+), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (◄), $(\text{Fe,Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (∅)

$((\text{Fe,Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3)$ ir pėdsakai rutilo (TiO_2), o labiausiai nustebino rasti dideli kiekiai karborundo (SiC). Kadangi SiC junginys susidaro tik labai aukštoje temperatūroje, tai tik patvirtina, kad Panevėžio baltas molis buvo išdegtas aukštoje temperatūroje.



19 pav. Šiuolaikinės keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos: a) raudonas molis su glazūra ir b) Kozlovo vazos raudono molio šukė. Fazės pažymėtos: SiO_2 (●), $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (#), KAlSi_3O_8 (○), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (◆), $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (⊗), Fe_2O_3 (▲), $\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (▼), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (◄)

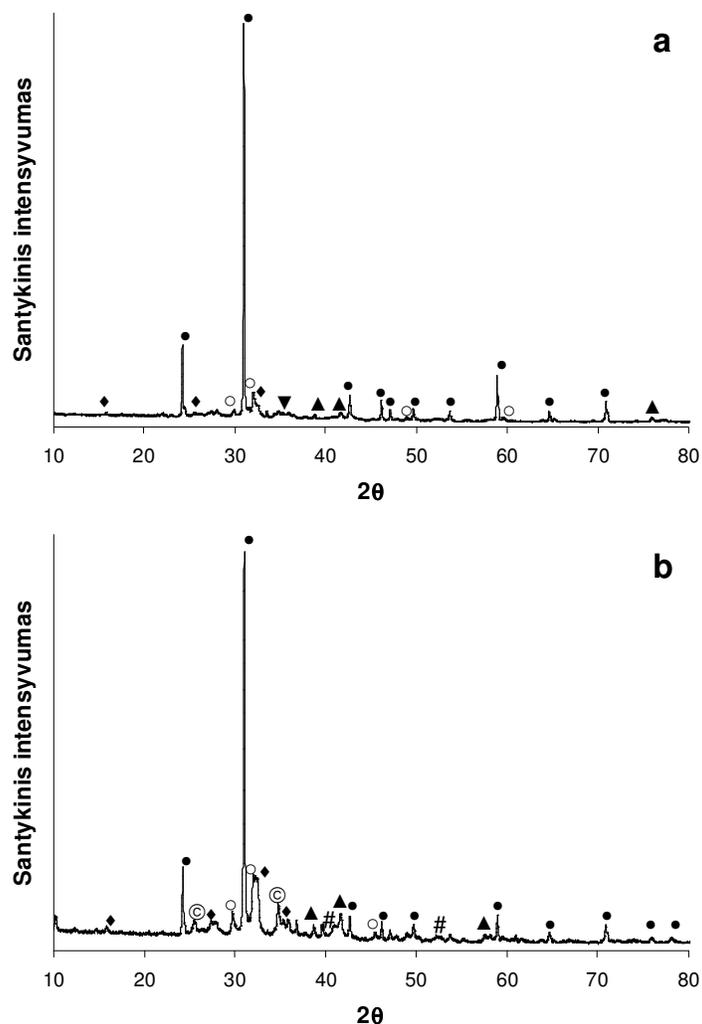
Iš 19 paveikslo difraktogramų matyti, kad raudono molio su glazūra (a) ir Kozlovo vazos raudono molio šukės (b) keramikos yra ganėtinai panašios sudėties. Abiejose keramikose nustatyta ta pati pagrindinė fazė – kvarcas (SiO_2), ir antrinės: albitas ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), mikroklinas (KAlSi_3O_8), muskovitas ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), diopsidas ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), hematitas (Fe_2O_3). Raudoname molyje su glazūra dar rasta ir kordierito ($\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$), o Kozlovo vazos raudono molio šukėje – mulito ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Literatūroje yra duomenų, kad terminis kalcito skilimas prasideda apie 600°C ir baigiasi 800 - 850°C temperatūroje, susidarant naujiems aukštatemperatūriniais aliuminio-kalcio-silikatams [71]. Vienas iš tokių aukštatemperatūrinių junginių yra diopsidas ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$), kuris rastas abiejose 19 paveikslo keramikose. Diopsido buvimas suteikia duomenų, kad šios keramikos buvo degamos ne žemesnėje kaip 850°C temperatūroje, nes jokių karbonatinių junginių nebebuvo aptikta.

Kozlovo vazos raudono molio keramika, tikriausiai, buvo išdegta dar aukštesnėje – 1000 - 1050°C temperatūroje, kadangi jos sudėtyje rasta mulito, kuris pradeda formuotis tik esant 950°C temperatūrai. Muskovito buvimas keramikoje rodo, kad keramikos degimo temperatūra neviršijo $\sim 1050^\circ\text{C}$, nes prie 1100°C muskovito smailės difraktogramose nebestebimos [74].

Visose 19-21 paveikslų keramikose aptikome ir didesnius ar pėdsakinius hematito (Fe_2O_3) kiekius. Būtent šis junginys suteikia visiems šešioms keramikos pavyzdžiams raudoną spalvą [89]. Hematitas yra viena iš intensyviausių spalvinimo medžiagų, nes ir maži 1-1,5 % (Fe_2O_3) kiekiai suteikia dirvožemiui rausvą spalvą.

20 paveikslo difraktogramose matyti, kad koklio su spalvota glazūra (a) ir keramikos su žalia glazūra šukėje (b) pagrindinė fazė yra kvarcas (SiO_2). Abiejose keramikose rasta: albitas ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), mikroklinas (KAlSi_3O_8), diopsido ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) ir hematito (Fe_2O_3), o keramikoje su žalia glazūra dar ir muskovito ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), kordierito ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). Šių fazių buvimas leidžia spėti, kad šios keramikos, kaip ir (19 pav. a) raudono

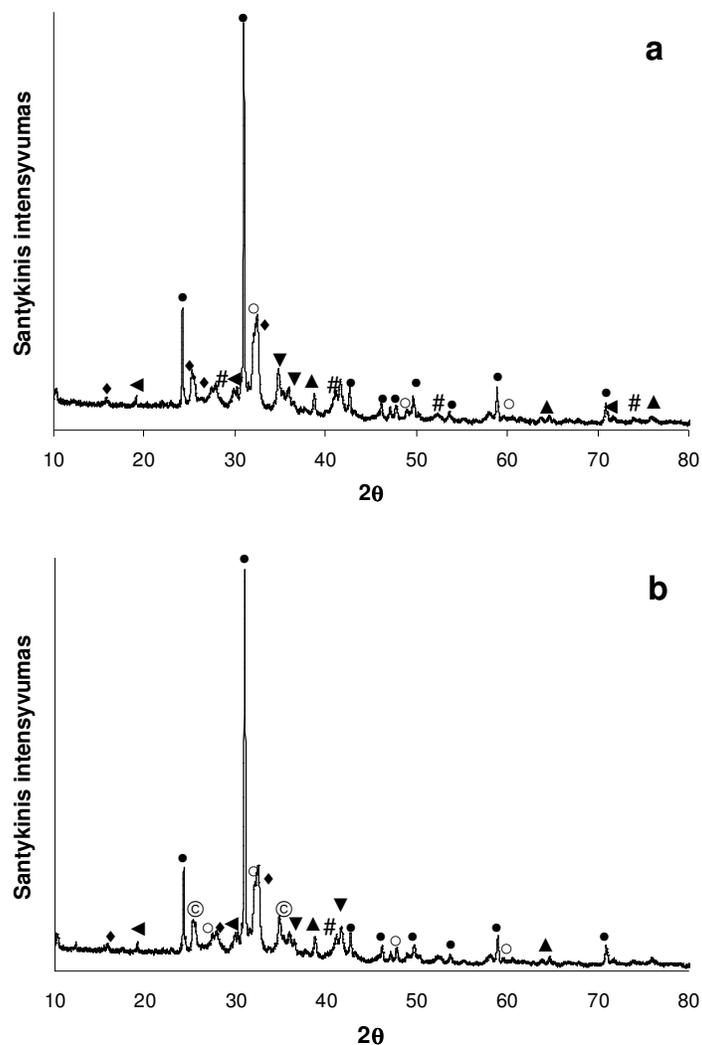
molio su glazūra pavyzdys, buvo degtos ne žemesnėje kaip 850°C temperatūroje.



20 pav. Šiuolaikinės keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos: a) koklis su spalvota glazūra ir b) keramikos su žalia glazūra šukė. Fazės pažymėtos: SiO_2 (●), $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (#), KAlSi_3O_8 (○), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (◆), $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (◎), Fe_2O_3 (▲), $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (▼)

Keramikų su išdegta bespalve glazūra (21 pav. a) ir su išdegta glazūra, prisotinta CuO (21 pav. b), fazinę sudėtį sudaro kvarcas, albitas, mikroklinas, mulitas, diopsidas, muskovitas, hematitas. Keramikoje su glazūra, prisotinta CuO, rasta ir kordierito. Kadangi šių dviejų keramikų sudėtis ir difraktogramos

panašios į Kozlovo vazos raudono molio keramikos sudėtį (19 pav. b), tai ir gamybos technologiniai ypatumai, tikriausiai, yra vienodi.



21 pav. Šiuolaikinės keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos: a) keramika su išdegta bespalve glazūra ir b) keramika su išdegta glazūra, prisotinta CuO. Fazės pažymėtos: SiO₂ (●), KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ (#), KAlSi₃O₈ (○), NaAlSi₃O₈ (◆), Al₆Si₂O₁₃ (◄), Fe₂O₃ (▲), Ca(Mg,Al)(Si,Al)₂O₆ (▼), Mg₂Al₄Si₅O₁₈ (◎)

Visi Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai susumuoti 6 lentelėje.

6 lentelė.

Keramikos pavyzdžių XRD rezultatai

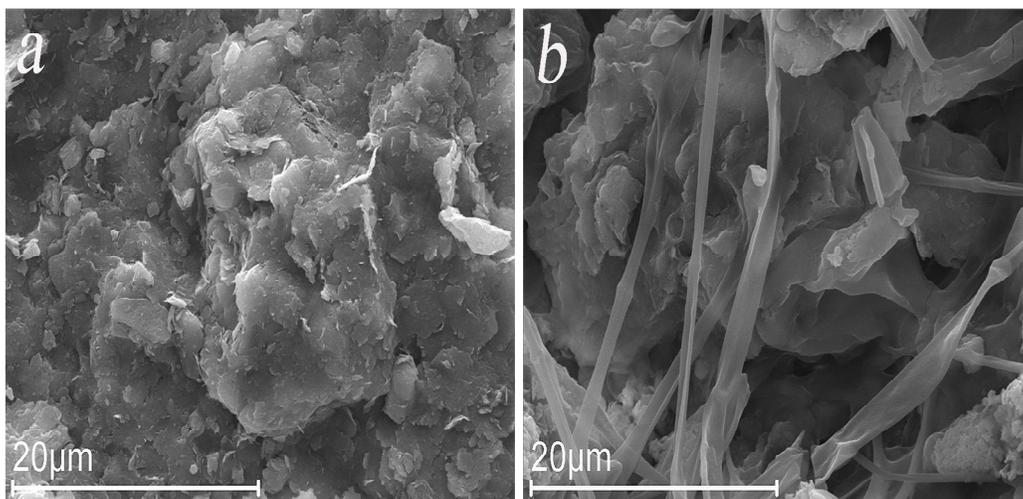
<i>Keramikos pavyzdžiai</i>	<i>Fazės nustatytos XRD analize</i>	<i>Fazė</i>
Juodoji keramika	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	CaCO ₃ (kalцитas)	Antrinė
	CaMg(CO ₃) ₂ (dolomitas)	Antrinė
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (kaolinitas)	Pėdsakai
	NaAlSi ₃ O ₈ (albitas)	Pėdsakai
	KAlSi ₃ O ₈ (mikrolinas)	Pėdsakai
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Pėdsakai
Puodo šukė	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Antrinė
	KAlSi ₃ O ₈ (mikrolinas)	Pėdsakai
	NaAlSi ₃ O ₈ (albitas)	Pėdsakai
Panevėžio baltas molis	SiC (karborundas)	Pagrindinė
	SiO ₂ (kvarcas)	Antrinė
	Al ₂ O ₃ (korundas)	Antrinė
	SiO ₂ (kristobalitas)	Antrinė
	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mulitas)	Antrinė
	(Fe,Mn) ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ (mangano almandinas)	Pėdsakai
	TiO ₂ (rutilas)	Pėdsakai
Balto molio „Žuvėdros“ šukė	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mulitas)	Pagrindinė
	SiO ₂ (kristobalitas)	Antrinė
	Al ₂ O ₃ (korundas)	Antrinė
	SiO ₂ (kvarcas)	Antrinė
Raudonas molis su glazūra	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	KAlSi ₃ O ₈ (mikrolinas)	Antrinė
	NaAlSi ₃ O ₈ (albitas)	Antrinė
	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆ (diopsidas)	Antrinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Pėdsakai
	Fe ₂ O ₃ (hematitas)	Pėdsakai
	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ (kordieritas)	Pėdsakai
Kozlovo raudono vazos molio šukė	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	KAlSi ₃ O ₈ (mikrolinas)	Antrinė
	NaAlSi ₃ O ₈ (albitas)	Antrinė
	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆ (diopsidas)	Antrinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Antrinė

	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mulitas)	Pėdsakai
	Fe_2O_3 (hematitas)	Pėdsakai
Koklis su spalvota glazūra	SiO_2 (kvarcas)	Pagrindinė
	KAlSi_3O_8 (mikrolinas)	Antrinė
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albitas)	Antrinė
	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (diopsidas)	Pėdsakai
	Fe_2O_3 (hematitas)	Pėdsakai
Keramikos su žalia glazūra šukė	SiO_2 (kvarcas)	Pagrindinė
	KAlSi_3O_8 (mikrolinas)	Antrinė
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albitas)	Antrinė
	Fe_2O_3 (hematitas)	Antrinė
	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (diopsidas)	Pėdsakai
	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (muskovitas)	Pėdsakai
	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (kordieritas)	Pėdsakai
Keramika su išdegta bespalve glazūra	SiO_2 (silicio dioksidas)	Pagrindinė
	KAlSi_3O_8 (mikrolinas)	Antrinė
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albitas)	Antrinė
	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (diopsidas)	Antrinė
	Fe_2O_3 (hematitas)	Antrinė
	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mulitas)	Pėdsakai
	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (muskovitas)	Pėdsakai
Keramika su išdegta glazūra, prisotinta CuO	SiO_2 (silicio dioksidas)	Pagrindinė
	KAlSi_3O_8 (mikrolinas)	Antrinė
	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (diopsidas)	Antrinė
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albitas)	Antrinė
	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (kordieritas)	Antrinė
	Fe_2O_3 (hematitas)	Antrinė
	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mulitas)	Pėdsakai
	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (muskovitas)	Pėdsakai
	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (akermanitas)	Pėdsakai

3.1.3 Paviršiaus morfologijos tyrimai

Technologinės keramikos gaminių ypatybės priklauso ne tik nuo pradinės mineraloginės sudėties, bet ir nuo skirtingų gamybos technologijų: džiovavimo ir formavimo technikos, degimo temperatūros, šiluminio gradiento ir pan. [144, 145]. Keramikos gaminių degimo metu vyksta du procesai:

pradinių fazių irimas ir naujų kūrimasis. Keliant degimo temperatūrą, moliai patiria sudėtingą seriją fizinių ir cheminių reakcijų: hidroksidų ir molio mineralų dehidrataciją, fazių transformaciją, lydymąsi su lygios klampios fazės susidarymu [146]. Visi šie aukščiau išvardinti procesai turi tiesioginį santykį su mikrostruktūra. Mikrostruktūros tyrinėjimams vis plačiau naudojamas skenuojantis elektroninis mikroskopas, kuris gali nustatyti keramikos formą, morfologiją, porų dydį ir pasiskirstymą [144 - 148].

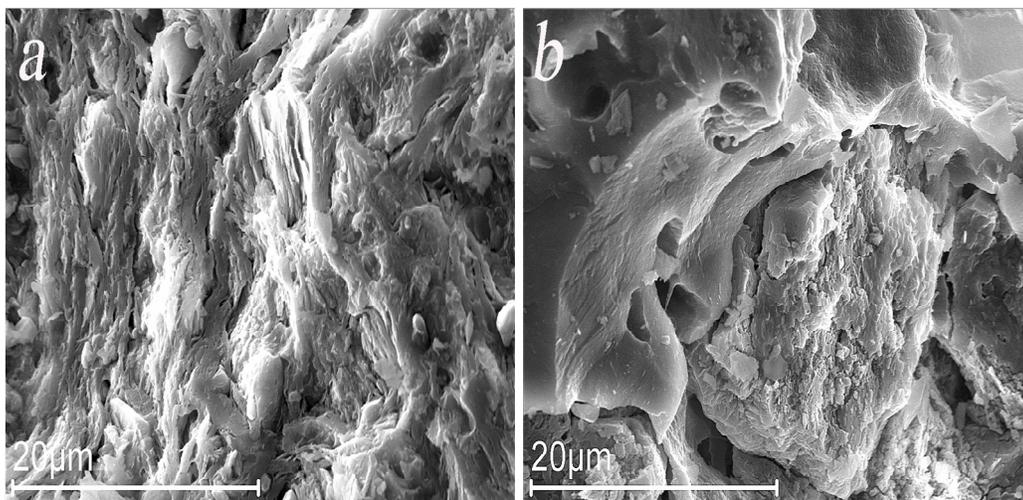


22 pav. Šiuolaikinės keramikos SEM nuotraukos: a) juodoji keramika b) puodo šukė

22 paveiksle pateiktos dviejų keramikos pavyzdžių SEM nuotraukos. Kaip matyti iš šių nuotraukų, keramikų paviršiaus morfologija yra skirtinga. Juodoji keramika (22 pav. a) yra sudaryta iš plokštelių pavidalo dalelių. Tokia keramikos struktūra yra būdinga keramikai, kuri buvo išdegta žemoje $\sim 600^{\circ}\text{C}$ temperatūroje [144]. Žemą degimo temperatūrą patvirtina ir prieš tai gauti XRD duomenys. Puodo šukės keramika (22 pav. b) irgi sudaryta iš plokštelių pavidalo dalelių, tačiau čia jau matosi ir besilydančios fazės „siūlai“. Matomi besilydančios fazės intarpai leidžia mums nustatyti, kad puodo šukės keramika buvo išdegta aukštesnėje temperatūroje negu juodoji keramika.

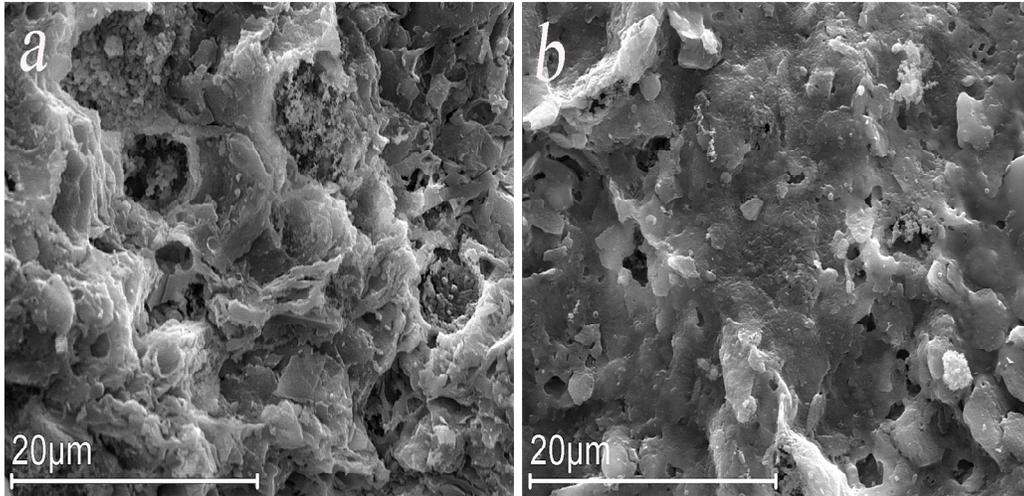
Panevėžio balto molio ir Žuvėdros šukės keramikos (23 pav.) morfologija irgi yra skirtinga. Panevėžio keramika yra sudaryta iš susilydžiusių

skystos fazės plokštumų, tarp kurių matosi sferinės ir pailgos poros. Tokia morfologinė struktūra būdinga keramikai, degtai aukštoje temperatūroje. 23 paveikslo b keramikos struktūra yra būdinga keramikai, išdegtai labai aukštoje temperatūroje. Keraminis kūnas sudarytas iš vientisos sukietėjusios masės, kurios viduje yra 1–50 μm dydžio sferinių porų. Keliant degimo temperatūrą iki 1300–1350°C laipsnių, keičiasi keramikos poringumas. Aukštesnėje temperatūroje keramikos poringumas mažėja, nors pačių porų dydis atitinkamai didėja, kadangi porose esančios dujos, keliant temperatūrą plečiasi ir skatina poras jungtis [30, 149].



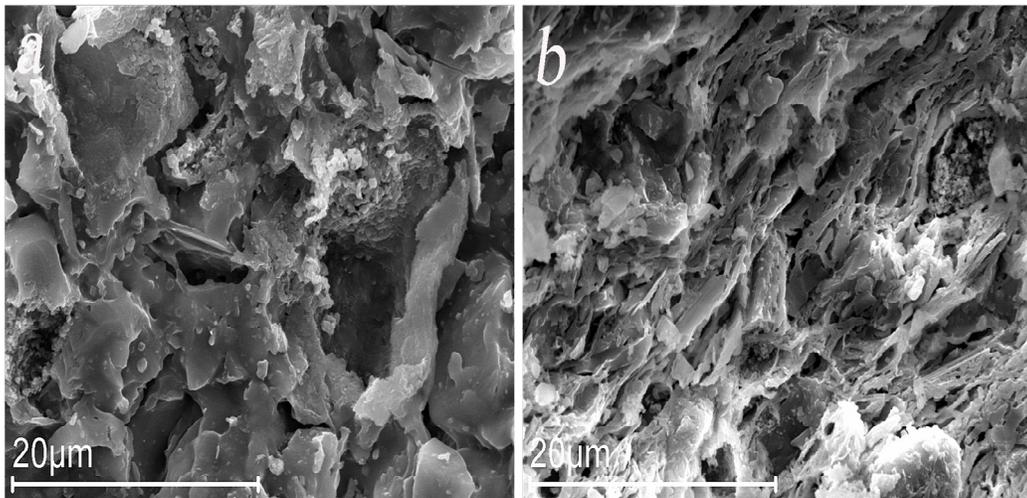
23 pav. Šiuolaikinės keramikos SEM nuotraukos: a) Panevėžio baltas molis ir b) balto molio *Žuvėdros* šukė

Raudono molio keramika (24 pav. a) sudaryta iš aštriabraunių plokštumų, tarp kurių matosi apvalios 5–10 μm ertmės su kristalais. Tokie kristalai gali atsirasti, degimo metu formuojantis naujoms fazėms [149]. Kozlovo vazos raudono molio šukė (24 pav. b) sudaryta iš neištirpusių molio dalelių, pasiskirsčiusių tarp skystos fazės. Keramikoje matosi kelių μm dydžio poros. Tokia morfologija būdinga keramikai, degtai ~1000°C temperatūroje [144].



24 pav. Šiuolaikinės keramikos SEM nuotraukos: a) raudonas molis su glazūra ir b) Kozlovo vazos raudono molio šukė

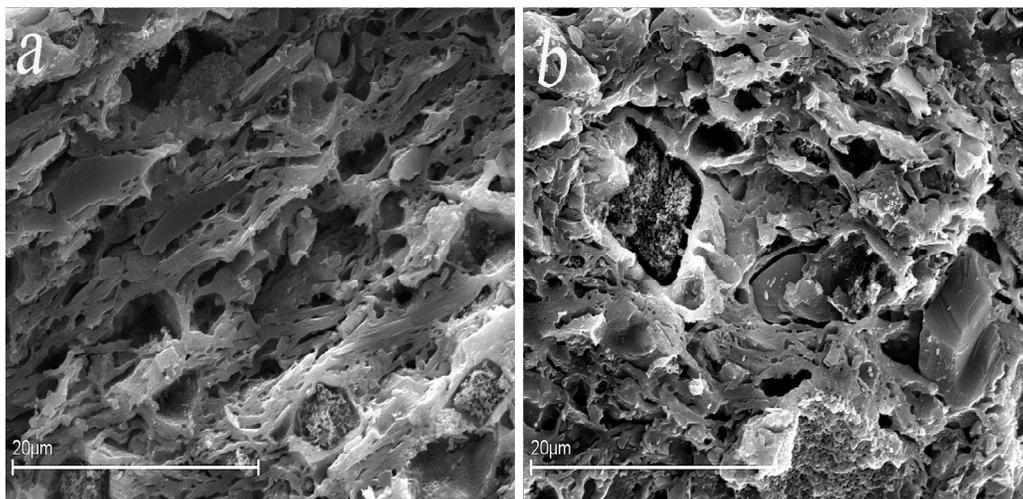
25 a paveiksle matyti, kad koklio keramika sudaryta iš dalelių, kurios yra suaugę į aglomeratus. Šios dalelės pasižymi poringa struktūra. Tokia paviršiaus morfologija leidžia manyti, kad keramika buvo išdegta kelis kartus, palaipsniui keliant temperatūrą.



25 pav. Šiuolaikinės keramikos SEM nuotraukos: a) koklis su spalvota glazūra ir b) keramikos su žalia glazūra šukė

Keramikų su žalia glazūra (25 pav. b), su išdegta bespalve glazūra (26 pav. a) ir su išdegta glazūra, prisotinta CuO (26 pav. b), morfologija yra

vienoda. Visose trijose karamikose matyti sukietėjusi skysta fazė su skirtingo dydžio ir formos tuščiavidurėmis poromis. Karamikos kūnuose rasta ir porų su jose, greičiausiai, susidariusiais mulito kristalais [149]. Šioms karamikoms būdingas ir didelis porų tankis kūne. Tokia poringa struktūra gali atsirasti, jei pradinėse žaliavose buvo daugiau nei 10 % kalcito [80, 146]. Dėl porų gausumo, diopsido fazės buvimo galima teigti, kad šios karamikos buvo išdegtos vidutinėje temperatūroje iš pradinių žaliavų, turinčių daug karbonatinių junginių.

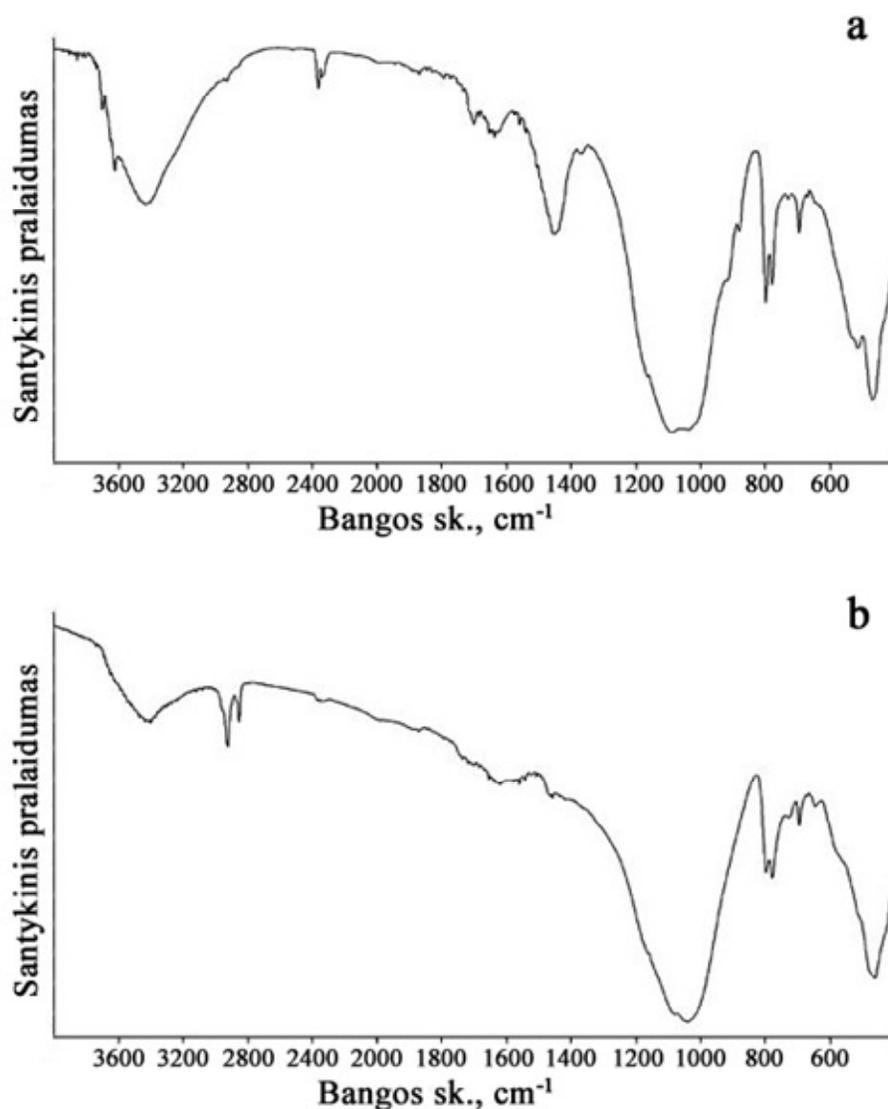


26 pav. Šiuolaikinės karamikos SEM nuotraukos: a) karamika su išdegta bespalve glazūra ir b) karamika su išdegta glazūra, prisotinta CuO

3.1.4 Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Kaip yra žinoma, medžiagų fazinė sudėtis, nors ne visada efektyviai, gali būti nustatoma pagal jų infraraudonuosius spektrus. Juodosios karamikos ir puodo šukės pavyzdžių IR spektrai yra pateikti 27 paveiksle. Plati juosta, stebima IR spektro intervale $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, ir mažesnio intensyvumo absorbcija ties 1635 cm^{-1} gali būti priskirtos adsorbuotam arba kristalizaciniam vandeniui (O-H virpesiai). Kuo didesnis kristalizacinio vandens kiekis, tuo platesnės ir intensyvesnės gaunamos absorbcijos juostos [72]. Pagrindinė kvarco fazė gali būti lengvai identifikuojama pagal IR spektre stebimas 1160 , 1082 , 797 , 778 , 695 , 512 cm^{-1} absorbcijos smailes [3]. Tačiau dažniausiai

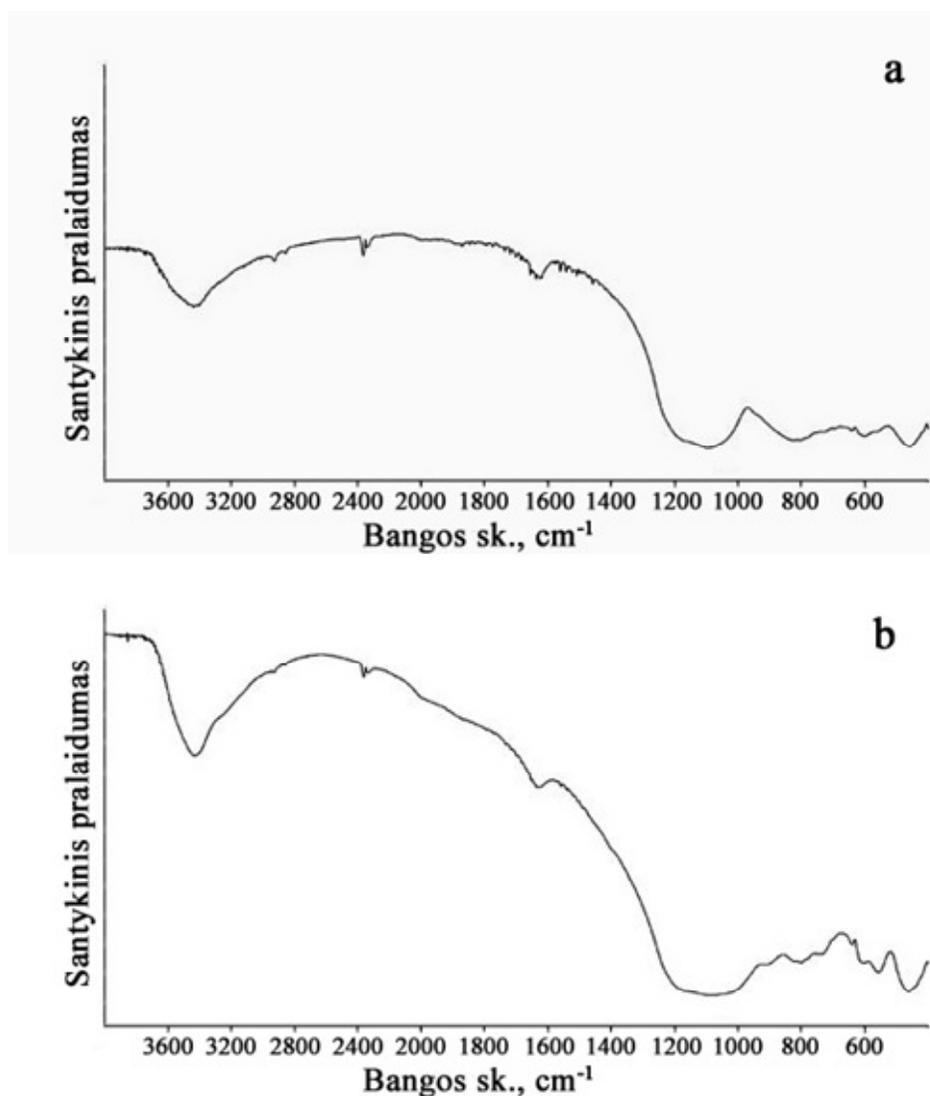
kvarco smailė identifikuojama IR spektre esant 797 ir 778 cm^{-1} smailėms [74, 89], kurios atitinka simetrinius valentinius Si-O-Si virpesius. Absorbcijos juostos $\sim 1083\text{ cm}^{-1}$ srityje yra per daug plačios, kad patikimai jas būtų galima priskirti tam tikram junginiui. $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ srityje persikloja būdingos grupės, priklausančios kvarcui, lauko špatams ar kitiems moliams [72].



27 pav. Šiuolaikinės keramikos IR spektrai: a) juodoji keramika ir b) puodo šukė

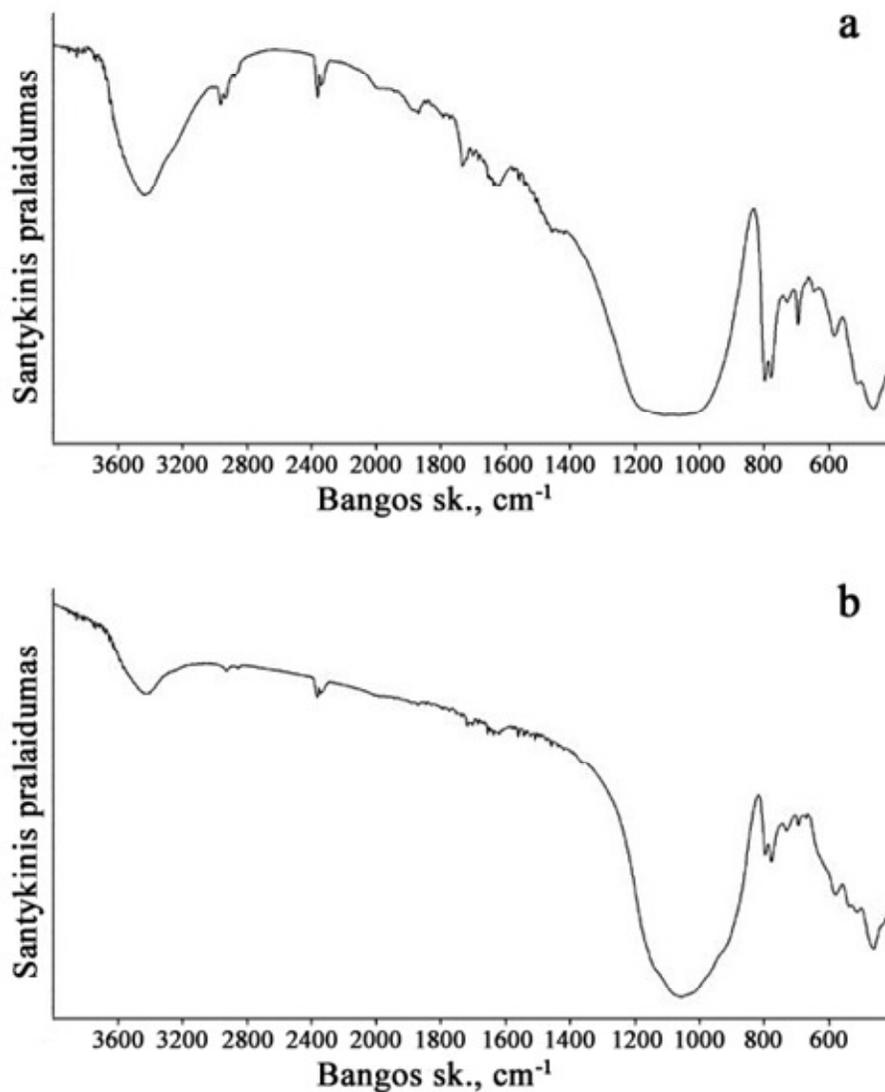
Juodosios keramikos (27 pav. a) IR spektre, ant plačios absorbcijos juostos $3700\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ stebimos dvi smailės 3700 ir 3620 cm^{-1} , būdingos kaolinitui [74]. Šiame spektre taip pat matyti mažo intensyvumo smailės 880 ir

720 cm^{-1} ir didelio intensyvumo smailė 1456 cm^{-1} , priskiriamos C-O_3^{-2} virpesiams. Tokių smailių buvimas juodojoje keramikoje aiškiai rodo karbonatų (kalcito ir dolomito) buvimą keramikos sudėtyje [3, 74]. Kartais C-O_3^{-2} virpesiai 1456, 880, 720 cm^{-1} srityje gali atsirasti dėl ore esančio CO_2 prisijungimo [72], tačiau juodojoje keramikoje karbonatų buvimą patvirtina ir Rentgeno difrakcinės analizės rezultatai. Puodo šukės keramikoje (27 pav. b) matomos 2922 ir 2852 cm^{-1} absorbcijos juostos, gaunamos dėl C-H virpesių, yra priskiriamos organiniams junginiams, turintiems $-\text{CH}_2$ ir $-\text{CH}_3$ grupes [81, 150].

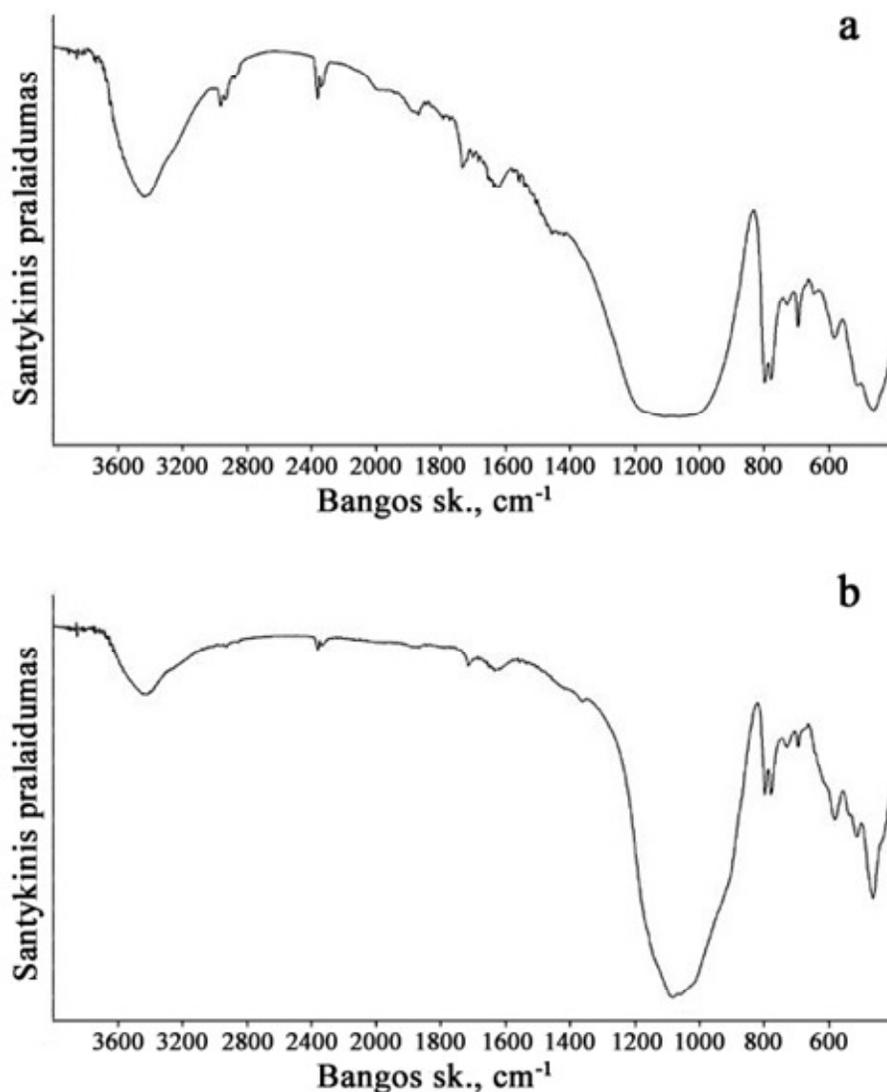


28 pav. Šiuolaikinės keramikos IR spektrai: a) Panevėžio baltas molis ir b) balto molio *Žuvėdros* šukė

28 paveiksle a ir b matomos absorbcijos juostos 3600–3200, 1630 cm^{-1} priskiriamos vandeniui. 3600–3200, 1630, 1200–1000 cm^{-1} sritis gali būti priskirta mulitui, o matomos plačios absorbcijos juostos 1200–1000 cm^{-1} srityje leidžia balto molio keramikas priskirti silikatams. Šių dviejų keramikų IR spektrai labiausiai skiriasi nuo kitų šiuolaikinės keramikos pavyzdžių, nes 1200–400 cm^{-1} srityje nematyti „aštrių“ absorbcijos smaيليų, būdingų kvarcui.



29 pav. Šiuolaikinės keramikos IR spektrai: a) raudonas molis su glazūra ir b) Kozlovo vazos raudono molio šukė

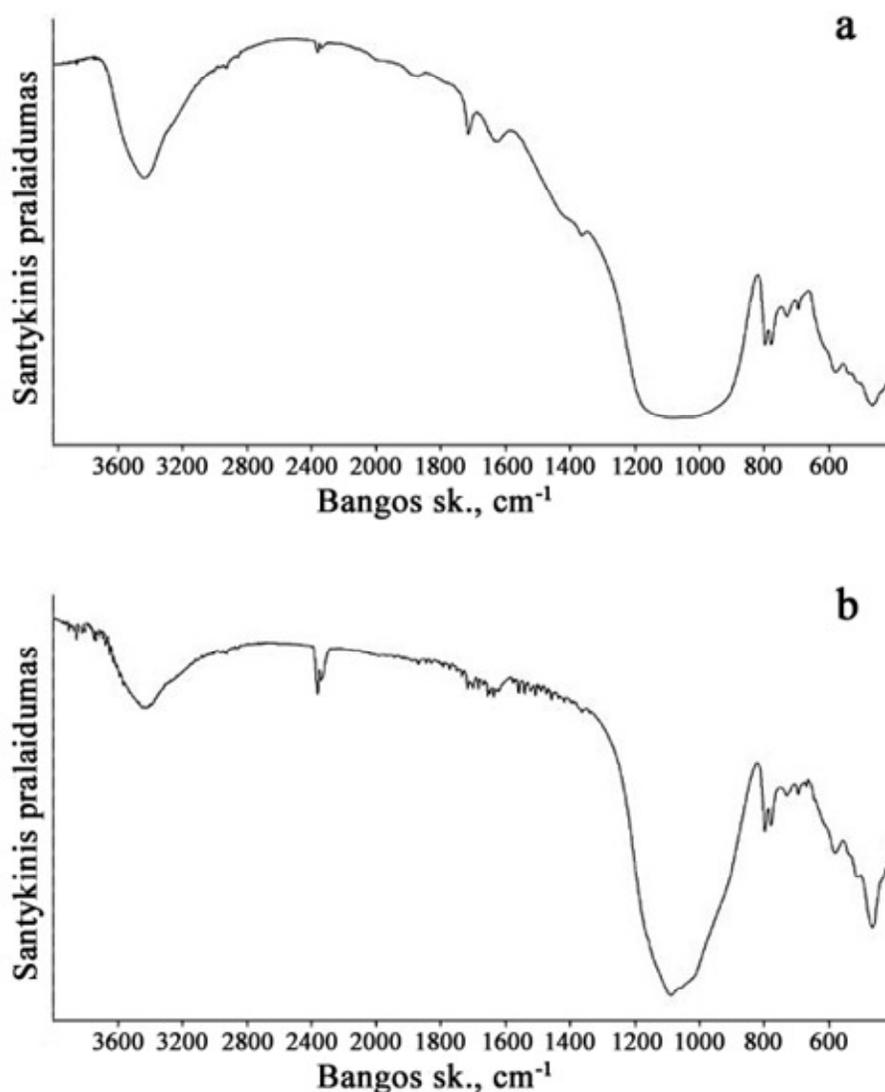


30 pav. Šiuolaikinės keramikos IR spektrai: a) koklis su spalvota glazūra ir b) keramikos su žalia glazūra šukė

Visuose 29-31 paveikslų keramikos pavyzdžių IR spektruose stebimos juostos yra priskirtinos tipiškiems O-H ($3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; 1635 cm^{-1}) ir Si-O kvarce ($1160, 1082, 797, 778, 695, 512\text{ cm}^{-1}$) virpesiams. Diapazone nuo $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ esančios juostos gali būti priskirtos kitiems silikatams: albitui, mikroklinui, muskovitui, diopsidui, mulitui, kordieritui. Keletas intensyvių juostų bangos skaičių srityje $800\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ($725, 648, 595\text{ cm}^{-1}$) yra charakteringosios metalo – deguonies (M-O) ryšio virpesių smailės [72]. 29-31

paveiksluose stebimos absorbcijos juostos tarp 470 ir 600 cm^{-1} taip pat gali būti priskiriamos geležies oksidui (hematitui) [81, 84, 150].

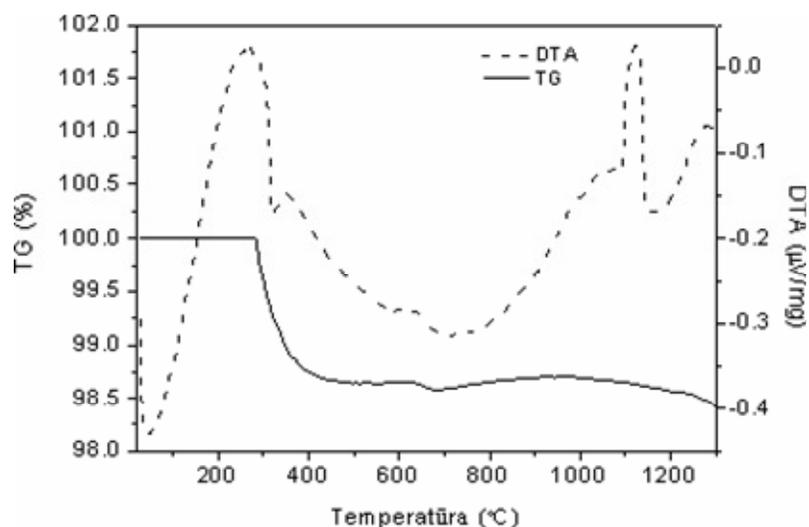
Iš IR spektrų galima daryti išvadą, kad IR spektroskopija yra taip pat efektyvus keraminių medžiagų apibūdinimo metodas. Kita vertus, šis medžiagų tyrimo metodas kartu su Rentgeno difrakcine analize yra būtina archeologinių medžiagų charakterizavimo priemonė, kuri gali efektyviai pasitarnauti kokybiniam senovinių keraminių dirbinių ir įvairių kitų meno kūrinių įvertinimui.



31 pav. Šiuolaikinės keramikos IR spektrai: a) keramika su išdegta bespalve glazūra ir b) keramika su išdegta glazūra, prisotinta CuO

3.1.5 Terminės analizės panaudojimas keramikai charakterizuoti

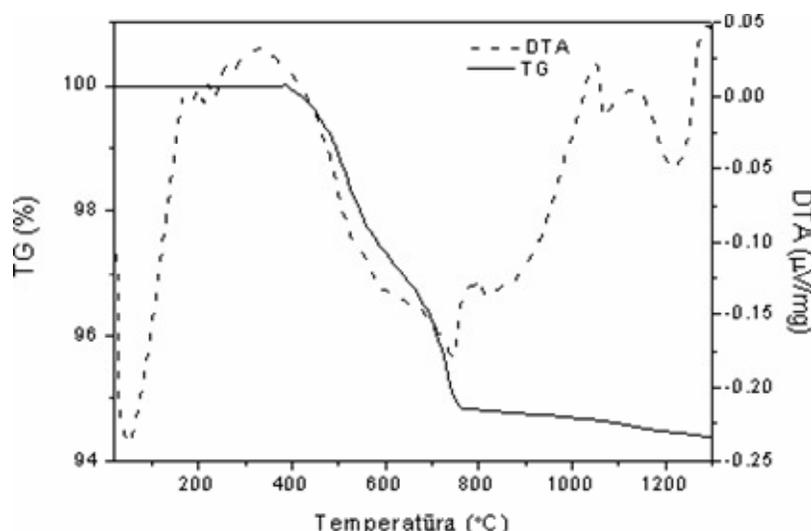
Yra gerai žinoma, kad termogravimetrinė ir diferencinė terminė analizė yra svarbūs charakterizavimo metodai, naudojami kontroliuojant reakcijų procesus ir gautų medžiagų savybes. Šiuo požiūriu terminė analizė priskiriama universalių technikų grupei, kurios puikiai gali būti naudojamos pirminėms studijoms [48, 151-156]. Termogravimetriniais matavimais galima puikiai ištirti įvairių metalinių karbonatų irimo reakcijų kinetiką, kuri vyksta deginant pirmines įvairias multimetališkas žaliavas [157, 158]. TG kartu su FTIR analize gali suteikti svarbios informacijos apie skilimo produktus ir išsiskiriančias dujas [159]. Iki šiol buvo publikuota tik keletas termoanalitinių senovinės keramikos tyrimų [160-163], todėl ištyrėme keletą šiuolaikinės keramikos pavyzdžių, naudojant TG ir DTA analizes.



32 pav. Kozlovo vazos raudono molio šukės TG/DTA kreivės

Keramikos pavyzdžiai 34 ir 35 paveiksluose rodo labai panašią terminę priklausomybę. Kaip matyti iš šių paveikslų, keliant temperatūrą nuo kambario iki 300-400 °C nestebima jokia masės netektis. Tokia terminė priklausomybė yra būdinga keramikoms, kurios buvo degtos vieną kartą aukštoje temperatūroje [73]. Toliau keliant temperatūrą, 34 paveikslo termogravimetrinėje kreivėje matyti staigus vieno šuolio masės netekimas

(~1,3%). Juodosios keramikos termogravimetinėje kreivėje stebimas platus, dviejų žingsnių masės netekimas nuo 385 iki 780°C, kuris sudaro apie 5,2% masės netekties. Iš tokių gautų rezultatų matyti, kad juodosios ir Kozlovo vazos šukės keramikos fazinė sudėtis yra ganėtinai skirtinga. Tokią išvadą leidžia patvirtinti ir skirtingi egzoterminiai ir endoterminiai pikai, gauti diferencine termine analize.

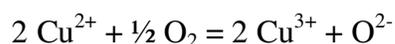


33 pav. Juodosios keramikos TG/DTA kreivės

Keramikos su išdegta glazūra, prisotinta CuO, TG–DTA kreivės pateiktos 36 paveiksle. Skirtingai nuo aukščiau nagrinėtų keramikos pavyzdžių, čia galima matyti ne masės netekimą, o 0,8% masės padidėjimą pasiekus 180-210°C temperatūrą. Yra žinoma, kad kaitinant Cu₂O oro ar deguonies atmosferoje vyksta tokia reakcija [153, 154]:

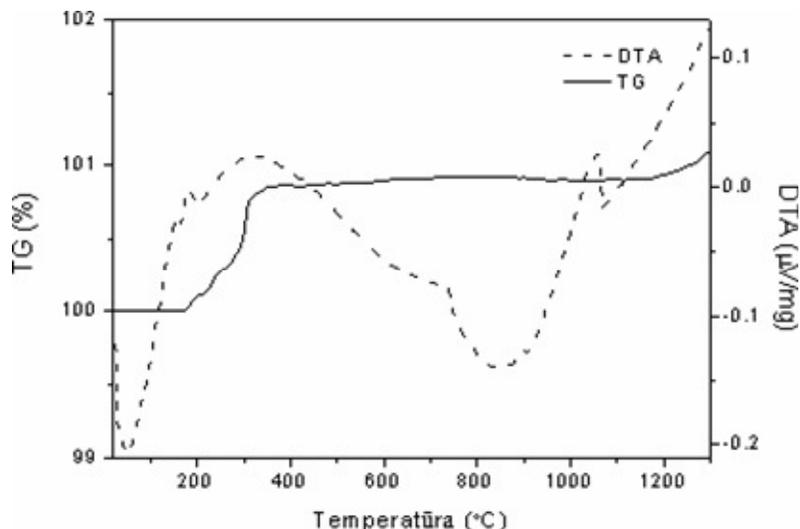


Taip pat kietajame kūne gali vykti dalinė Cu²⁺ oksidacija iki Cu³⁺ [164]:



Šie du procesai yra atsakingi už masės padidėjimą, kuris stebimas TG kreivėje. Iš terminės analizės rezultatų mes galime spręsti, kad dalis vario keraminiuose pavyzdžiuose egzistuoja kaip Cu (I). Toliau keliant temperatūrą, TG kreivės

pokyčių nebestebime. TG kreivės pokyčių nebuvimas aukštesnėje temperatūroje ir ankstesni tyrimai patvirtina, kad ši keramika buvo išdegta aukštoje temperatūroje.



35 pav. Keramikos su išdegta glazūra, prisotinta CuO TG/DTA kreivės.

Taip pat 1050–1100°C temperatūroje DTA kreivėje matyti egzoterminio efekto pikas, kuris priskiriamas keramikoje vykstantiems polimorfiniams virsmams. Kaip matyti, terminė analizė gali būti puikiai pritaikoma keramikos pavyzdžių apibūdinimui.

3.2 Archeologinės keramikos analizinis apibūdinimas

Tarp visų Lietuvoje esančių kultūros paveldo objektų bei senovinių dirbinių labai svarbūs yra archeologiniai keraminiai radiniai. Archeologinei keramikai charakterizuoti šiame darbe buvo panaudoti šeši Bronzos amžiaus keramikos pavyzdžiai, rasti skirtinguose Lietuvos kaimuose (36 pav.). Pavyzdžiai buvo rasti, atliekant Stanaičių, Turlojiškių, Žvainių, Jurgaičių ir Nikėlių kapinynų archeologinius kasinėjimus. Pagal įvairių daiktų, rastų kapuose kilme, jie buvo priskirti Ankstyvojo ir Vėlyvojo (II-ajam tūkstantmečiui pr. Kr.) Bronzos amžiaus pabaigai. Senovinės keramikos dirbinių pavyzdžius iš Stanaičių, Turlojiškių ir Žvainių iškasė ir istorinę vertę nustatė Vilniaus universiteto Istorijos fakulteto Archeologijos katedros archeologai. Senovinės keramikos pavyzdžius iš Jurgaičių ir Nikėlių gavome iš P. Gudyno restauravimo centro Vilniuje.



36 pav. Archeologinių radimviečių dislokacija Lietuvoje

	
Stanaičių lygi keramika	Stanaičių grublėta keramika
	
Turlojiškių keramika	Žvainių keramika
	
Nikėlių keramika	Jurgaičių keramika

37 pav. Archeologinės keramikos pavyzdžiai

Iš Stanaičių kaimo buvo analizuoti du skirtingos keramikos tipų (grublėtos ir lygios) pavyzdžiai. Grublėtas pavyzdys (59x35 mm) buvo tamsiai rudos spalvos su smulkiais akmenukais, pasiskirsčiusiais molyje. Pavyzdžio sienų storis 9 mm. Lygios keramikos pavyzdys (39x29 mm) buvo šviesiai rudos–raudonos spalvos, sienelių storis 5,5 mm.

Turlojiškių keramika (63x37 mm) buvo lygaus paviršiaus, tamsiai pilkos spalvos su sutraiškytu sraigės kriaukle keraminėje masėje. Molyje buvo mažai sutrintų akmenukų. Keramika buvo dekoruota įspaustais ženklais. Sienų storis siekė 5–8 mm.

Žvainių keramika (25x20 mm) buvo lygaus paviršiaus, rudos spalvos su mažu kiekiu akmenukų moliniam kūne. Keramika buvo dekoruota trumpais įžambiais brūkšniais. Sienų storis siekė 11 mm.

Jurgaičių keramika (43x27) – lygaus paviršiaus, šviesiai rudos–raudonos, pereinančios į juodą spalvos paviršiumi. Molyje yra sutrintų akmenukų, sienų storis 8–9 mm.

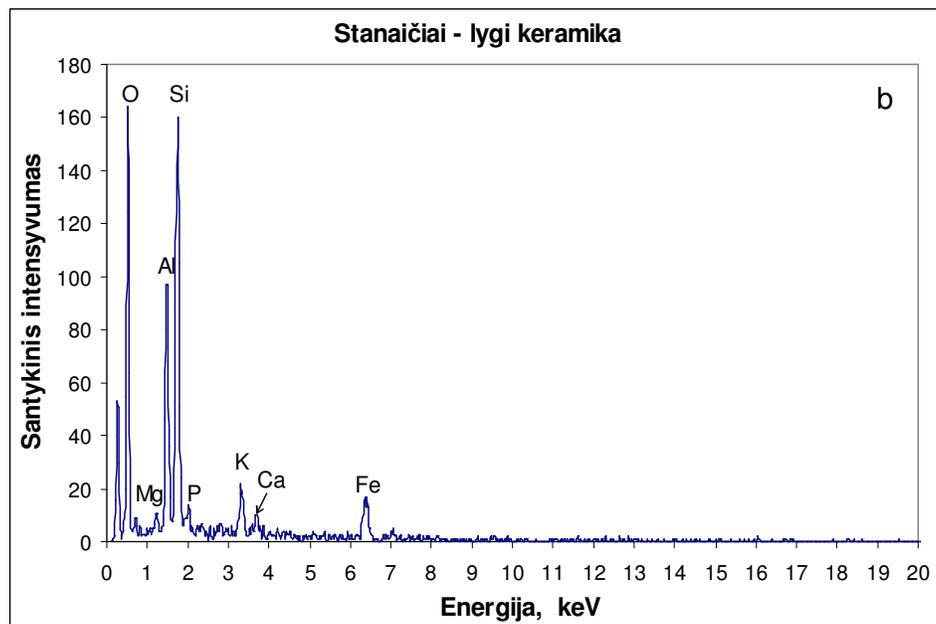
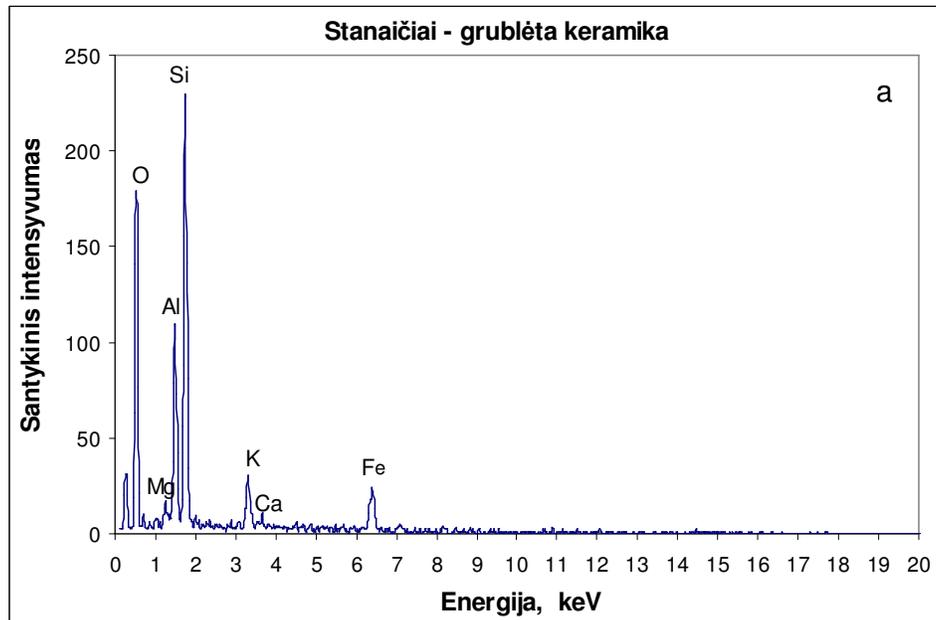
Nikėlių keramika (48x36) – lygaus paviršiaus, juodos–šviesiai rudos spalvos paviršiumi, sienų storis 5–8 mm.

Archeologinės keramikos tyrimai yra svarbūs siekiant atkurti tam tikro istorinio laikotarpio keraminių dirbinių gamybos technologiją: naudojamas žaliavas, formavimo būdus ar gaminių degimo sąlygas. Visi keramikos pavyzdžiai buvo tirti Rentgeno spindulių dispersinės, liepsnos atominės absorbcinės spektroskopijos, Rentgeno spindulių difrakcinės, IR spektroskopijos ir terminės analizės metodais. Paviršiaus morfologiniai tyrimai atlikti skleidžiamuoju elektronų mikroskopu. Kompleksinis šių metodų panaudojimas suteikė galimybę gauti tikslią informaciją apie aukščiau minėtas gamybos technologijos stadijas.

3.2.1 Elementinė analizė

3.2.1.1 Rentgeno spindulių dispersinė analizė

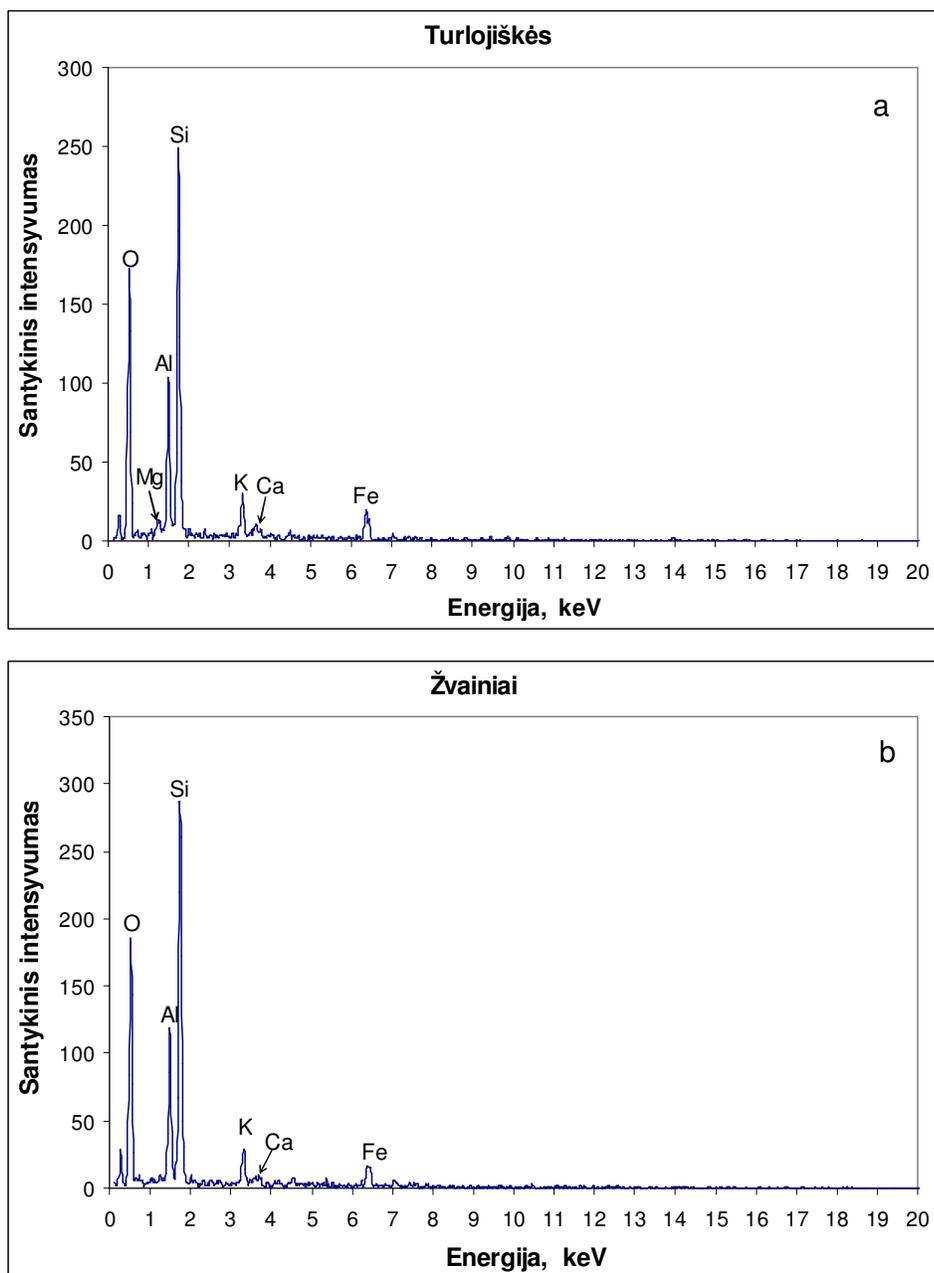
EDX spektrai, gauti atlikus dviejų Stanaičių keramikos (grublėta ir lygi) pavyzdžių analizę, pateikti 38 paveiksle. Pagrindiniai elementai, matomi abiejuose EDX spektruose, yra silicis, aliuminis, kalis, geležis ir magnis. Išsiskirianti deguonies smailė yra stebima abiejų pavyzdžių spektruose. Tai parodo, kad dominuojančios kristalinės fazės Stanaičių keramikoje yra metalų oksidai. Lygios keramikos EDX spektre nustatėme ir fosforą.



38 pav. Stanaičių keramikos EDX spektrai.

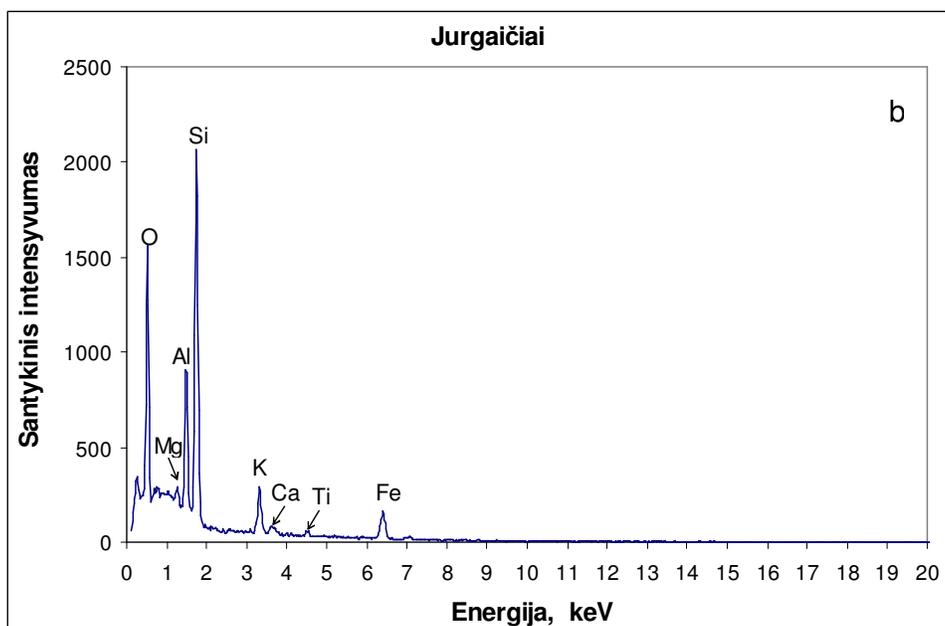
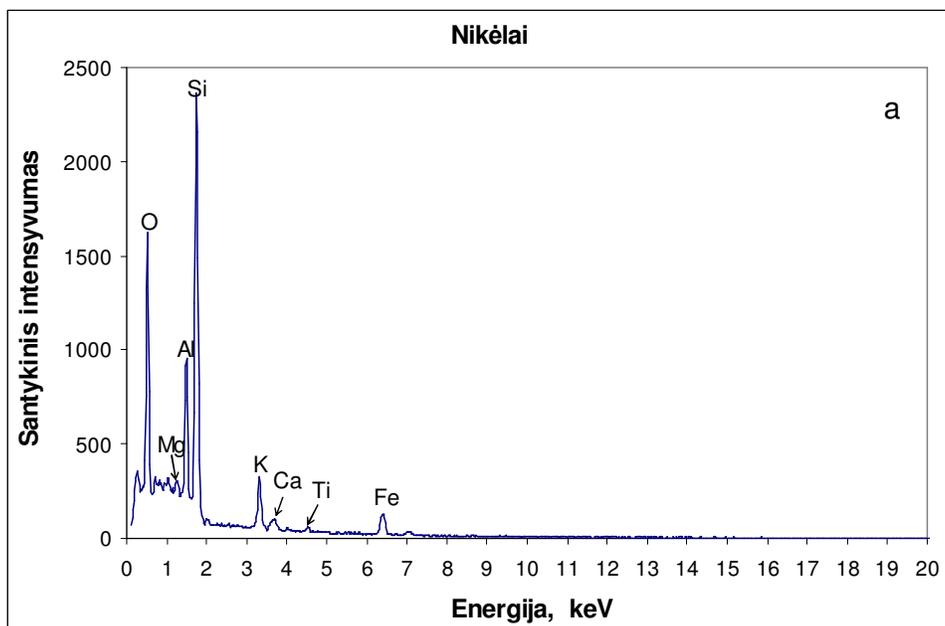
Istorinės keramikos iš Turlojiškių ir Žvainių archeologinių radimviečių, EDX spektrai pateikti 39 paveiksle. Nepaisant to, kad Turlojiškių ir Žvainių gyvenvietės yra išsikūrusios skirtinguose Lietuvos regionuose (Pietvakarių Lietuvoje ir Šiaurės vakarų Lietuvoje), abiejų EDX spektrai yra labai panašūs. Abiejuose pavyzdžiuose dominuojantys elementai yra Si, Al, K, Ca ir Fe. Šie rezultatai parodė, kad keramikos gamybai buvo naudojamos panašios pradinės

žaliavos bei technologijos. Taip pat galima daryti prielaidą, kad keramikos dirbiniai buvo gabenami iš vienos gyvenvietės į kitą.



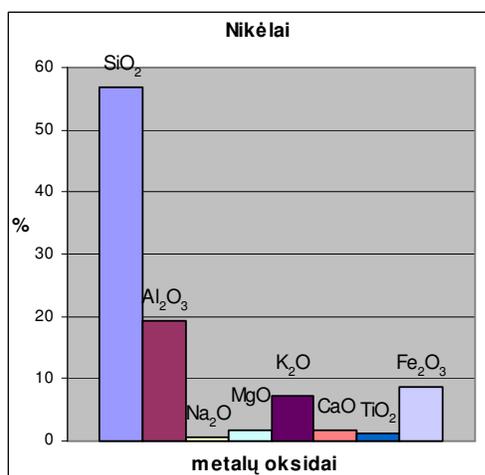
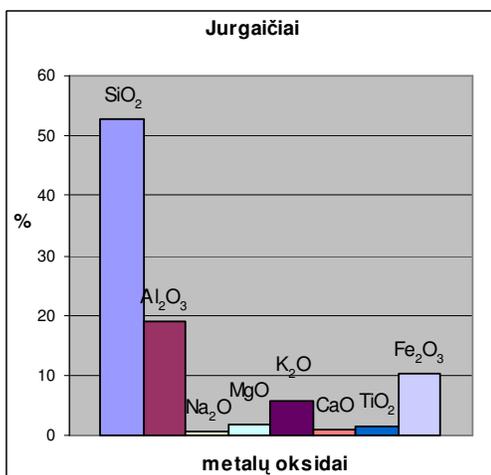
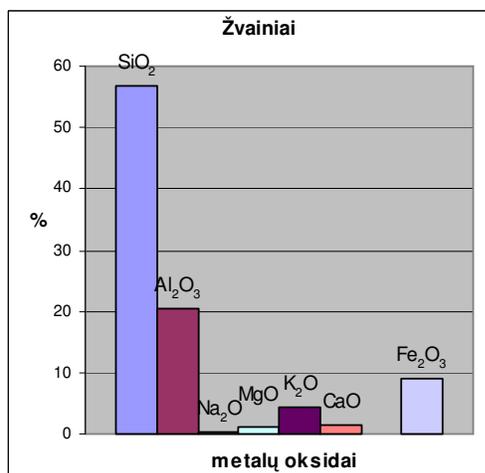
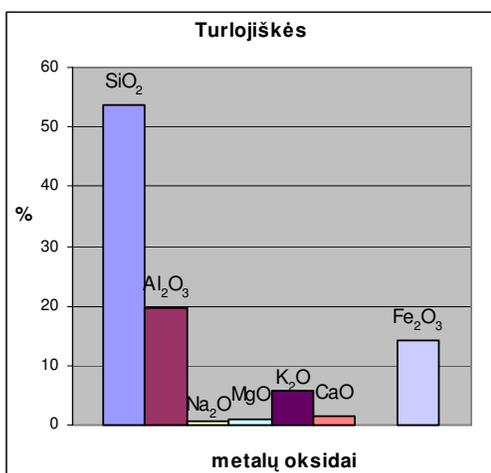
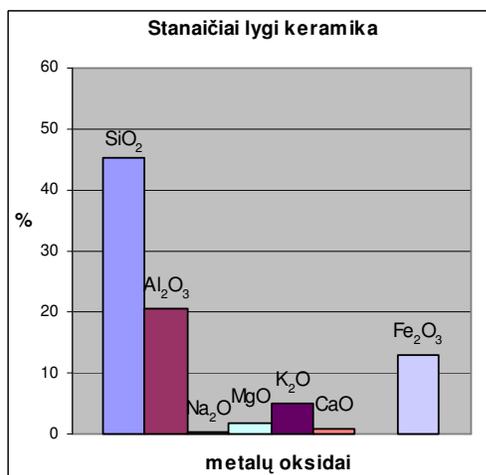
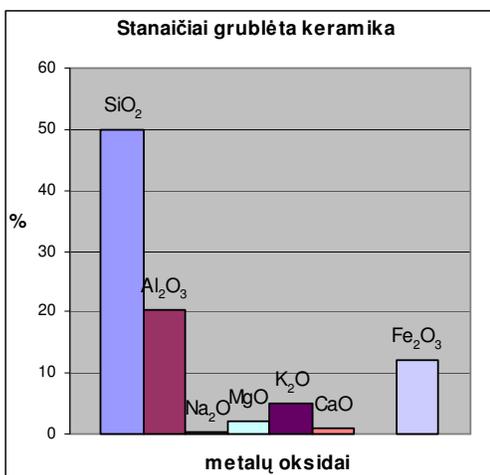
39 pav. Turlojiškių ir Žvainių keramikos EDX spektrai

40 paveiksle pateikti keramikos pavyzdžių EDX spektrai iš Nikėlų ir Jurgaičių. Abu šie spektrai yra beveik identiški, akivaizdus yra elementų Mg, Ca, Ti, Si, Al, K ir Fe buvimas. Tai nėra stebėtina, nes abi gyvenvietės yra įsikūrusios netoliese viena kitos.



40 pav. Nikėlų ir Jurgaičių keramikos EDX spektrai

Vidutinis metalų, išreikštų metalų oksidais, santykis keramikos pavyzdžiuose, nustatytas EDX analizės metodu, pateiktas 41 paveiksle. Keramikos pavyzdžiuose dominuoja silicio, geležies ir aliuminio oksidai. Nustebino nustatytos mažos CaO koncentracijos, lyginant su K_2O koncentracija, keramikos pavyzdžiuose. Visuose pavyzdžiuose dominuojančių metalų oksidų koncentracijos skiriasi.



41 pav. Dominuojantys metalų oksidai (%), rasti keramikos pavyzdžiuose

3.2.1.2 Atominė absorbcinė spektroskopija

Kaip ir šiuolaikinės keramikos, taip ir senovinių archeologinių keramikų atveju, elementinė analizė atlikta liepsnos atominės absorbcinės spektroskopijos, titrimetrinės ir spektrofotometrijos analizės metodais. Gauti rezultatai perskaičiuoti į metalų oksidus ir pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė.

Archeologinės keramikos pavyzdžių LAAS rezultatai (Sp – spektrofotometrinė analizė; T – titrimetrinė analizė)

Metalu oksidai %	Analizės metodas	Žvainiai	Stanačiai grublėta	Stanačiai lygi	Turlojiškės	Jurgačiai	Nikėlai
SiO ₂	Sp	60,4	52,8	47,3	57,6	57,6	58,4
Al ₂ O ₃	T	19,3	19,3	19,5	18,0	21,0	20,2
Na ₂ O	LAAS	0,35	0,24	0,24	0,51	0,63	0,63
MgO	LAAS	1,25	2,35	1,82	0,92	1,41	1,72
K ₂ O	LAAS	4,56	5,04	5,40	6,20	6,20	6,92
CaO	LAAS	1,54	0,99	1,08	1,25	1,05	1,67
TiO ₂	Sp	-	-	-	-	1,48	1,15
Fe ₂ O ₃	LAAS	8,25	11,45	13,86	13,43	9,85	8,86
CoO	LAAS	-	0,0005	0,0008	0,0006	0,012	0,0006
MnO ₂	LAAS	0,043	0,051	0,051	0,033	0,071	0,058
ZnO	LAAS	0,0073	0,0079	0,0061	0,0064	0,021	0,022
CuO	LAAS	0,0007	0,0019	0,0015	0,0015	0,0075	0,0340
SnO	LAAS	-	-	-	-	-	-
PbO	LAAS	0,0018	0,0310	0,0018	0,0014	0,0035	0,0083
NiO	LAAS	0,0004	0,0006	0,0004	0,0006	0,0011	0,0009
SrO	LAAS	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	LAAS	0,011	0,010	0,0098	0,011	0,014	0,010
CdO	LAAS	-	-	-	-	-	-

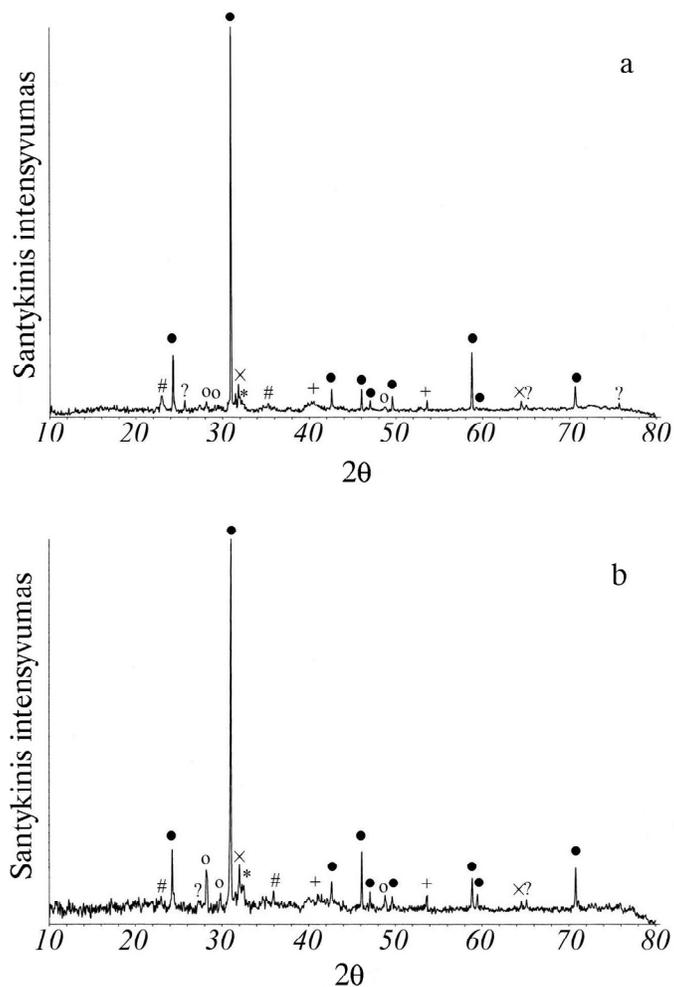
Kaip matyti iš gautų duomenų, silicio kiekis skirtinguose keramikos pavyzdžiuose svyruoja tarp 47,3 % ir 60,4 %. Mažiausias aliuminio kiekis (18,0 %) rastas Turlojiškių keramikoje, tuo tarpu kai Žvainių ir Nikėlių keramika turėjo mažiausią geležies kiekį (~8,5 %). Kaip matyti iš lentelės, kalio oksido kiekis svyruoja ~4,56 – 6,92 % ribose, magnio ir kalcio oksidų rasta atitinkamai ~1,0 – 2,0 % ir 1,0 – 7,5 %, dar mažiau rasta (0,24 – 0,63 %) natrio oksido. Titanas rastas tik keramikose iš Jurgaičių ir Nikėlių. Visuose pavyzdžiuose taip pat nustatyti maži kobalto, mangano, cinko, vario, švino, nikelio ir chromo junginių kiekiai. Be to, nustatyta, kad analizuojamuose keramikos pavyzdžiuose nėra stroncio, kadmio ir alavo arba šių metalų koncentracijos yra mažesnės negu nustatymo riba naudojama šiems metodams. 1 lentelėje pateikti susumuoti elementinės analizės rezultatai.

3.2.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Istorinių senovinių keramikos pavyzdžių sudėtis buvo nustatyta Rentgeno spindulių difrakcine analize. Kaip matyti iš 42–44 paveiksluose pateiktų difraktogramų, archeologinei keramikai, kaip ir šiuolaikinei, būdinga daugiafazė sudėtis. 42 paveiksle matyti, kad grublėtos (a) ir lygios (b) keramikos iš Stanaičių XRD spektrai yra beveik identiški. Abu mėginiai turi tą pačią pagrindinę fazę – kvarcą (SiO_2) ir keletą bendrų fazių: titanitą ($\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$), mikroliną (KAlSi_3O_8), muskovitą ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), korundą (Al_2O_3) ir natrio anortitą ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$).

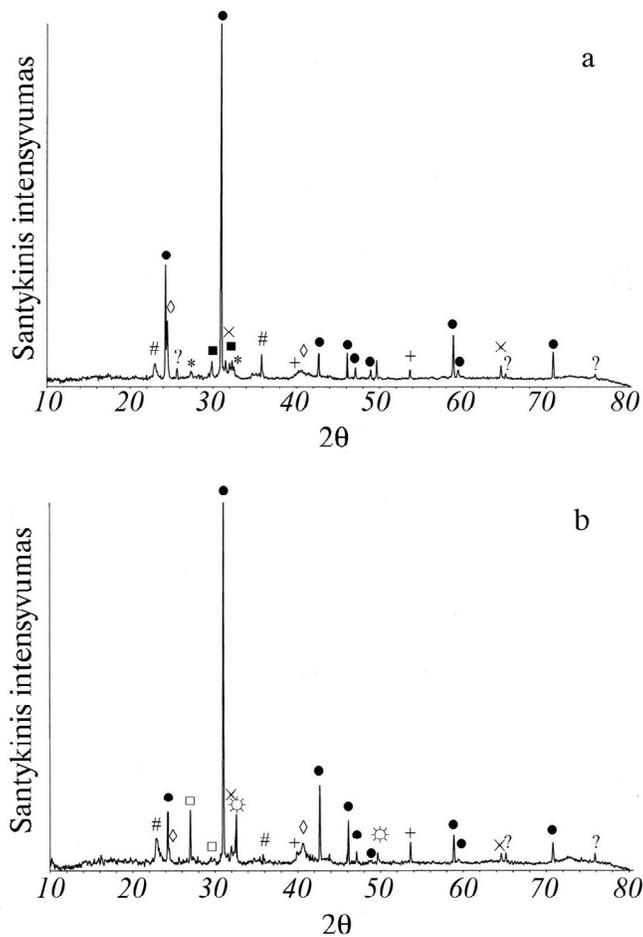
Tokios pačios pagrindinės ir antrinės fazės (išskyrus mikroliną) buvo rastos ir senovinės keramikos pavyzdžiuose iš Žvainių (pav. 43 a) ir Turlojiškių (pav. 43 b). Tačiau nontronitas ($\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ir kalcitas (CaCO_3) buvo nustatyti tik keramikoje, rastoje Turlojiškėse. Taip pat Žvainių keramikoje buvo nustatyta antrinė fazė – kalcio vandenilio sulfatas ($\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$) ir natrio aliuminio silikatas (NaAlSiO_4). Gauti rezultatai leidžia

daryti išvadą, kad senovinės archeologinės keramikos gamybos technologiniai ypatumai skiriasi. Kalcio karbonato buvimas Turlojiškių keramikoje patvirtina



42 pav. Archeologinės keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos: a) Stanaičių grublėta keramika ir b) Stanaičių lygi keramika. Fazės pažymėtos: SiO_2 (●), $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (#), $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ (×), KAlSi_3O_8 (o), Al_2O_3 (+), $(\text{Ca,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ (*), nežinomos fazės (?)

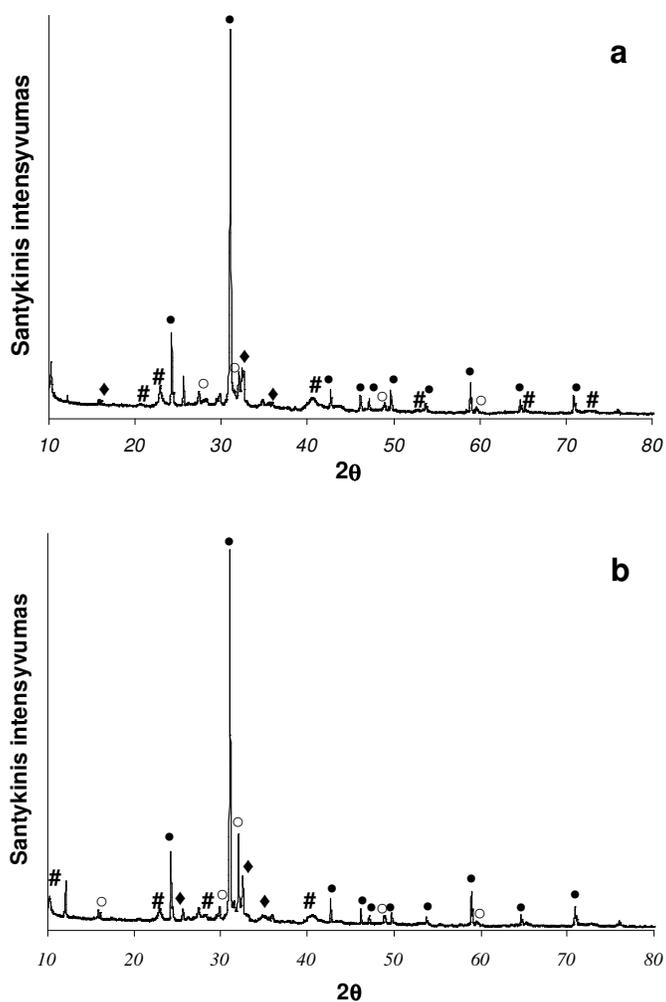
prielaidą, kad keramikos iš Turlojiškių deginimo temperatūra yra žemesnė lyginant su keramikos pavyzdžiais iš Stanaičių ir Žvainių [89].



43 pav. Archeologinės keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos: a) Žvainių keramika ir b) Turlojiškių keramika. Fazės pažymėtos: SiO_2 (●), $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (#), $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ (×), Al_2O_3 (+), $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ (*), NaAlSiO_4 (◇), CaCO_3 (⊙), $\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (◻), $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$ (■), nežinomos fazės (?)

Keramikos iš Jurgaičių ir Nikėlų (44 pav. a ir b atitinkamai) pagrindinė fazė yra kvarcas. Be jo rasta mikroklino, albito, muskovito. Abiejose keramikose aptiktas ir amfibolitas ($\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$). Šių abiejų keramikų fazinė sudėtis yra beveik identiška, mažai skiriasi ir nustatytų fazių kiekiai. Iš šių rezultatų galima daryti prielaidą, kad Jurgaičių ir Nikėlų keramika buvo gaminama naudojant vienodas pradines žaliavas ir degimo technologijas. Tačiau apibendrinant visus archeologinės keramikos rezultatus,

gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, kad senovinės archeologinės keramikos gamybos technologiniai ypatumai skirtinguose kaimuose skiriasi.



44 pav. Archeologinės keramikos pavyzdžių Rentgeno spindulių difraktogramos: a) Jurgaičių keramika ir b) Nikėlų keramika. Fazės pažymėtos: SiO_2 (●), $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (#), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (◆), KAlSi_3O_8 (○)

Visi Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai susumuoti 8 lentelėje.

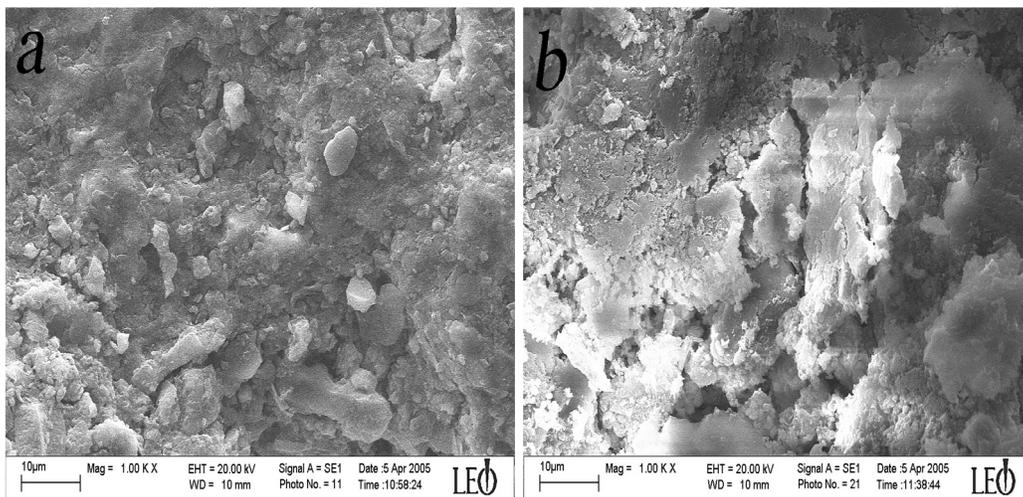
8 lentelė.

Archeologinės keramikos pavyzdžių XRD rezultatai

<i>Keramikos pavyzdžiai</i>	<i>Fazės nustatytos XRD analize</i>	<i>Fazė</i>
Stanaičiai (lygi keramika)	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	KAlSi ₃ O ₈ (mikrolinas)	Antrinė
	CaTiO(SiO ₄) (titanitas)	Antrinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Pėdsakai
	Al ₂ O ₃ (korundas)	Pėdsakai
	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ (natrio anortitas)	Pėdsakai
Stanaičiai (grublėta keramika)	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	CaTiO(SiO ₄) (titanitas)	Antrinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Antrinė
	KAlSi ₃ O ₈ (mikrolinas)	Pėdsakai
	Al ₂ O ₃ (korundas)	Pėdsakai
	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ (natrio anortitas)	Pėdsakai
Turlojiškės	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	Ca _{0.1} Fe ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ •4H ₂ O (nontronitas)	Antrinė
	CaCO ₃ (kalcitas)	Antrinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Pėdsakai
	Al ₂ O ₃ (korundas)	Pėdsakai
	CaTiO(SiO ₄) (titanitas)	Pėdsakai
	NaAlSiO ₄ (natrio aliuminio silikatas)	Pėdsakai
Žvainiai	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	NaAlSiO ₄ (natrio aliuminio silikatas)	Antrinė
	CaH ₂ (SO ₄) ₂ (kalcio vandenilio sulfatas)	Antrinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Pėdsakai
	(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ (natrio anortitas)	Pėdsakai
	CaTiO(SiO ₄) (titanitas)	Pėdsakai
	Al ₂ O ₃ (korundas)	Pėdsakai
Jurgaičiai	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	KAlSi ₃ O ₈ (mikrolinas)	Antrinė
	NaAlSi ₃ O ₈ (albitas)	Antrinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Antrinė
	Ca ₂ (Fe,Mg) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ (amfibolitas)	Pėdsakai
Nikėlai	SiO ₂ (kvarcas)	Pagrindinė
	KAlSi ₃ O ₈ (mikrolinas)	Antrinė
	NaAlSi ₃ O ₈ (albitas)	Antrinė
	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (muskovitas)	Antrinė
	Ca ₂ (Fe,Mg) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ (amfibolitas)	Pėdsakai

3.2.3 Paviršiaus morfologijos tyrimai

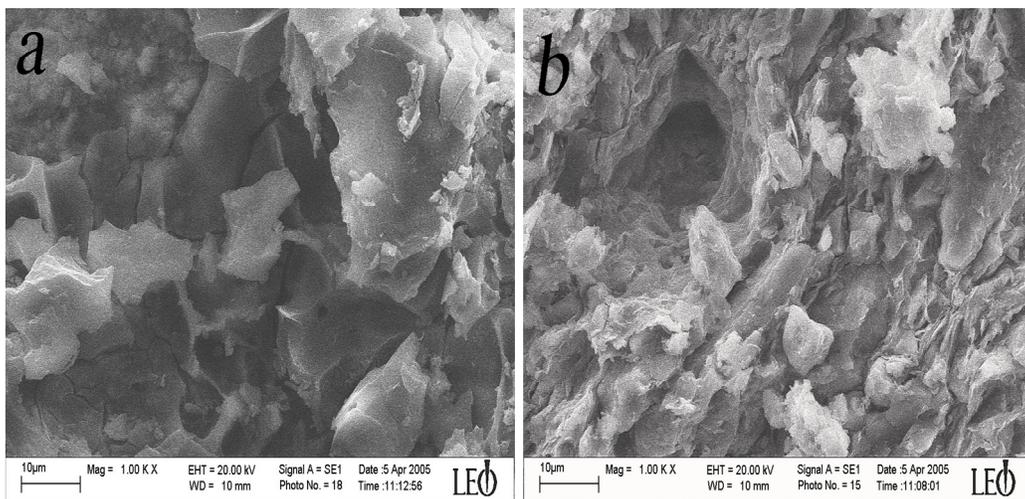
Keramikos paviršiaus morfologijai tirti buvo panaudotas skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos metodas. Dviejų keramikos pavyzdžių (lygios ir grublėtos), rastų Stanaičių gyvenvietėje, SEM nuotraukos pateiktos 45 pav. Kaip matyti iš SEM nuotraukų, šių dviejų pavyzdžių paviršiaus morfologija yra visiškai skirtinga. Stanaičių grublėta keramika (45 pav. a) sudaryta iš plokštelių pavidalo dalelių ir tai mums leidžia manyti, kad ši keramika buvo išdegta palyginti žemoje temperatūroje. 45 paveikslo b nuotraukoje matome „išlydytą“ paviršių, kuriame matosi aštrios briaunos. Tokia mikrostruktūra leidžia manyti, kad ši keramika buvo išdegta vieną kartą, bet aukštoje temperatūroje [73].



45 pav. Keramikos pavyzdžių, rastų Stanaičių gyvenvietėje, SEM nuotraukos: a) grublėta keramika b) lygi keramika

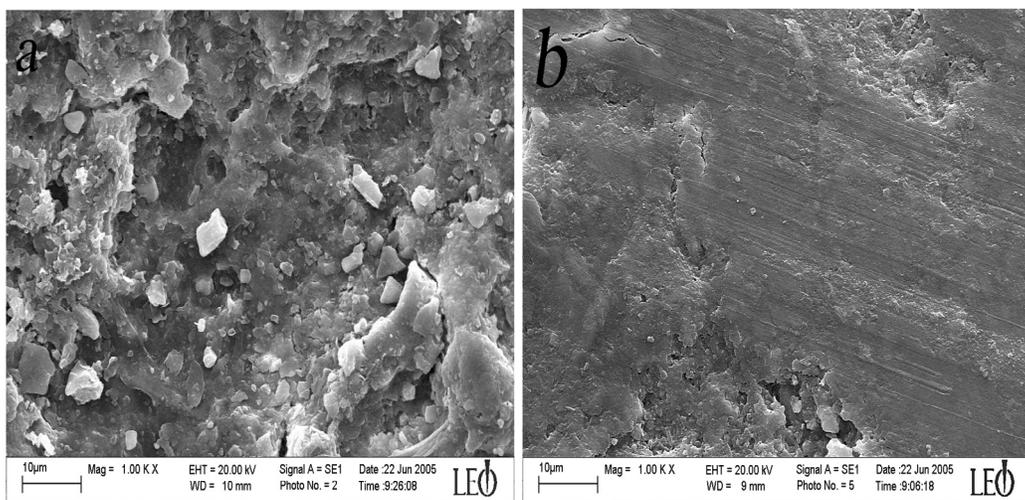
46 paveiksle pateikta dviejų keramikos pavyzdžių, rastų Turlojiškių ir Žvainių gyvenvietėse, SEM nuotraukos. Šių keramikos pavyzdžių paviršiaus morfologija skiriasi nuo keramikos pavyzdžių, rastų Stanaičių archeologinėje radymvietėje. Tarpusavyje šių keramikų mikrostruktūra yra labai panaši. Susidaro nedidelės, mažesnės negu 10 mikrometrų dalelės, kurios yra suaugusios į aglomeratus. Šios dalelės pasižymi poringa struktūra. Susidariusios tuštumos yra didelės (10 mikrometrų dydžio), įvairios formos.

Tokia paviršiaus morfologija leidžia manyti, kad keramika buvo išdegta kelis kartus, palaipsniui keliant temperatūrą.



46 pav. Keramikos pavyzdžių, rastų: a) Turlojiškių ir b) Žvainių gyvenvietėse SEM nuotraukos

47 paveiksle pateikta dviejų keramikos pavyzdžių, rastų Nikėlų ir Jurgaičių gyvenvietėse, SEM nuotraukos.



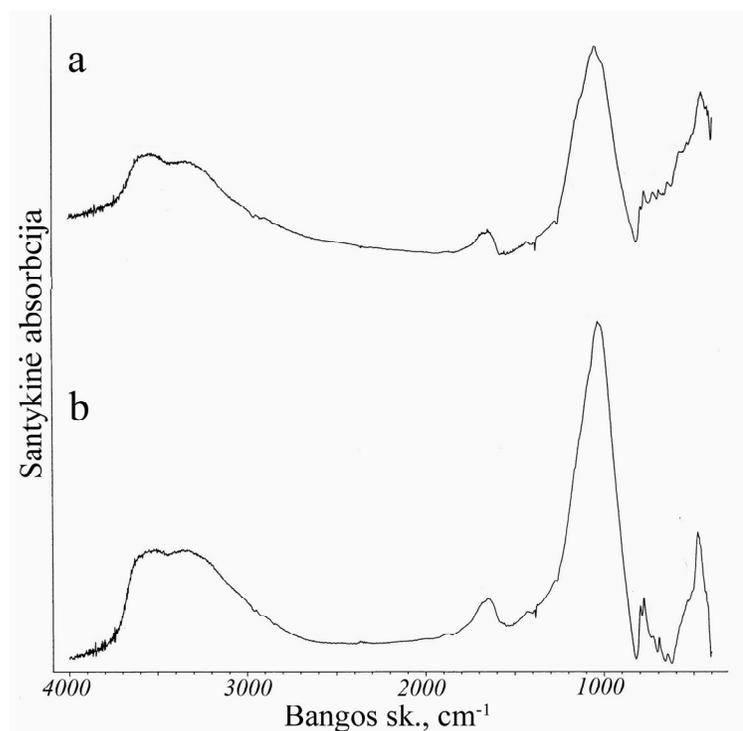
47 pav. Keramikos pavyzdžių, rastų: a) Nikėlų ir b) Jurgaičių gyvenvietėse, SEM nuotraukos

Nors nustatyta, kad elementinė šių dviejų keramikos pavyzdžių sudėtis yra beveik tokia pati, tačiau jų paviršiaus morfologija labai skiriasi. Atskiros,

įvairių formų, mikro dydžio dalelės matomos keramikos paviršiuje iš Nikėlų (47 pav. a). Tai parodo, kad dauguma dalelių visiškai netirpsta matricoje, bet savarankiškai plečiasi, sudarydamos kitokią fazę. Priešingai „išlydyta“ ir tanki paviršiaus mikrostruktūra stebima Jurgaičių archeologinės radymvietės keramikos pavyzdyje (47 pav. b). Tai rodo, dalelės visiškai ištirpsta matricoje, kuri formuoja tinklą, išlaikantį „stiklo“ lygumo paviršių be jokių vidinių porų. Šie duomenys parodo, kad keramikos pavyzdys iš Nikėlų išdegtas daug žemesnėje temperatūroje, o pavyzdys iš Jurgaičių išdegtas vieną kartą, tačiau labai aukštoje temperatūroje.

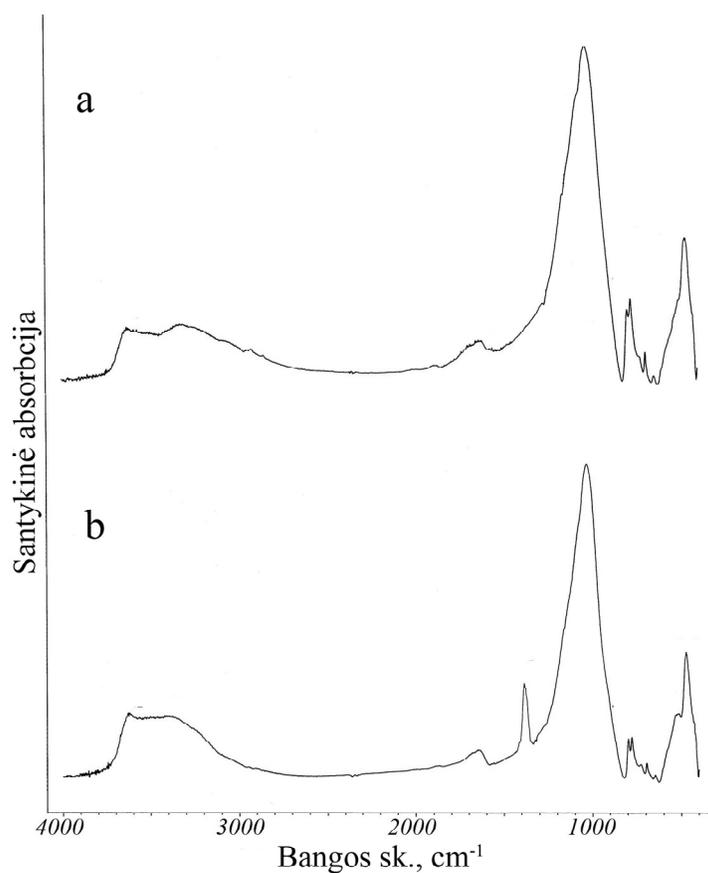
3.2.4 Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Archeologinės keramikos rezultatų interpretavimo palengvinimui buvo atlikta FTIR analizė.



48 pav. Keramikos pavyzdžių iš Stanaičių a) grublėta keramika ir b) lygi keramika IR spektrai

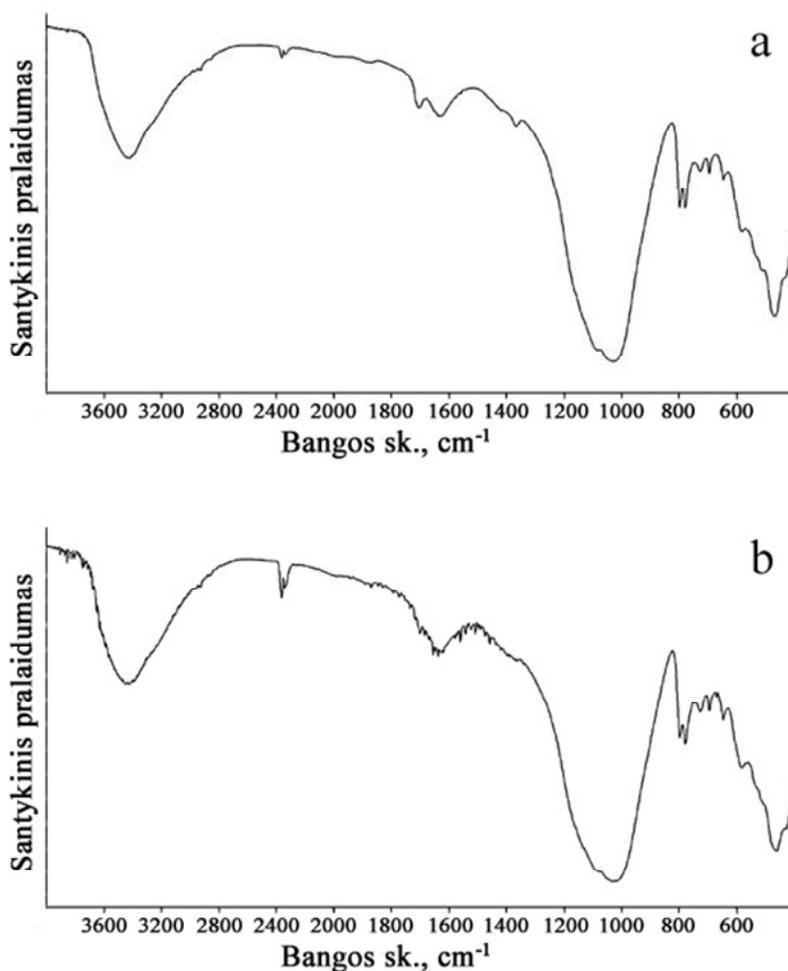
48 paveiksle matyti, kad grublėtos (a) ir lygios (b) keramikos iš Stanaičių IR spektrai yra beveik identiški. Abiejuose IR spektruose buvo gautos intensyvios smailės tarp $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ir apie 1640 cm^{-1} atitinkančios O-H virpesius (absorbuotas vanduo ir OH grupės, muskovitas) [74, 89]. Si-O virpesiai rasti diapazone nuo 1100 iki 419 cm^{-1} – jie atitinka silicio dioksidą bei kitus silikatus (muskovitą, mikroliną, titanitą, anortitą) [72].



49 pav. Keramikos pavyzdžių iš a) Žvainių ir b) Turlojiškių IR spektrai

Turlojiškių ir Žvainių keramikos pavyzdžiuose (pav. 49 a ir b) diapazone nuo 1160 iki 415 cm^{-1} yra stebima keletas stiprių Si-O virpesių, atitinkančių silikatus. Šiose keramikose matosi ir mažiau intensyvios, negu Stanaičių keramikoje, O-H virpesių smailės. Žvainių spektre (49 pav. a) papildomai buvo identifikuoti S-O virpesiai 1105 cm^{-1} spektro srityje, kurie atitinka kalcio vandenilio sulfato fazę. Turlojiškių keramikos spektre (49 pav. a)

aiškiai matosi absorbcijos juosta 1420 cm^{-1} , kuri priskiriama C-O virpesiams ir atitinka kalcito fazę, nustatytą Rentgeno difrakcine analize [74].

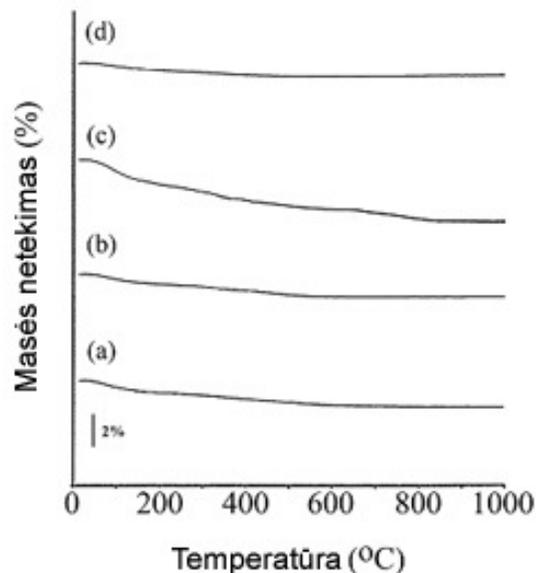


50 pav. Keramikos pavyzdžių iš a) Jurgaičių ir b) Nikėlų IR spektrai

IR spektrai, gauti tiriant Jurgaičių ir Nikėlų keramikas (50 pav. a ir b atitinkamai), yra beveik identiški. Abiejuose spektruose matomos absorbcijos juostos $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ir 1630 cm^{-1} priskiriamos vandeniui, muskovitui ir amfibolitui. Kvarco buvimą rodo ryškios absorbcijos juostos, esančios $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, 797 ir 778 cm^{-1} spektro srityje. Diapazone nuo $400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ esančios juostos gali būti priskirtos kitiems silikatams (albitui, mikroklinui, muskovitui). Taigi iš gautų rezultatų galime teigti, kad infraraudonųjų spindulių sugerties analizė gali būti naudojama kokybinei senovinės keramikos analizei.

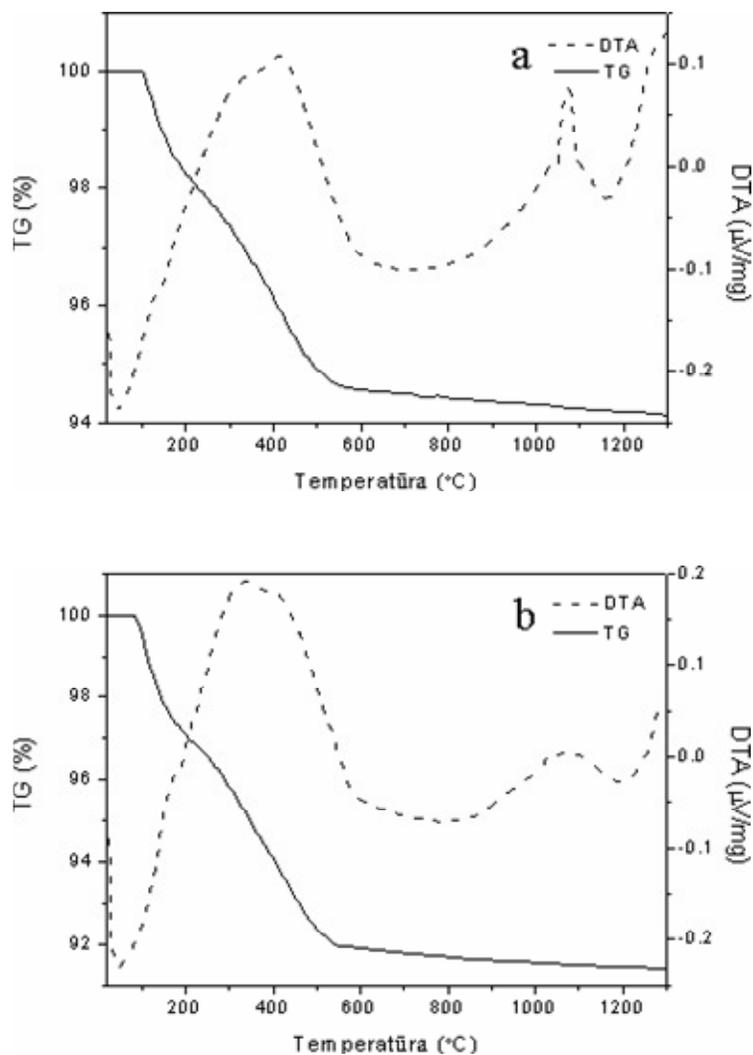
3.2.5 Terminės analizės panaudojimas keramikai charakterizuoti

Archeologinės keramikos iš Stanaičių, Turlojiškių ir Žvainių charakterizavimui buvo panaudota termogravimetrinė analizė. Kaip matyti iš 16 paveikslo, visose TG kreivėse stebimas masės netekimas iki 120°C (0,6–1,3%). Tai galima paaiškinti drėgmės pašalinimu arba/ir kristalizacinio vandens desorbcija. Kaitinant toliau iki 1000°C nebestebima masės netektis Stanaičių ir Žvainių keramikos pavyzdžiuose (51 pav. a, b ir d). Tai rodo, kad šie keramikos pavyzdžiai yra termiškai stabilūs. Tačiau keramikoje iš Turlojiškių (51 pav. c) papildomai stebima masės netektis (~0,45 %) kaitinant temperatūroje nuo 665°C iki 840°C. Tai siejama su kalcito faze ir jos dekarbonizacija. Yra žinoma, kad gryno CaCO₃ dekarbonizacija prasideda apie 700°C ir baigiasi iki 915°C, tačiau esant skirtingiems sudėties mišiniams CaCO₃ skilimas prasideda žemesnėje temperatūroje ir vyksta siauresniame temperatūrų intervale. Naudojant šiuos TG rezultatus galime manyti, kad keramika iš Stanaičių ir Žvainių buvo gaminama aukštesnėse temperatūrose, o Turlojiškių keramika išdegta žemoje temperatūroje.



51 pav. Keramikos pavyzdžių iš Stanaičių (a) lygi ir (b) grublėta, (c) Turlojiškių, (d) Žvainių TG kreivės

Pavyzdžių iš Nikėlų ir Jurgaičių archeologinėms radimvietėms charakterizuoti buvo panaudoti du terminiai analizės metodai: termogravimetrija ir diferencinė terminė analizė. Šių keramikų TG-DTA kreivės pateiktos 52 paveiksle. Kaip matyti iš paveikslo, ir Nikėlų, ir Jurgaičių, TG ir DTA kreivės yra beveik vienodos formos. Nikėlų keramikoje stebima pagrindinė masės netektis prie temperatūros 110–515°C (-5,2 %), o Jurgaičių – (-7,8 %) prie 95–515°C. Tokia kreivių forma leidžia interpretuoti, kad šios archeologinės keramikos buvo išdegtos ganėtinai aukštoje temperatūroje [73], o keramikų cheminė ir fazinė sudėtis bei gamybos sąlygos yra panašios, nors pavydžiai buvo rasti skirtinguose archeologiniuose kompleksuose.



52 pav. Keramikos pavyzdžių iš a) Nikėlų ir b) Jurgaičių TG/DTA kreivės

IŠVADOS

1. Šiuolaikinės ir archeologinės keramikos pavyzdžių elementinė sudėtis nustatyta Rentgeno spindulių dispersinės analizės, liepsnos atominės absorbcinės spektrometrijos, titrimetrinės ir spektrofotometrines analizės metodais. Parodyta, kad visų keraminių pavyzdžių kokybinė bei kiekybinė sudėtis yra skirtinga. Nustatyta, kad visuose keramikos mėginiuose pagrindiniai elementai yra silicis ir aliuminis. SiO_2 sudaro 46 – 60% keramikos sudėties, Al_2O_3 – apie 17 – 33%. Fe, Na, Mg, K, Ca ir Ti mėginiuose rasta kelis kartus mažiau. EDX analizė gali būti sėkmingai naudojama nustatant pagrindinius elementus, kurių kiekiai viršija 0,5 % bendros elementinės sudėties. Norint nustatyti tikslią keramikos sudėtį ir pėdsakinius elementus reikia naudoti LAAS analizės metodą. Aliuminio kiekį keramikoje patikimai galima nustatyti titrimetriniu, o silicio ir titano kiekį – spektrofotometriniais metodais.
2. Ištyrus šiuolaikę ir archeologinę keramiką Rentgeno spindulių difrakcine analize, nustatyta, kad visų keramikų pagrindinė fazė yra vienoda – silicio dioksidas SiO_2 , tačiau jų bendra fazinė sudėtis skiriasi. Skirtinguose keramikos pavyzdžiuose buvo aptiktos šios fazės: kvarcas, dolomitas, kaolinas, albitas, mikroklinas, muskovitas, mulitas, hematitas, rutilas, diopsidas, korundas, titanitas, natrio anortitas. Žinant fazinę sudėtį, nustatyta, kad šiuolaikinės keramikos pavyzdžiai degti 600 – 1300°C temperatūroje, o archeologinė keramika – iki 1000°C.
3. Skenuojantis elektroninis mikroskopas suteikia galimybę ištirti keramikos gaminių morfologinius ypatumus. Žinant keramikos formą ir morfologiją galima nustatyti keramikos gamybos sąlygas. Iš nuotraukų, gautų skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, matyti, kad šiuolaikinės keramikos pavyzdžiai pasižymi skirtinga morfologija – skiriasi keramikos dalelių ir porų dydis, forma bei pasiskirstymas. Archeologinės keramikos, rastos skirtingose vietovėse, paviršiaus ypatumai, cheminė bei fazinė sudėtis taip

pat skirtinga – tai susiję su keraminių dirbinių gamybos technologiniais ypatumais.

4. XRD ir TG gautų rezultatų interpretavimą palengvina FTIR analizė. Visuose šiuolaikinės ir archeologinės keramikos IR spektruose stebimos intensyvios smailės 3700 – 3000 ir 1635 cm^{-1} srityje, atitinkančios O–H jungties virpesius (adsorbuotas vanduo). 1200 – 1000, 797 ir 778 cm^{-1} srityje stebimi Si–O jungties virpesiai priskiriami SiO_2 . FTIR analize identifikuoti ir kiti silikatai, karbonatai, anksčiau nustatyti XRD analize. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija kartu su Rentgeno spindulių difrakcine analize gali būti sėkmingai naudojama kokybinei senovinės keramikos analizei.
5. Šiuolaikinė ir archeologinė keramika iširta termogravimetrinės ir diferencinės terminės analizių metodais. Nustatyta, kad šiuolaikinės keramikos TG–DTA rezultatų pobūdis priklauso nuo keramikos sudėties bei gamybos sąlygų. Naudojant terminės analizės duomenis, nustatyta, kad keramika, iškasta iš skirtingų archeologinių vietovių, buvo gaminama naudojant skirtingas degimo temperatūras. Gauti terminės analizės rezultatai gerai derinasi tarpusavyje su XRD ir FTIR rezultatais ir yra vertingas archeologinių keraminių radinių tyrimo bei apibūdinimo metodas.

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

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. **A. Krapukaiyte**, I. Pakutinskiene, S. Tautkus, A. Kareiva. SEM and EDX characterization of ancient pottery. Lithuanian journal of physics. **46** (2006) 383-388.
2. **A. Krapukaiyte**, S. Tautkus, A. Kareiva, E. Zalieckiene. Thermal analysis – a powerful tool for the characterization of pottery. Chemija. **19** (2008) 4-8.
3. **A. Krapukaiyte**, J. Senvaitiene, A. Merkevicus, S. Tautkus, A. Kareiva. Characterization of the Bronze Age pottery from different archaeological complexes of Lithuania. Chemine Technologija. **49** (2008) 11-18.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. **A. Krapukaiytė**, I. Pakutinskiene, S. Tautkus. Investigation of ancient pottery by SEM (EDS) and FAAS methods. Konferencija „Chemija ir cheminė technologija“. Kaunas, (2006) 57-58.
2. **A. Krapukaiytė**, I. Pakutinskiene. Senovinės keramikos tyrimai XRD metodu. Vilniaus universiteto jaunųjų chemikų konferencija „Neorganiniai junginiai: sintezė, savybės ir panaudojimas“. Varėnos raj., Burokaraistėlės km., (2006) 11.
3. **A. Krapukaiytė**, S. Tautkus. Senovinės keramikos tyrimai XRD, FTIR ir TG metodais. Konferencija „Chemija ir cheminė technologija“. Kaunas, (2007) 97-98.

PADĖKOS

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

Dėkoju prof. habil. dr. Aivarui Kareivai už suteiktas žinias ir galimybę bendradarbiauti.

Noriu padėkoti doc. A. Merkevičiui už archeologinės keramikos pavyzdžius; Lietuvos dailės muziejaus Prano Gudyno restauravimo centro vedėjai J. Senvaitienei už šiuolaikinės ir archeologinės keramikos pavyzdžius.

Noriu padėkoti visiems Analizinės ir aplinkos chemijos katedros kolegoms už pagalbą ir supratimą.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. J. Adomonis. *Keramikos menas*, Vilniaus dailės akademijos leidykla, Vilnius, 1998.
2. G. Biscontin, M. P. Birelli, E. Zendri. Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars. *Journal of Cultural Heritage*. **3** (2002) 31-37.
3. G. E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P. G. Zambonin. Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. *Journal of Cultural Heritage*. **3** (2002) 177-186.
4. G. Eramo, R. Laviano, I. M. Muntoni, G. Volpe. Late Roman cooking pottery from the Tavoliere area (Southern Italy): raw materials and technological aspects. *Journal of Cultural Heritage*. **5** (2004) 157-165.
5. E. Bescher, F. Pique, D. Stulik, J. D. Mackenzie. Long-Term Protection of the Last Judgment Mosaic in Prague. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **19** (2000) 215-218.
6. R. A. Caruso, M. Antonietti. Sol-Gel Nanocoating: An Approach to the Preparation of Structured Materials. *Chemistry of Materials*. **13** (2001) 3272-3282.
7. L. Nasdala, A. Banerjee, T. Hager, W. Hofmeister. Laser Raman microspectroscopy in mineralogical research. *European Microscopy and Analysis*. **3** (2001) 11-13.
8. J. Perez-Arantequi, A. Larrea, J. Molera, T. Pradell, M. Vendrell-Saz. Some aspects of the characterization of decorations on ceramic glazes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. **79** (2004) 235-239.
9. A. Bakolas, G. Biscontin, V. Contardi, E. Franceschi, A. Moropoulou, D. Palazzi, E. Zendri. Thermoanalytical research on traditional mortars in Venice. *Thermochimica Acta*. **269/270** (1995) 817-828.

10. F. E. Wagner, U. Wagner. Mossbauer Spectra of Clays and Ceramics. *Hyperfine Interactions*. **154** (2004) 35-82.
11. P. M. Rice. *Pottery Analysis – A Sourcebook*, The University of Chicago Press, Chicago, 1987.
12. J. Kiuberis, A. Merkevičius, R. Juskenas, A. Kareiva. Preliminary investigation of ceramic materials – particularly important stage for successful conservation of pottery. *Materials Science (Medžiagotyra)*. **10** (2004) 334-337.
13. M. Klein, F. Jesse, H. U. Kasper, A. Golden. Chemical characterization of ancient pottery from Sudan by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), electron microprobe analyses (EMPA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Archaeometry*. **46** (2004) 339-356.
14. J. Kiuberis. *Zolių-gelių chemijos proceso panaudojimas kultūros vertybių konservavime*, Daktaro disertacija, Vilniaus universitetas, Vilnius, 2006.
15. J. Mikėnas. *Dailiosios keramikos technologija*, leidykla Mintis, Vilnius, 1967.
16. D. Strazdas. *XVI-XVII a. koklinės krosnys šiauriniame Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės paribyje*, Žiemgalos leidykla, Biržai, 2006.
17. F. Savickas. *Teoriniai ir praktiniai keramikos technologijos pagrindai*, leidykla Technologija, Kaunas, 1997.
18. G. Vaitkevičius. *Miestų praeitis*, Lietuvos istorijos instituto leidykla, Vilnius, 2004.
19. Л. Ф. Акунова, В. А. Крапивин. *Технология производства и декорирование художественных керамических изделий*, издательство Высшая школа, Москва, 1984.
20. F. Bordignon, P. Postorino, A. Nucara, P. Dore, G. Trojsi, V. Bellelli. The white colour in Etruscan polychromes on terracotta: Spectroscopic identification of kaolin. *Journal of Cultural Heritage*. **9** (2008) 23-29.
21. M. Oujja, E. Rebollar, M. Castillejo, C. Domingo, C. Cirujano, F. Guerra-Librero. Laser cleaning of terracotta decorations of the portal

- of Palos of the Cathedral of Seville. *Journal of Cultural Heritage*. **6** (2005) 321-327.
22. R. G. Gimenez, R. V. de la Villa, P. R. de la Rosa, M. D. P. Dominguez, M. I. Rucandio. Analytical and multivariate study of roman age architectural terracotta from northeast of Spain. *Talanta*. **65** (2005) 861-868.
 23. I. Bonaduce, C. Blaensdorf, P. Dietemann, M. P. Colombini. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army. *Journal of Cultural Heritage*. **9** (2008) 103-108.
 24. A. J. Lopez, G. Nicolas, M. P. Mateo, V. Pinon, M. J. Tobar, A. Ramil. Compositional analysis of Hispanic Terra Sigillata by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **60** (2005) 1149-1154.
 25. P. Mirti, L. Appolonia, A. Casoli. Technological Features of Roman Terra Sigillata from Gallic and Italian Centres of Production. *Journal of Archaeological Science*. **26** (1999) 1427-1435.
 26. R. Padilla, O. Schalm, K. Janssens, R. Arrazcaeta, P. Van Espen. Microanalytical characterization of surface decoration in Majolica pottery. *Analytica Chimica Acta*. **535** (2005) 201-211.
 27. J. G. Inanez, R. J. Speakman, J. B. Garrigos, M. D. Glascock. Chemical characterization of majolica from 14th-18th century production centers on the Iberian Peninsula: a preliminary neutron activation study. *Journal of Archaeological Science*. **35** (2008) 425-440.
 28. C. Ricci, C. Miliani, F. Rosi, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti. Structural characterization of the glassy phase in majolica glazes by Raman spectroscopy: A comparison between Renaissance samples and replica processed at different temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **353** (2007) 1054-1059.
 29. P. Colomban, N. Q. Liem, G. Sagon, H. X. Tinh, T. B. Hoanh. Microstructure, composition and processing of 15th century Vietnamese porcelains and celadons. *Journal of Cultural Heritage*. **4** (2003) 187-197.

30. J. Martin-Marquez, J. M. Rincon, M. Romero. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*. **34** (2008) 1867-1873.
31. A. P. Luz, S. Ribeiro. Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. *Ceramics International*. **33** (2007) 761-765.
32. L. Carbajal, F. Rubio-Marcos, M. A. Bengochea, J. F. Fernandez. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. **27** (2007) 4065-4069.
33. A. Karamanov, E. Karamanova, A. M. Ferrari, F. Ferrante, M. Pelino. The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain. *Ceramics International*. **32** (2006) 727-732.
34. K. Jeoung-Ah. The characterisation of paper-composite porcelain in a green state. *Journal of the European Ceramic Society*. **26** (2006) 1023-1034.
35. H. G. M. Edwards, P. Colomban, B. Bowden. Raman spectroscopic analysis of an English soft-paste porcelain plaque-mounted table. *Journal of Raman Spectroscopy*. **35** (2004) 656-661.
36. P. Colomban, G. Sagon, L. Q. Huy, N. Q. Liem, L. Mazerolles. Vietnamese (15th century) blue-and-white, Tam Thai and lustre porcelains/stone wares: glaze composition and decoration techniques. *Archeometry*. **46** (2004) 125-136.
37. Restauravimo metodika, LNM, 1999.
38. G. Padeletti, P. Fermo, S. Gilardoni, A. Galli. Technological study of ancient ceramics produced in Casteldurante (central Italy) during the Renaissance. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. **79** (2004) 335-339.
39. S. Buys, V. Oakley. *Conservation and Restoration of Ceramics*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993.
40. S. Fairbrass. Sticky problems for conservators of works of art on paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. **5** (1995) 115-120.

41. N. Viart, D. Niznansky, J. L. Rehspringer. Structural evolution of a formamide modified sol-Spectroscopic study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **8** (1997) 183-187.
42. M. Guglielmi. Sol-Gel Coatings on Metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **8** (1997) 443-449.
43. J. D. Mackenzie, E. P. Bescher. Physical Properties of Sol-Gel Coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **19** (2000) 23-29.
44. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. Limmer, C. Nguyen, G. Z. Cao. Organic-inorganic sol-gel coating for corrosion protection of stainless steel. *Journal of Materials Science Letters*. **21** (2002) 251-255.
45. G. P. Thim, M. A. S. Oliveira, E. D. A. Oliveira, F. C. L. Melo. Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **273** (2000) 124-128.
46. D. Niznansky, J. L. Rehspringer. Infrared study of SiO₂ sol to gel evolution and gel aging. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **180** (1995) 191-196.
47. X. H. Jin, L. Gao, J. K. Guo. The structural change of diphasic mullite gel studied by XRD and IR spectrum analysis. *Journal of the European Ceramic Society*. **22** (2002) 1307-1311.
48. C. C. Landry, N. Pappe, M. R. Mason, A. W. Apblett, A. N. Tyler, A. N. MacInnes, A. R. Barron. From minerals to materials: synthesis of alumoxanes from the reaction of boehmite with carboxylic acids. *Journal of Materials Chemistry*. **5** (1995) 331-341.
49. C. J. Harlan, A. Kareiva, B. MacQueen, R. Cook, A. R. Barron. Yttrium-doped alumoxanes: A chimie douce route to Y₃Al₅O₁₂(YAG) and Y₄Al₂O₉ (YAM). *Advanced Materials*. **9** (1997) 68-71.
50. K. A. Defriend, A.R. Barron. Surface repair of porous and damaged alumina bodies using carboxylate-alumoxane nanoparticles. *Journal of Materials Science*. **37** (2002) 2909-2916.
51. J. Kiuberis, R. Kazlauskas, L. Grabauskaite, S. Tautkus, A. Kareiva. Scanning electron microscopy-a powerful tool for the characterization of

- materials. 2. Modified sol-gel chemistry approach to the conservation of paper. *Environmental and Chemical Physics*. **25** (2003) 81-85.
52. J. Kiuberis, S. Tautkus, R. Kazlauskas, I. Pakutinskienė, A. Kareiva. Protective coating for paper: new development and analytical characterization. *Journal of Cultural Heritage*. **6** (2005) 245-251.
 53. M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods. *Journal of Materials Chemistry*. **9** (1999) 3069-3079.
 54. A. Leleckaite, A. Kareiva. Synthesis of garnet structure compounds using aqueous sol-gel processing. *Optical Materials*. **26** (2004) 123-128.
 55. G. Nenartaviciene, D. Jasaitis, A. Kareiva. Sol-Gel synthesis and characterization of $YBa_2(Cu_{1-x}Cr_x)_4O_8$ superconductor. *Acta Chimica Slovenica*. **51** (2004) 661-674.
 56. A. Kareiva, S. Tautkus, R. Rapalaviciutė, J.-E. Jorgensen, B. Lundtoft. Sol-gel synthesis and characterization of barium titanate powders. *Journal of Materials Science*. **34** (1999) 4853-4857.
 57. A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, R. Haberkorn, H.P. Beck. Sol-gel preparation and characterization of manganese-substituted superconducting $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_4O_8$ compounds *Journal of the European Ceramic Society*. **21** (2001) 399-408.
 58. S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, M. H. Jilavi, V. Cauniene, J.-E. Jorgensen, A. Kareiva. Sol-Gel Synthesis Route for the Preparation of $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_8$ Superconducting Oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **24** (2002) 57-68.
 59. A. Kareiva, S. Mathur, J.-E. Jorgensen, S. Tautkus. Effect of strontium substitution on superconductivity in $YBa_2Cu_4O_8$. *Philosophical Magazine*. **83** (2003) 1917-1927.
 60. E. Garskaite, D. Jasaitis, A. Kareiva. Sol-gel preparation and electrical behaviour of Ln: YAG (Ln = Ce, Nd, Ho, Er). *Journal of the Serbian Chemical Society*. **68** (2003) 677-684.

61. I. Muliuolienė, D. Jasaitis, A. Kareiva, B. Blaschkowski, J. Glaser, H.-J Meyer. Sol-gel synthesis and characterization of mixed-metal garnet $Y_3ScAl_3GaO_{12}$ (YSAGG). *Journal of Materials Science Letters*. **22** (2003) 349-351.
62. I. Muliuoliene, S. Mathur, D. Jasaitis, H. Shen, V. Sivakov, R. Rapalaviciute, A. Beganskienė, A. Kareiva. Evidence of the formation of mixed-metal garnets via sol-gel synthesis. *Optical Materials*. **22** (2003) 241-250.
63. I. Bogdanoviciene, A. Beganskiene, K. Tonsuaadu, J. Glaser, H. J. Meyer, A. Kareiva. Calcium hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing. *Materials Research Bulletin*. **41** (2006) 1754-1762.
64. A. Zalga, J. Reklaitis, E. Norkus, A. Beganskiene, A. Kareiva. A comparative study of $YBa_2Cu_4O_8$ (Y-124) superconductors prepared by sol-gel method. *Chemical Physics*. **327** (2006) 220-228.
65. S. Cizauskaite, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas, A. Kareiva. Sol-gel preparation and characterization of gadolinium aluminate. *Materials Chemistry and Physics*. **102** (2007) 105-110.
66. A. E. Lavat, E. J. Baran. IR-spectroscopic characterization of $A_2BB'O_6$ perovskites. *Vibrational Spectroscopy*. **32** (2003) 167-174.
67. R. J. H. Clark. Pigment identification on Medieval manuscripts by Raman microscopy. *Journal of Molecular Structure*. **347** (1998) 417-428.
68. C. Viti, I. Borgia, B. Brunetti, A. Sgamellotti, M. Mellini. Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage*. **4** (2003) 199-210.
69. G. Barone, S. Ioppolo, D. Majolino, P. Migliardo, G. Tigano. A multidisciplinary investigation on archaeological excavation in Messina (Sicily). Part I: a comparison of pottery findings in “the Strait of Messina area”. *Journal of Cultural Heritage*. **3** (2002) 145-153.

70. H. Stanjek, W. Hausler. Basics of X-ray diffraction. Hyperfine interactions. **154** (2004) 107-119.
71. C. Papachristodoulou, A. Oikonomou, K. Ioannides, K. Gravani. A study of ancient pottery by means of X-ray fluorescence spectroscopy, multivariate statistics and mineralogical analysis. *Analytica Chimica Acta*. **573-574** (2006) 347-353.
72. R. Šiaučiūnas, K. Baltakys, A. Baltušnikas. Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė, leidykla Vitae Litera, Kaunas, 2007.
73. P. Colomban, D. N. Khoi, N. Q. Liem, C. Roche, G. Sagon. Sa Huynh and Cham potteries: microstructure and likely processing. *Journal of Cultural Heritage*. **5** (2004) 149-155.
74. A. E. Lavat, M. C. Grasselli, J. E. Tasca. Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR. *Ceramics International*. **33** (2007) 1111-1117.
75. M. Sanchez del Rio, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhee, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J. C. Dran. Microanalysis study of archaeological mural samples containing Maya blue pigment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **59** (2004) 1619-1625.
76. S. S. Ramos, F. B. Reig, J. V. G. Adelantado, D. J. Y. Marco, A. D. Carbo. Study and dating of medieval ceramic tiles by analysis of enamels with atomic absorption spectroscopy, X-ray fluorescence and electron probe microanalysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **57** (2002) 689-700.
77. R. Alaimo, G. Bultrini, I. Fragala, R. Giarrusso, G. Montana. Microchemical and microstructural characterisation of medieval and post-medieval ceramic glaze coatings. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. **79** (2004) 263-272.
78. U. Casellato, F. Fenzi, M. P. Riccardi, G. R. Osmida, P. A. Vigato. Physico-chemical and mineralogical study of ceramic findings from

- Mary City – Turkmenistan. *Journal of Cultural Heritage*. **8** (2007) 412-422.
79. J. Froh. Archaeological ceramics studied by scanning electron microscopy. *Hyperfine interactions*. **154** (2004) 159-176.
80. K. Traore, G. V. Ouedraogo, P. Blanchart, J.-P. Jernot, M. Gomina. Influence of calcite on the microstructure and mechanical properties of pottery ceramics obtained from a kaolinite-rich clay from Burkina Faso. *Journal of the European Ceramic Society*. **27** (2007) 1677-1681.
81. A. Romani, C. Miliani, A. Morresi, N. Forini, G. Favaro. Surface morphology and composition of some „lustro“ decorated fragments of ancient ceramics from Deruta (Central Italy). *Applied Surface Science*. **157** (2000) 112-122.
82. G. Barone, S. Ioppolo, D. Majolino, P. Migliardo, G. Spagnolo. A multidisciplinary investigation on archaeological excavation in Messina (Sicily). Part II. A study of the transport amphorae. *Journal of Cultural Heritage*. **3** (2002) 171-176.
83. T. Broekmans, A. Adriaens, E. Pantos. Analytical investigations of cooking pottery from Tell Beydar (NE-Syria). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **226** (2004) 92-97.
84. G. A. Mazzocchin, F. Agnoli, I. Colpo. Investigation of roman age pigments found on pottery fragments. *Analytica Chimica Acta*. **478** (2003) 147-161.
85. P. Fredrickx, D. Helary, D. Schryvers, E. Darque-Ceretti. A TEM study of nanoparticles in lustre glazes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. **79** (2004) 283-288.
86. I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti, G. Padeletti. Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery. *Applied Surface Science*. **185** (2002) 206-216.
87. I. M. Catalano, A. Genga, C. Laganara, R. Laviano, A. Mangone, D. Marano, A. Traini. Lapis lazuli usage for blue decoration of

- polychrome painted glazed pottery a recurrent technology during the Middle Ages in Apulia (Southern Italy). *Journal of Archaeological Science*. **34** (2007) 503-511.
88. G. A. Mazzocchin, F. Agnoli, M. Salvadori. Analysis of Roman age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto. *Talanta*. **64** (2004) 732-741.
 89. M. A. Legodi, D. De Waal. Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta part A*. **66** (2007) 135-142.
 90. M. A. Legodi, D. de Waal. Raman analysis of red-brown and gray shards from 16th and 17th century Portuguese shipwrecks. *Crystal Engineering*. **6** (2003) 287-299.
 91. J. van der Weerd, G. D. Smith, S. Firth, R. J. H. Clark. Identification of black pigments on prehistoric Southwest American postherds by infrared and Raman microscopy. *Journal of Archaeological Science*. **31** (2004) 1429-1437.
 92. L. D. Kock, D. De Waal. Raman analysis of ancient pigments on a tile from the Citadel of Algiers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **71** (2008) 1348-1354.
 93. S. E. J. Bell, E. S. O. Bourguignon, A. C. Dennis, J. A. Fields, J. J. McGarvey. K. R. Seddom. Identification of dyes on ancient Chinese paper samples using the subtracted shifted Raman spectroscopy method. *Analytical Chemistry*. **72** (2000) 234-239.
 94. G. D. Smith, R. J. H. Clark. Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science*. **31** (2004) 1137-1160.
 95. G. Turrell, J. Corset (Eds.) *Raman Microscopy: Developments and Applications*, Academic Press, London, 1996.
 96. C. Calza, M. J. Anjos, M. I. M. S. Bueno, T. A. Lima, R. T. Lopes. EDXRF analysis of Marajoara pubic covers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **263** (2007) 245-248.

97. R. Padilla, P. Van Espen, P. P. Godo Torres. The suitability of XRF analysis for compositional classification of archaeological ceramic fabric: A comparison with a previous NAA study, *Analytica Chimica Acta*. **558** (2006) 283-289.
98. D. Papadopoulou, A. Sakalis, N. Merousis, N. C. Tsirliganis. Study of decorated archeological ceramics by micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **580** (2007) 743-746.
99. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti. Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage*. **4** (2003) 303-308.
100. K. Melessanaki, M. Mateo, S. C. Ferrence, P. P. Betancourt, D. Anglos. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Applied Surface Science*. **197-198** (2002) 156-163.
101. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino. Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks-application on multi-layered ceramics and copper based alloys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. **57** (2002) 1219-1234.
102. A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos. Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Archaeological Science*. **33** (2006) 1095-1104.
103. G. S. Polymeris, A. Sakalis, D. Papadopoulou, G. Dallas, G. Kitis, N. C. Tsirliganis. Firing temperature of pottery using TL and OSL techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **580** (2007) 747-750.

104. D. Afouxenidis, E. C. Stefanaki, G. S. Polymeris, A. Sakalis, N. C. Tsirliganis, G. Kitis. TL/OSL properties of natural schist for archaeological dating and retrospective dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **580** (2007) 705-709.
105. G. Oke, E. Yurdatapan. Optically stimulated luminescence dating of pottery from Turkey. *Talanta*. **53** (2000) 115-119.
106. M. Martini, E. Sibilìa, S. Croci, M. Cremaschi. Thermoluminescence (TL) dating of burnt flints: problems, perspectives and some examples of application. *Journal of Cultural Heritage*. **2** (2001) 179-190.
107. A. Mangone, L. C. Giannossa, A. Ciancio, R. Laviano, A. Traini. Technological features of Apulian red figured pottery. *Journal of Archaeological Science*. **35** (2008) 1533-1541.
108. L. K. Shingleton, G. H. Odell, T. M. Harris. Atomic Absorbtion Spectrophotometry Analysis of Ceramic Artefacts from a Protohistoric Site in Oklahoma. *Journal of Archaeological Science*. **21** (1994) 343-358.
109. E. A. Kneisel, N. A. Ciszkowski, W. J. Bowyer, F. S. Walker, T. G. Huntsberger, R. D. Foust. Identifying Clay Sources of Prehistoric Pottery Using Atomic Spectroscopy. *Microchemical Journal*. **56** (1997) 40-46.
110. M. B. Bagnasco, A. Casoli, G. Chiari, R. Compagnoni, P. Davit, P. Mirti. Mineralogical and chemical composition of transport amphorae excavated at Locri Epizephiri (southern Italy). *Journal of Cultural Heritage*. **2** (2001) 229-239.
111. P. Bruno, M. Caselli, M. L. Curri, A. Genga, R. Striccoli, A. Traini. Chemical characterisation of ancient pottery from south of Italy by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES): Statistical multivariate analysis of data. *Analytica Chimica Acta*. **410** (2000) 193-202.

112. D. N. Papadopoulou, G. A. Zachariadis, A. N. Anthemidis, N. C. Tsirliganis, J. A. Stratis. Microwave-assisted versus conventional decomposition procedures applied to a ceramic potsherd standard reference material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **505** (2004) 173-181.
113. Y. Monette, M. Richer-LaFleche, M. Moussette, D. Dufournier. Compositional analysis of local redwares: characterizing the pottery productions of 16 workshops located in Southern Quebec dating from late 17th to late 19th century. *Journal of Archaeological Science*. **34** (2007) 123-140.
114. P. Fermo, E. Delnevo, M. Lasagni, S. Polla, M. de Vos. Application of chemical and chemometric analytical techniques to the study of ancient ceramics from Dougga (Tunisia). *Microchemical Journal*. **88** (2008) 150-159.
115. C. Rathossi, P. Tsolis-Katagas, C. Katagas. Technology and composition of Roman pottery in northwestern Peloponnese, Greece. *Applied Clay Science*. **24** (2004) 313-326.
116. E. Gliozzo, P. Vivacqua, I. T. Memmi. Integrating archaeology, archaeometry and geology: local production technology and imports at Paola (Cosenza, Southern Italy). *Journal of Archaeological Science*. **35** (2008) 1074-1089.
117. A. Tsolakidou, J. Buxeda i Garrigos, V. Kilikoglou. Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **474** (2002) 177-188.
118. G. E. De Benedetto, B. Fabbri, S. Gualtieri, L. Sabbatini, P. G. Zambonin. FTIR-chemometric tools as aids for data reduction and classification of pre-Roman ceramics. *Journal of Cultural Heritage*. **6** (2005) 205-211.
119. S. Bruni, F. Cariati, F. Casadio, L. Toniolo. Spectrochemical characterization by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in

- different polychrome works of art. *Vibrational Spectroscopy*. **20** (1999) 15-25.
120. S. Akyuz, T. Akyuz, S. Basaran, C. Bolcal, A. Gulec. FT-IR and micro-Raman spectroscopic study of decorated potteries from VI and VII century BC, excavated in ancient Ainos – Turkey. *Journal of Molecular Structure*. **834-836** (2007) 150-153.
121. A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou. Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochimica Acta*. **269-270** (1995) 743-753.
122. P. Bruno, D. Calabrese, M. Di Pierro, A. Genga, C. Laganara, D. A. P. Manigrassi, A. Traini, P. Ubbriaco. Chemical-physical and mineralogical investigation on ancient mortars from the archaeological site of Monte Sannace (Bari-Southern Italy). *Thermochimica Acta*. **418** (2004) 131-141.
123. A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri. Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*. **321** (1998) 151-160.
124. G. M. Ingo, I. Fragala, G. Bultrini, T. De Caro, C. Riccucci, G. Chiozzini. Thermal and microchemical investigation of Phoenician-Punic mortars used for lining cisterns at Tharros (western Sardinia, Italy). *Thermochimica Acta*. **418** (2004) 53-60.
125. K. I. Duffy, J. H. Carlson, C. P. Swann. A study of green-glazed ware from England and South Carolina, USA (1760-1780). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **189** (2002) 369-372.
126. C. P. Swann, S. Caspi, J. Carlson. Six stirrup handled Moche ceramic vessels from pre-Colombian Peru: a technical study applying PIXE spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **150** (1999) 571-575.

127. M. Roumie, P. Reynolds, C. Atallah, E. Bakraji, K. Zahraman, B. Nsouli. Provenance study of excavated pottery from Beirut using PIXE cluster analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **249** (2006) 612-615.
128. Z. Elekes, K. T. Biro, I. Uzonyi, A. Simon, A. Z. Kiss. Analysis of prehistoric pottery finds from the Balaton region, Hungary. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **181** (2001) 670-674.
129. G. Pappalardo, E. Costa, C. Marchetta, L. Pappalardo, F. P. Romano, A. Zucchiatti, P. Prati, P. A. Mando, A. Migliori, L. Palombo, M. G. Vaccari. Non-destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems. *Journal of Cultural Heritage.* **5** (2004) 183-188.
130. G. A. Mazzocchin, F. Agnoli, M. Salvadori. Analysis of Roman age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto. *Talanta.* **64** (2004) 732-741.
131. W. Hausler. Firing of clays studied by X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. *Hyperfine interactions.* **154** (2004) 121-141.
132. F. E. Wagner, A. Kyek. Mossbauer Spectroscopy in Archaeology: Introduction and Experimental Considerations. *Hyperfine interactions.* **154** (2004) 5-33.
133. A. Schwedt, V. Aravantinos, A. Harami, V. Kilikoglou, M. Kylafi, H. Mommsen, N. Zacharias. Neutron activation analysis of Hellenistic pottery from Boeotia, Greece. *Journal of Archaeological Science.* **33** (2006) 1065-1074.
134. A. Schwedt, H. Mommsen. Clay paste mixtures identified by Neutron Activation Analysis in pottery of a Roman workshop in Bonn, Germany. *Journal of Archaeological Science.* **31** (2004) 1251-1258.

135. C. Menninga, L. Minc, M. D. Glascock, C. Descantes. Neutron activation analysis of pottery samples from Abila of the Decapolis. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. **266** (2005) 235-244.
136. I. M. Siouris, J. Walter. A neutron diffraction study of ancient Greek ceramics. *Physica B*. **385-386** (2006) 225-227.
137. S. Siano, L. Bartoli, J. R. Santisteban, W. Kockelmann, M. R. Daymond, M. Miccio, G. De Marinis. Non-destructive investigation of bronze artefacts from the Marches National museum of archaeology using neutron diffraction. *Archeometry*. **48** (2006) 77-96.
138. J. D. Stewart, K. R. Adams, G. J. Borradaile, A. J. Mackenzie. Investigations of Paints on Ancestral Puebloan Black-on-white Pottery Using Magnetic and Microanalytic Methods. *Journal of Archaeological Science*. **29** (2002) 1309-1316.
139. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti. Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage*. **4** (2003) 303-308.
140. V. Vickackaite, S. Tautkus, R. Kazlauskas. Determination of heavy metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry. *Chemia Analytyczna*. **41** (1996) 483-488.
141. L. L. Lewis, M. J. Nardozi, L. M. Melnick. Rapid Chemical Determination of Aluminum, Calcium, and Magnesium in Raw Materials, Sinters, and Slags. *Analytical Chemistry*. **33** (1961) 1351-1355.
142. F. A. Duce, S. S. Yamamura. Versatile spectrophotometric method for the determination of silicon. *Talanta*. **17** (1970) 143-149.
143. Hardmetals. Determination of titanium. Photometric peroxide method, ISO 4501:1978 (1978).
144. V. G. Lee, T. H. Yeh. Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics. *Materials Science and Engineering A*. **485** (2008) 5-13.

145. G. Velraj, K. Janaki, A. M. Musthafa, R. Palanivel. Estimation of firing temperature of some archaeological pottery shreds excavated recently in Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **72** (2009) 730-733.
146. F. A. C. Milheiro, M. N. Freire, A. G. P. Silva, J. N. F. Holanda. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. *Ceramics International*. **31** (2005) 757-763.
147. K. Elert, G. Cultrone, C. R. Navarro, E. S. Pardo. Durability of bricks used in the conservation of historic buildings-influence of composition and microstructure. *Journal of Cultural Heritage*. **4** (2003) 91-99.
148. P. J. Goodhew, F. J. Humphreys. *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London, 1988.
149. O. I. Ece, Z. Nakagawa. Bending strength of porcelains. *Ceramics International*. **28** (2002) 131-140.
150. D. Barilaro, G. Barone, V. Crupi, M. G. Donato, D. Majolino, G. Messina, R. Ponterio. Spectroscopic techniques applied to the characterization of decorated potteries from Caltagirone (Sicily, Italy). *Journal of Molecular Structure*. **744-747** (2005) 827-831.
151. J. Madarasz, T. Leskela, J. Rautanen, L. Niinisto. Oxidation of alkaline-earth-metal sulfide powders and thin films. *Journal of Materials Chemistry*. **6** (1996) 781-787.
152. J. Madarasz, T. Leskela, G. Pokol and L. Niinisto. Thermally induced changes in the oxidation state of cerium(IV). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **49** (1997) 1347-1355.
153. A. Kareiva. A thermogravimetric study of the stability and reduction of the precursors for mercury-based superconductors. *Thermochimica Acta*. **298** (1997) 155-159.
154. S. Tautkus, R. Kazlauskas, A. Kareiva. Thermogravimetric analysis — a powerful tool for the refinement of the synthesis process of Hg-based superconductors. *Talanta*. **52** (2000) 189-199.

155. G. Nenartaviciene, K. Tonsuaadu, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva. Preparation and characterization of superconducting $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x)_4\text{O}_8$ oxides by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **90** (2007) 173-178.
156. R. M. Rojas, K. Petrov, G. Avdeev, J. M. Amarilla, L. Pascual, J. M. Rojo. High-temperature thermal behaviour of Cr-Doped LiMn_2O_4 spinels synthesized by the sucrose-aided combustion method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **90** (2007) 67-72.
157. J. Mu, D. D. Perlmutter. Thermal decomposition of carbonates, carboxylates, oxalates, acetates, formates, and hydroxides. *Thermochimica Acta*. **49** (1981) 207-218.
158. F. J. Gotor, N. Pellerin, P. Odier, E. Cazy, J. P. Bonnet, A. R. Fert, J. Ayache. Carbon in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: origin and effects. *Physica C: Superconductivity*. **247** (1995) 252-262.
159. J. Mullens, A. Vos, A. De Backer, D. Franco, J. Yperman, L. C. Van Poucke. The decomposition of the oxalate precursor and the stability and reduction of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ superconductor studied by TG coupled with FTIR and by XRD. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **40** (1993) 303-311.
160. L. Campanella, G. Favero, P. Flamini, M. Tomassetti. Prehistoric terracottas from the libyan tadrart acacus. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **73** (2003) 127-142.
161. S. Shoval, P. Beck. Thermo-FTIR spectroscopy analysis as a method of characterizing ancient ceramic technology. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **82** (2005) 609-616.
162. D. N. Papadopoulou, M. Lalia-Kantouri, N. Kantiranis, J. A. Stratis. Thermal and mineralogical contribution to the ancient ceramics and natural clays characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **84** (2006) 39-45.

163. V. A. Drebuschak, L. N. Mylnikova, V. I. Molodin. Thermogravimetric investigation of ancient ceramics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **90** (2007) 73-79.
164. A. Kareiva, J. Barkauskas, S. Mathur. Oxygen content and superconducting properties of Hg-based superconductors synthesized by sol-gel method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **61** (2000) 789-797.