

I starptautiskais starpdisciplinārais simpozijs  
**MĀLI UN KERAMIKA**

---

I International Interdisciplinary Symposium  
**CLAYS AND CERAMICS**

**TĒŽU KRĀJUMS / ABSTRACT BOOK**

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
2016

LATVIJAS UNIVERSITĀTES 74. ZINĀTNISKĀ KONFERENCE  
VALSTS PĒTĪJUMU PROGRAMMA RESPROD

I STARPTAUTISKAIS STARPDISCIPLINĀRAIS SIMPOZIJS  
**MĀLI UN KERAMIKA**

---

I INTERNATIONAL INTERDISCIPLINARY SYMPOSIUM  
**CLAYS AND CERAMICS**

**TĒŽU KRĀJUMS / ABSTRACT BOOK**

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
DABASZINĀTŅU AKADĒMISKAIS CENTRS

28.–29. janvāris, 2016

**I starptautiskais starpdisciplinārais simpozijs “MĀLI UN KERAMIKA”. Tēžu krājums. Rīga, Latvijas Universitāte. 2016, 66 lpp.**

Latvijas Universitātes 74. zinātniskās konferences ietvaros ar Valsts pētījumu programmas ResProd atbalstu organizētais 1. starptautiskais simpozijs “Māli un keramika” apskata plašu zinātnisko pētījumu loku un ir virzīts uz pētījumu starpdisciplināritāti, daudzpusību un iespējām šādā plašākā kontekstā veikt ievērojami nozīmīgākus atklājumus, tajā skaitā ar lietišķu pielietojumu. Simpozijā apskatītie pētījumi ir dažādos to attīstības posmos un iepazīstina ar sasniegto un iecerēto nākotnē. Izdevums paredzēts pētniekiem, studentiem un pētniecības sociālajiem partneriem kā aktuālās informācijas avots un aicinājums pievienoties šo pētījumu realizācijā un tos atbalstīt.

Simpozija organizācijas komiteja:

Ilze Vircava, Anna Trubača-Boginska, Līva Dzene, Agnese Kukela,  
Valdis Segliņš, Līga Zariņa, Agnese Stunda-Zujeva

Tēžu krājumu sastādīja Līva Dzene, Līga Zariņa, Ilze Vircava

Redaktors prof. Valdis Segliņš



Simpozijs un tēžu krājums tapis ar Latvijas Universitātes un Valsts pētījumu programmas Nr. 2014.10-4/VPP-6/4 1. projekta GEO atbalstu.

Redaktore: Ieva Zarāne

Datorgrafika un dizains: Baiba Lazdiņa

© Latvijas Universitāte, 2016

ISBN 978-9934-517-97-6

## PRIEKŠVārds

---

Starpdisciplinārais 1. starptautiskais simpozijš "Māli un keramika" ir jauna vēsma tradicionāli visai šauram līdzīgās zinātniskās konferencēs un kongresos apskatāmo zinātnisko jautājumu lokam. Simpozijš ir iecerēts un veidots kā pētniecības sasniegumu un iesākto pētījumu pārskatu un ziņojumu platforma – vieta, kur var diskutēt par plašu jautājumu loku, kam raksturvārdi ir "māli" un "keramika". Šāda pieceja ir ļāvusi simpozijā piedalīties un par saviem pētījumiem ziņot ne tikai ģeoloģijas un mālu minerālu pētniekiem, bet arī materiālzinātnes un tehnoloģiju, vides inženierzinātņu, ķīmijas, augsnes zinātnes, mikrobioloģijas un biotehnoloģiju pētniekiem, kā arī nozīmīgus ar šo jomu saistītu pētījumu rezultātus prezentēt arī medicīnas, arheoloģijas un vēstures speciālistiem.

Minētais atspoguļojas arī daudzo sekciju darbā, kur apskatīti gan māli augsnē un nogulumos, māli vides tehnoloģijās un vides attīrīšanā, gan ietverti arī mālu minerālu un citu slāņainu materiālu struktūru pētījumi un to pielietojums farmācijā, medicīnā un kosmētikā. Atsevišķās sesijās tiks prezentēti pētījumu rezultāti, kas apskata poraino keramiku, biokeramiku, nanostrukturēto keramiku, kompozītmateriālus un pārklājumus, kā arī mālus un māla keramiku arheoloģijā un vēstures pētījumos. Interesanti ir ziņojumi, kas ietverti tematiskajā sesijā "Mālu un to izstrādājumu netradicionāls pielietojums".

Tādējādi simpozija tematika apskata plašu zinātnisko pētījumu loku, un šis simpozijš ir virzīts uz mālu un keramikas pētījumu starpdisciplināritāti, daudzpusību un iespējām šādā plašākā kontekstā veikt ievērojami nozīmīgākus atklājumus, tajā skaitā ar lietišķu pielietojumu. Simpozijā apskatītie pētījumi ir dažādos to attīstības posmos un iepazīstina ar sasniegto un iecerēto nākotnē, un tie var būt noderīgi pētniekiem, studentiem un ar pētniecības tēmu saistītiem sociālajiem partneriem.

Simpozijš ir organizēts Latvijas Universitātes 74. zinātniskās konferences ietvaros ar Valsts pētījumu programmas Nr. 2010.10-4/VPP-5 ResProd 1. projekta GEO atbalstu, tomēr tas nebūtu ieguvis tik plašu pētnieku rezonansi, ja tā organizēšanā aktīvi nepiedalītos Latvijas Mālu zinātniskā apvienība.

Šāds simpozijš tiek organizēts pirmoreiz, bet pētnieku aktivitāte jau šobrīd liecina, ka nākamais simpozijš būs vēl daudzšķautņaināks un aptvers vēl plašāku apskatāmo jautājumu loku. Iespējams, būtu lietderīgi veidot lielāku sekciju skaitu, kā arī nopietnāk pārdomāt publicēšanās iespējas pēc simpozija.

Profesors *Dr. geol.* Valdis Segliņš  
2016. gada 15. janvārī

# SATURS / CONTENT

PRIEKŠVārds .....	3
<b>S1 MĀLI AUGSNĒ UN NOGULUMOS</b>	
<b>CLAYS IN SOILS AND SEDIMENTS .....</b>	<b>7</b>
<i>Enno P. H. BREGMAN, Florian W. H. SMIT, Ilze VIRCAVA</i>	
SAALIAN TILL IN NORTHERN NETHERLANDS: SCIENCE AND PRESENT DAY IMPACT ON LANDSCAPE FUNCTIONING AND SPATIAL .....	7
<i>Sandra GUZLĒNA, Gita ŠAKALE, Daiga TIRZMALE, Sergejs ČERTOKS</i>	
MĀLU GRANULOMETRISKĀ SASTĀVA IETEKME UZ PLAISU VEIDOŠANOS CELTNIETĪBAS KERAMIKĀ .....	9
<i>Andis KALVĀNS, Tiit HANG</i>	
GLACIOLIMNISKO MĀLU NO PĒRNASVAS LĪČA TERMINĀLO GRAUDU IZMĒRU IZMANTOŠANA PAR SEDIMENTĀCIJAS VIDES PARAMETRU INDIKATORU .....	11
<i>Aivars POGULIS, Valdis VIRCAVS, Ilze VIRCAVA</i>	
PODZOLIC SOIL AGROCHEMICAL AND MINERAL COMPOSITION RELATIONSHIP WITH PRODUCTIVITY OF CULTIVATED PLANTS .....	13
<i>Janis VIGOVSKIS, Aivars JERMUŠS, Agrita ŠVARTA, Daina SARKANBĀRDE</i>	
THE CHANGES OF NUTRIENT CONTENT IN SOIL DEPENDING OF FERTILIZERS AND LIMING .....	15
<i>Livija ZARINA, Liga ZARINA</i>	
LONG-TERM EFFECT OF MINERAL FERTILIZERS ON SOIL POTASSIUM DYNAMICS IN A SODDY-PODZOLIC SOIL .....	17
<b>S2 MĀLI VIDES TEHNOLOĢIJĀS UN VIDES ATTĪRĪŠANĀ</b>	
<b>CLAYS IN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES AND PURIFICATION OF ENVIRONMENT .....</b>	<b>19</b>
<i>Andrejs BĒRZIŅŠ, Ruta ŠVINKA, Visvaldis ŠVINKA, Olga MUTER</i>	
FLOATING AGGREGATES WITH IMMOBILIZED BACTERIA VS FLOATING OILS: SEARCH FOR APPROPRIATE CERAMICS .....	19
<i>Līva DZENE, Emmanuel TERTRE, Fabien HUBERT, Eric FERRAGE</i>	
SR <sup>2+</sup> – CA <sup>2+</sup> APMAIŅA DAŽĀDA IZMĒRA VERMIKULĪTA DAĻIŅU FRAKCIJĀS .....	21
<i>Jūlija KARASA, Vizma NIKOLAJEVA</i>	
ANTIBAKTERIĀLIE MATERIĀLI UZ BALTIJAS REĢIONA SMEKTĪTA MĀLU BĀZES .....	22
<i>Victoria KRUPSKAYA, Sergey ZAKUSIN, Ekaterina TYUPINA, Olga DORZHIEVA, Michail CHERNOV</i>	
ACID MODIFICATION OF MONTMORILLONITE AND ITS INFLUENCE ON CS ADSORPTION .....	24

	<i>Rūta OZOLA, Juris BURLAKOVŠ, Māris KĻAVIŅŠ</i>	
	MĀĻU MODIFIKĀCIJAS IESPĒJAS INOVATĪVU PRODUKTU IEGUVEI VIDES TEHNOĻOĢIJĀS .....	26
<b>S3</b>	<b>MĀĻU MINERĀĻU UN CITU SLĀŅAINU MATERIĀĻU STRUKTŪRU PĒTĪJUMI UN TO PIELIETOJUMS FARMĀCIJĀ, MEDICĪNĀ UN KOSMĒTIKĀ</b>	
	<b>THE STUDIES OF CLAY MINERALS AND OTHER LAYERED MATERIALS STRUCTURE AND APPLICATIONS IN PHARMACY, MEDICINE AND COSMETICS .....</b>	<b>28</b>
	<i>Inga DUŠENKOVA, Valentīna ŠEVJAKOVA, Līga BĒRZIŅA-CIMDIŅA</i>	
	ILLĪTA MĀĻU IZMANTOŠANA EMULSIJAS OLĪVEĻĻA-ŪDENĪ STABILIZĒŠANAI .....	28
	<i>Iveta KUSIŅA, Inga DUŠENKOVA</i>	
	LATVIJAS MĀĻU IZMANTOŠANA SAULES AIZSARDZĪBAS KRĒMU IZGATAVOŠANĀ .....	30
	<i>Boris POKIDKO, Alexander LVOVSKY, Nataliya SERKHACHEVA</i>	
	DILUTED WATER MONTMORILLONITE DISPERSIONS AT DIFFERENT NACL CONCENTRATIONS: SOME FEATURES OF DLS STUDY .....	32
	<i>Agnese STUNDA-ZUJEVA, Valentīna STEPANOVA, Līga BĒRZIŅA-CIMDIŅA</i>	
	MĀĻU PULVERU SUSPENSIJU ŽĀVĒŠANA IZSMIDZINĀŠANAS ŽĀVĒTAVĀ .....	35
	<i>Anna TRUBAČA-BOGINSKA, Ance LĪSMANE, Kristīne JUHNĒVIČA</i>	
	AR VIRSMAS AKTĪVĀM VIELĀM MODIFICĒTU MĀĻU STABILITĀTE .....	37
	<i>Bella B. ZVIAGINA, Victor A. DRITS</i>	
	DISTINGUISHING FEATURES AND IDENTIFICATION CRITERIA IN THE ILLITE-ALUMINOCELADONITE SERIES .....	38
<b>S4</b>	<b>PORAINĀ KERAMIKA, BIOKERAMIKA, NANOSTRUKTURĒTA KERAMIKA UN KOMPOZĪTMATERIĀLI UN PĀRKLĀJUMI .....</b>	<b>39</b>
	<b>POROUS CERAMICS, BIOCERAMICS, NANO STRUCTURED CERAMICS AND COMPOSITE MATERIALS AND COATINGS .....</b>	<b>39</b>
	<i>Ksenija IVANOVA, Jūlija KARASA</i>	
	ATDZELŽOTU TRIASA MĀĻU ORGANOFILIZĀCIJAS IESPĒJAS .....	39
	<i>Māris RUNDĀNS, Ingunda ŠPERBERGA</i>	
	TERMISKĀ TRIECIENA IETEKME UZ KORDIERĪTA KOMPOZĪTKERAMIKAS MEHĀNISKO IZTURĪBU .....	41
	<i>Gaida SEDMALE, Ingunda ŠPERBERGA, Mārtiņš RANDERS, Polina ŠPELA</i>	
	IILLĪTU UN ILLĪTU MĀĻU APSTRĀDES PAŅĒMIENU IETEKME UZ TO STRUKTŪRAS IZMAIŅĀM UN KERAMIKAS MATERIĀĻU ĪPAŠĪBĀM .....	42
	<i>Andrejs ŠIŠKINS, Austris ĻAKSA, Zane TIMERMANE, Viktorija ŠIDLOVSKA, Viktors MIRONOVŠ, Jurijs OZOLIŅŠ</i>	
	AR KOMBINĒTO METODI IEGŪTU MĀĻU KERAMIKAS PORAINU GRANULU SORBCIJAS PĒTĪJUMI .....	44

<i>Andrejs ŠIŠKINS, Austris LAKSA, Zane TIMERMANE,</i>	
<i>Viktorija ŠIDLOVSKA, Jurijs OZOLIŅŠ</i>	
MĀĻU DOBO KERAMISKO SFĒRU SORBCIJAS ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI .....	45
<i>Ruta ŠVINKA, Visvaldis ŠVINKA, Jūlija BOROVIKA,</i>	
<i>Ieva ZAĶE-TIĻUGA, Lauma LINDIŅA</i>	
STRUKTURĒTA PORAINA KORDIERĪTA KERAMIKA .....	46
<i>Ruta ŠVINKA, Inga PUDŽE</i>	
PORAINAS MĀĻU KERAMIKAS MODIFICĒŠANAS IESPĒJAS .....	48
<i>Signe ŽVAGIŅA, Anita BĒRZIŅA, Vizma NIKOLAJEVA, Zaiga PETRIŅA,</i>	
<i>Anita LIELPĒTERE</i>	
AUGU AUGŠANU VEICINOŠU BAKTĒRIJU IMOBILIZĀCIJA UZ KERAMIKAS GRANULĀM .....	49
<b>S5 MĀLI UN MĀLA KERAMIKA ARHEOLOĢIJĀ UN VĒSTURES PĒTĪJUMOS</b>	
<b>CLAYS AND CERAMICS IN ARCHAEOLOGY AND HISTORICAL</b>	
<b>STUDIES .....</b>	<b>51</b>
<i>Vanda VIŠOCKA</i>	
DEKORATĪVIE ELEMENŅI VĒLĀ BRONZAS LAIKMETA KERAMIKĀ LATVIJAS TERITORIJĀ .....	51
<i>Alise ŠULTE</i>	
AGRĀS RIPAS KERAMIKAS IZGATAVOŠANAS SĀKUMS LATVIJAS TERITORIJĀ (11.–13. GS.) .....	54
<i>Baiba DUMPE</i>	
ROTĀJOŠI IESPIEDUMI UZ TRAUKU MALĀM KURŠU KERAMIKĀ – IZPLATĪBAS UN HRONOĢIJAS JAUTĀJUMI .....	55
<i>Valdis BĒRZIŅŠ</i>	
TRAUKU MALU FORMAS UN TO NOZĪME BEZRIPAS KERAMIKAS IZPĒTĒ .....	57
<i>Ilze VIRCAVA, Armin KUNINGAS, Kalle KIRSIMĀE</i>	
TESTING REHYDROXYLATION METHOD FOR HISTORICAL BRICKS DATING .....	59
<i>Saulius SARCEVIČIUS, Ričardas TARAŠKEVIČIUS</i>	
WALL BRICKS OF VILNIUS AS RELEVANT OBJECT OF INTERDISCIPLINARY INVESTIGATIONS .....	61
<b>S6. MĀĻU UN TO IZSTRĀDĀJUMU NETRADICIONĀLS PIELIETOJUMS</b>	
<b>UNCONVENTIONAL APPLICATIONS OF CLAY MINERALS AND THEIR</b>	
<b>PRODUCTS .....</b>	<b>63</b>
<i>Līga BĒRZIŅA-CIMDIŅA, Kristīne ŠALMA-ANCĀNE</i>	
KERAMIKA UN TĀS DIMENSIJAS .....	63
<i>Visvaldis ŠVINKA, Ruta ŠVINKA, Inta TIMMA,</i>	
<i>Lauma LINDIŅA, Andris CIMMERS</i>	
LATVIJAS MĀĻU NETRADICIONĀLI PIELIETOJUMI .....	6

**SAALIAN TILL IN NORTHERN NETHERLANDS:  
SCIENCE AND PRESENT DAY IMPACT ON LANDSCAPE  
FUNCTIONING AND SPATIAL**

**Enno P. H. BREGMAN<sup>1,2</sup>, Florian W. H. SMIT<sup>3</sup>, Ilze VIRCAVA<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Province of Drenthe, The Netherlands;

<sup>2</sup> Utrecht University, The Netherlands;

<sup>3</sup> Technical University Denmark, Kopenhagen, Denmark;

<sup>4</sup> University of Latvia, Riga, Latvia;

e-mail: *enno.bregman@gmail.com*

Till reflects a former presence of land ice or more specific ice-streams (Bregman et al., 2012). On base of differences in till composition is possible to detect source areas of ice streams as well as on base of similarity the positioning of former ice streams as well. So the study of tills is important for paleo reconstructions of glacial landscapes. We will discuss an overview of tills (Vernes, et al., 2013) in relation to conditions of forming of tills and we will show the impact of deeper geological structures on the behavior of the advancing Saalian ice sheet in the Netherlands.

More in detail, on the sub-regional scale, we tested a reconstruction of the Saalian glaciation (Pierik, et al., 2010) on base of erratic composition, XRD analyses of clays minerals and statistics. Our results confirmed in detail the positioning of ice streams which were global indicated in the 2010 reconstruction. Additional we found newly formed minerals, which indicate post sedimentation conditions. These minerals proved the impact of reversed to surface pressed up brine groundwater near salt domes on the genesis of the Hondsrug, a Saalian megaflute (Bregman et al., 2012).

Deformed and not deformed till, its composition, morphology on top and depth near surface level has influence on groundwater flow under tills and it has influence of surface run off above tills. In glacial landscapes positioning of local seepage areas and differences of groundwater quality are strongly connected with the presence of tills. Due to a low permeability, caused by a relative high content of loam and clays, tills have also impact on drainage of agricultural land and nature in seepage areas, but also on the presence of plant species due to tills weathering on soil forming processes.

In our presentation we will finally pinpoint the impact of deformation of till and till layering on drainage of groundwater and groundwater flow. We make a plea to keep more attention to tills in civil works to reduce costs. A soil risk map which includes also areas with deformed tills can be a step towards a less risky spatial management policy.



## REFERENCES

- Bregman, E. P. H. & Smit, F. W. H. (2012). *Genesis of the Hondsrug – A Saalian Megaflute, Drenthe*. The Netherlands, Steering Group de Hondsrug. P. 123.
- Vernes, R., et al. (2013). *Data-inventarisatie, kartering en parametrisatie van keileem in het MIPWA gebied*. TNO Geologische Dienst van Nederland, rapport Nr. TNO 2013 R10107.
- Pierik, H.-J., Bregman, E. P. H., Cohen, K. M. (2010). *An integrated approach to reconstruct the Saalian glaciation in The Netherlands and North-Western Germany*. MSC-thesis, UU, in house paper.

# MĀLU GRANULOMETRISKĀ SASTĀVA IETEKME UZ PLAISU VEIDOŠANOS CELTniecības KERAMIKĀ

**Sandra GUZLĒNA, Gita ŠAKALE, Daiga TIRZMALE, Sergejs ČERTOKS**

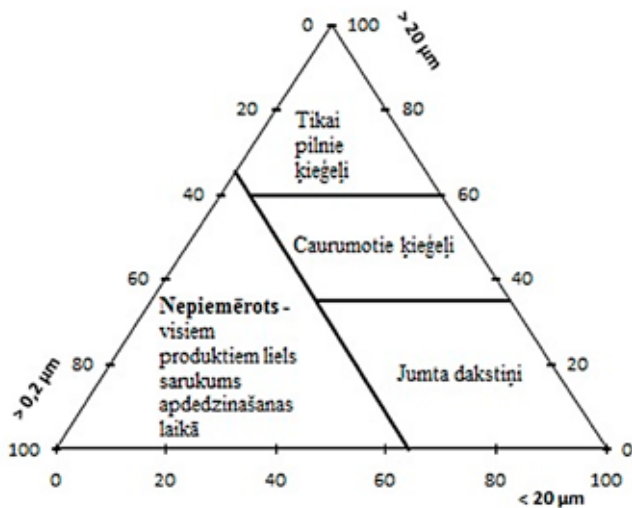
Rīgas Tehniskā universitāte; e-pasts: *Sandra.Guzlena@gmail.com*

Keramikas materiālu izmantošana celtniecībā ir mūsdienīgs un labai draudzīgs risinājums. Šādi materiāli sevī apvieno tādas īpašības kā augstu stiprību, ilgmūžību un spēju kontrolēt gaisa mitrumu, radot telpās veselīgu mikroklimatu. Galvenā izejviela šādu materiālu veidošanai ir visu periodu nogulumos sastopamie mālainie ieži, bet praktiska nozīme ir tikai tiem, kas iegūļ ieguvei piemērotā dziļumā. Tādi ir devona un kvartāra, mazākā mērā triasa un juras māli. (Kuršs u.c., 1997; Kuršs u.c., 1999; VĢD, 2004)

No visām apzinātajām devona mālu atradnēm nozīmīgākā ir Liepa, kas atrodas Cēsu rajona Liepas pagastā. Produktīvā atradnes slāņkopa aptver visai atšķirīgu iežu kompleksu no māliem un mālainiem aleirolītiem līdz smilšakmeņiem, bet pārsvarā tie ir dažādu nokrāsu sarkani, bezkarbonātiski mālaini aleirolīti (Kuršs u.c., 1997; Kuršs u.c., 1999; VĢD, 2004). Tradicionāli derīgajā slāņkopā tiek izdalīti divi rūpnieciskie mālaino nogulumiežu tipi – raibkrāsainie, bezkarbonātiskie mālainie aleirolīti un tajos kā lieli lēcveida ķermeņi starpslāņos sastopamie gaiši pelēkie, grūti kūstošie māli. Tieši gaišajiem māliem raksturīgs augsts mālainās frakcijas saturs, tiem piemīt relatīvi viendabīga pelēka krāsa ar dzeltenīgu, zaļu un zilu nokrāsu. Savukārt treknajiem māliem raibkrāsaino mālaino aleirolītu granulometriskais sastāvs ir visai daudzveidīgs. (Segliņš u.c., 2012) Izgatavotā produkta kvalitāti un mālu izmantošanas iespējas nosaka gan granulometriskais, gan mineraloģiskais sastāvs. (Kuršs u.c., 1997; Kuršs u.c., 1999; VĢD, 2004)

Mālu granulometrisko sastāvu raksturo ar trīs frakciju saturu attiecību – smilšu ( $> 20 \mu\text{m}$ ), aleirīta ( $< 20 \mu\text{m}$ ) un mālu ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Katram celtniecības keramikas veidam ir noteikts piemērotākais šo frakciju attiecību apgabals, kas redzams 1. attēlā.

Līdz šim nav pētīta mālu granulometriskā sastāva ietekme uz keramisko celtniecības materiālu plaisāšanu žāvēšanas un apdedzināšanas laikā. Darba ietvaros tika sagatavoti ķieģeļu masas paraugi, kur mālu izejviela ir ņemta no dažādām karjera vietām, ka arī dažādiem mālu tiptiem, lai iegūtu raksturojošo granulometrisko sastāvu.



1. att. Vēlamais daļiņu izmēru apgabals dažādu keramisko materiālu ražošanai (McNally, 1998).

#### LITERATŪRA

- Kuršs, V., Stinkule, A. (1997). *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga, Latvijas Universitāte, 200 lpp.
- Kuršs, V., Stinkule, A. (1999). *Derīgie izrakteņi*. Rīga: Latvijas Universitāte, 112 lpp.
- McNally, G. H. (1998). *Soil and rock construction materials*, Spon, London, pp. 291–304.
- Segliņš, V., Sedmale, G., Šperberga, I. (2012). Ģeopolimēru tehnoloģijas pielietojums zemtemperatūras keramikas produktu izstrādei. *Material Science and Applied Chemistry*, 26, 9.–20. lpp.
- VĢD, 2004 – Latvijas būvmateriālu izejvielu atradnes. (2004). Karte mēroga 1 : 500 000. Paskaidrojuma teksts. II daļa. Valsts ģeoloģijas dienests. Rīga.

# GLACIOLIMNISKO MĀLU NO PĒRNAS LĪČA TERMINĀLO GRAUDU IZMĒRU IZMANTOŠANA PAR SEDIMENTĀCIJAS VIDES PARAMETRU INDIKATORU

**Andis KALVĀNS, Tiit HANG**

Latvijas Universitāte, e-pasts: *andis.kalvans@lu.lv*;

University of Tartu, e-mail: *tiit.hang@ut.ee*

Glaciolimniskie slokšņu māli ir interesants vides apstākļu “arhīvs”, ko tradicionāli izmanto deglaciācijas notikumu relatīvā vecuma noteikšanai. Katru individuālo gada sloksni – varvi – biežāk veido vasaras un ziemas sloksnes. Vasaras sloksni parasti veido relatīvi rupjgraudaināks aleirītisks materiāls. Ziemas sloksni visbiežāk veido smalkgraudains mālainis materiāls, un tā veidojas, no ūdens kolonas pakāpeniski izgulsnējoties suspendētajam materiālam. Ziemas sloksnēs ir vērojams normāls granulometriskā sastāva sadalījums – vidējais graudu izmērs virzienā uz augšu samazinās. Ja ziemas periodā ledus ezerā nenotiek ūdens cirkulācija, tad atbilstošās sloksnes granulometriskā sastāva vertikālajam sadalījumam vajadzētu atspoguļot suspendētā materiāla vertikālo sadalījumu ūdens kolonā ziemas sākumā.

Mēs izvirzām hipotēzi, ka ziemas slokšņu granulometriskā sastāva sadalījums var tikt izmantots, lai novērtētu ziemas garumu, ja baseina dziļums ir zināms. Teorētiski, lielākās daļiņas, kas atrodas ziemas sloksnes virsmā, ir nogrimušas no ledus ezera paša augšējā ūdens slāņa un nosēdušas uz gultnes tieši pirms vasarai raksturīgās sedimentācijas sākuma. Šo daļiņu izmēru mēs saucam par terminālo graudu izmēru (TGI). Ar tradicionālajām metodēm TGI nav iespējams izmērīt tieši, jo būtu nepieciešams paņemt reprezentatīvu paraugu tieši no ziemas laminas virsmas. Mēs esam izstrādājuši paņēmieni, kā novērtēt terminālo graudu izmēru, salīdzinot divu no vienas varves paņemtu paraugu granulometrisko sastāvu.

Pētījuma objekts ir Baltijas ledus ezera glaciolimnisko slokšņu mālu nogulumi Pērnavas apkārtnē Igaunijā (Hang et al., 2007; Talviste et al., 2012). Atbilstoši hipotēzei terminālo graudu izmēru nosaka divi faktori: ūdens dziļums un ziemas garums. Tā kā Baltijas ledus ezera līmeņa izmaiņas ir zināmas (Rosentau et al., 2009), izmantojot TGI datus, iespējams novērtēt ziemai raksturīgās sedimentācijas ilgumu.

Noteiktajam TGI atbilstošais ziemai raksturīgās sedimentācijas perioda garums vienā varvē pie rekonstruētā ūdens līmeņa (Rosentau et al., 2009) aptuveni sakrīt ar kalendārā gada garumu, tomēr rezultātiem piemīt augsta nenoteiktība. Metodes specifika nosaka, ka iegūtais rezultāts ir pat mazāks nekā patiesā vērtība. Iegūtais rezultāts liecina, ka nav spēkā kāds no pieņēmumiem – vai nu nav ūdens cirkulācijas, vai arī, ziemai sākoties, suspendētā materiāla saturs ūdens kolonā ir vienmērīgs un ūdens līmenis ir rekonstruēts pareizi. Mums ir maz ziņu par ūdens cirkulāciju Baltijas ledus ezerā, īpaši ziemas periodā, tāpat mums nav pamata apšaubīt rekonstruēto ūdens līmeni. Iegūtos rezultātus iespējams izskaidrot ar faktu, ka suspendētā materiāla koncentrāciju nosaka noteikta blīvuma stratifikācija

sedimentācijas baseinā. Domājams, ka terminālais graudu izmērs atspoguļo daļiņu grimšanu no piknoklīna aptuveni ūdens staba vidējā daļā, nevis pašā augšējā ūdens slānī. Šāda stratifikācija var veidoties ledāja kušanas ūdeņu baseinā, kur nozīmīga ietekme ir bazālajām straumēm (*underflows*).

#### LITERATŪRA

- Hang, T., Talviste, P., Reinson, R., Kohv, M. (2007). Proglacial sedimentary environment in Pärnu area, western Estonia as derived from the varved clay studies. In: Johansson, P., Sarala, P. (Eds.), *Applied Quaternary Research in the Central Part of Glaciated Terrain, Geological Survey of Finland, Special Paper*, 46, 79–86.
- Rosentau, A., Vassiljev, J., Hang, T., Saarse, L., Kalm, V. (2009). Development of the Baltic Ice Lake in the eastern Baltic. *Quat. Int.*, 206, 16–23.
- Talviste, P., Hang, T., Kohv, M. (2012). Glacial varves at the distal slope of Pandivere – Neva ice-recessional formations in western Estonia. *Bull. Geol. Soc. Finl.*, 84, 7–19.

# PODZOLIC SOIL AGROCHEMICAL AND MINERAL COMPOSITION RELATIONSHIP WITH PRODUCTIVITY OF CULTIVATED PLANTS

**Aivars POGULIS<sup>1</sup>, Valdis VIRCAVS<sup>2</sup>, Ilze VIRCAVA<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>“Pilsumi” Farm, Alojas county, e-mail: *aivars.pogulis@inbox.lv*;

<sup>2</sup>Latvia University of Agriculture

The specialists of organic farming consider that nutrients deficiency for cultivated plants need to be compensated by soil, therefore is important that soil in right proportions and level is rich with main nutrients needed for plants uptake (Ekoloģiski sabalansēta lauksaimniecība, 2013). Agrochemical studies also confirmed, that good quality, high and stabile harvests of cultivated plants is possible to reach applying balanced plant nutrients solution where nitrogen, phosphorus, potassium, magnesium, sulfur, calcium, etc. are in the right proportion. The plants roots system can't uptake micro and macro elements if deficiency of those elements was high. The deficiency of elements have influence on cultivated plants growth, evolution and harvest formation (Mežals, 2003).

Soil fertilizing with compost without mineral-fertilizers and high quality manure in required portions hardly compensate plant nutrients that are leached out from soil with precipitation and harvest. Exchangeable ions of phosphorous under acid reaction move on practically insoluble calcite, manganese, iron, aluminum and phosphates compounds. The Act of Agriculture claim that wasted nutrients from soil by plants should be renewed every year (Mežals, 2003).

The aim of this study is to establish long term relationship between soil mineral composition and potatoes harvest and nutrients uptake in biological farming system.

This study is oriented on harvest comparison among 4 potatoes varieties and harvest productivity without mineral fertilizers usage from 2012 to 2015. Analyzed potatoes varieties (Adretta, Bellarosa, Finka, Imanta) were selected by these criteria: taste quality; very early season varieties (Bellarosa and Finka), medium early season variety (Adretta) and medium late season variety (Imanta); resistance from potato blight; potato shape for paring; stabile and good harvest in long term period, for instance, Adretta variety is with good characteristic in Pilsumi farm since from 1984.

The testing field was organized on territory Pilsumi farm in Aloja County, Latvia, where field morphology was plain with slightly wavy morphology that formed under of-grade soil ploughing (agro-technical erosion), without evidence of wind or water erosion. The field is meliorated with locked drainage system and is moderately well drained used in long term as vegetable garden, mainly potatoes. Since 1989 field was subjected: shifting cultivation, ploughing and organic fertilizers (long term and regular different domestic animals beddings and manure), mineral fertilizers, wood ash application. Soil type, subtype by FAO

classification is sod-podzolic soil. Soil bedrock is last (Weichelian) glaciation till. The till is composed from sandy clay loam with abundant residual rock fragments of carbonates and with basic mineral composition composed from clay mineral illite and primary minerals as mica, quartz, feldspars, carbonates and secondary minerals, which formed in soil cultivation and fertilizing process.

In 2012 potatoes harvest varied from 20.8 t ha<sup>-1</sup> "Imanta" to 30.5 t ha<sup>-1</sup> "Adreta". The post-influence effect was established after potatoes tubers studies of harvest 2013 where productivity of three potatoes varieties significantly decreased from 22–45%, only "Imanta" variety showed by 9% higher harvest as in 2012.

The potatoes grown in biological agricultural system, where plants uptake nutrients only from soil, under appropriate growth conditions could reach established capacity, which depends on genotype variety. Similar potatoes harvest 18.54 to 37.23 t ha<sup>-1</sup> in first repetition was reached in Skrabule et al., 2013 biological farming studies. The authors also concluded that potatoes genotype plays important role on harvest productivity.

#### REFERENCES

- Šteina-Bahingeres, K., Reklina, M., Gransteta, A. (2013). Ekoloģiski sabalansēta lauksaimniecība. Lauksaimniecības pamatnostādnes. Latvijas Lauku konsultāciju un izglītības centrs. 139 lpp.
- Skrabule, I., Būmane, S., Piliksere, D., Vaivode, A., Dimante, I., Mūrniece, I., Krūma, Z. (2013). Audzēšanas tehnoloģijas ietekme uz kartupeļu ražas kvalitāti. Lauksaimniecības zinātne veiksmīgai saimniekošanai: LLU LF, LAB un LMZA zinātniski praktiskās konferences Raksti: LLU, 60.–64. lpp.

# THE CHANGES OF NUTRIENT CONTENT IN SOIL DEPENDING OF FERTILIZERS AND LIMING

**Janis VIGOVSKIS, Aivars JERMUŠŠ, Agrita ŠVARTA, Daina SARKANBĀRDE**

LLU agency "Research institute of Agriculture"; e-pasts: [vigovskis@inbox.lv](mailto:vigovskis@inbox.lv)

Soil type and physical properties are the basic for productive agriculture. Soils should contain a certain amount of plant-available nutrients, to ensure optimum yields of crops and the efficient use of other annual inputs, especially nitrogen (N) fertilizers. The paper describes the influence of long term (more than 30 years) fertilizer and liming application to the changes of soil properties and identifies the influence of different fertilization and liming rates on nitrogen, phosphorus, potassium, calcium and magnesium accumulation in soil.

The research has been carried out at the Research Institute of Agriculture of Latvian University of Agriculture in the long-term subsurface drainage field established in Skrīveri in 1981 under the guidance of professor J. Štikāns. The long-term drainage field was established in the uncultivated gleyic sod-podzolic *Hypostagnic Endogleyic Albeluvisol (Hypereutric)*, *stw-ng-AB(he)* loam that had not been used in agriculture for 20 years before. The experimental field was established with four rates of mineral fertilizers: without fertilizers, N45P30K45; N90P60K90 N135P90K135 calculated in form of  $P_2O_5$  and  $K_2O$  and four rates of liming: without liming,  $2.58 \text{ t ha}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ,  $5.70$  and  $11.40 \text{ t ha}^{-1} \text{ CaCO}_3$  (slate ash with 80% neutralizing value). Primary liming was done in 1981 (Estonian oil shale ashes), the maintenance liming in 1994 (dolomitic limestone) and 2014 (BALTKALK).

Since 1994 a seven-year crop rotation has been organized: 1) winter triticale, 2) potatoes, 3) spring wheat, 4) spring oilseed rape, 5) spring barley + perennial grasses (red clover, timothy), 6) perennial grasses, 1<sup>st</sup> year of using, and 7) perennial grasses 2<sup>nd</sup> year of using. Mineral fertilizers were applied according to the anticipated rates of plant nutrient elements annually during the cultivation of soil before sowing. For winter cultivars the phosphorus as superphosphate and potassium as potassium chloride fertilizers were cultivated before the sowing in autumn and nitrogen in form of ammonium nitrate was applied the next spring at the beginning of vegetation and at the stage of tillering. During the vegetation period all the required common agro-technical measures were taken – treatment with herbicides, fungicides and insecticides.

Long-term application of mineral fertilizers and liming can lead to accumulation of plant nutrients in soil (Fig. a, b).



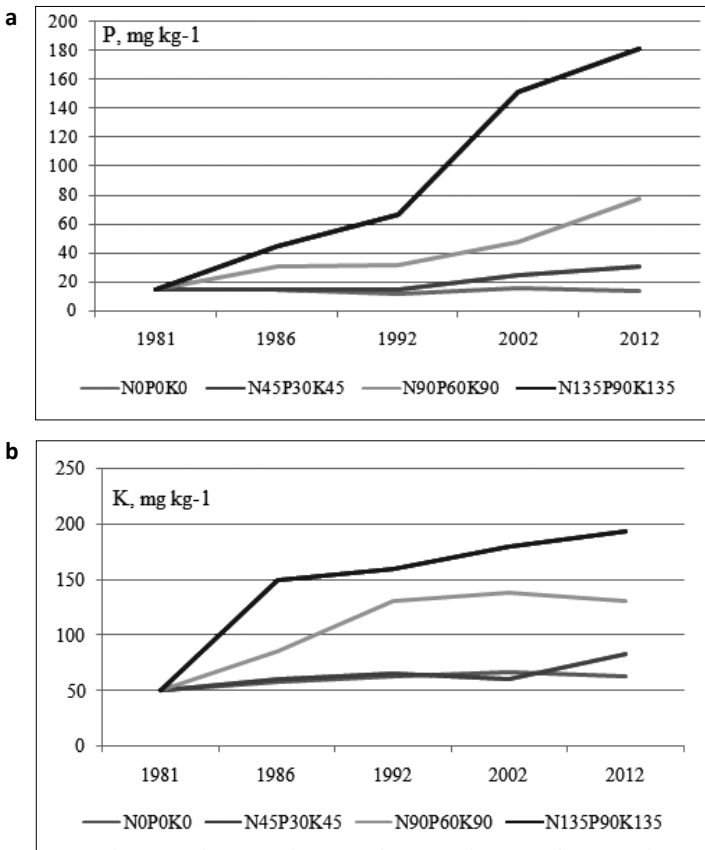


Fig. 1 Changes of phosphorus and potassium content (mg kg<sup>-1</sup>) in soil, 1981–2012.

On a low background of fertilizers (N45P30K45) a small increase of mobile phosphorus in soil has only been observed in recent years. At the fertilizer rate N90P60K90 the content of available phosphorus and potassium in soil gradually begins to grow. Fertilization norm N135P90K135 caused a constant accumulation of nutrients in soil. In 30 years' time the content of exchangeable phosphorus (calcium lactate – extractable) has increased more than 20 times (from 9 till 184 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg<sup>-1</sup>) and exchangeable potassium (calcium lactate – extractable) has increased more than 4 times (from 64 till 223 mg K<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>). There were no relation between different fertilizing rates and calcium and magnesium content in soil observed.

# LONG-TERM EFFECT OF MINERAL FERTILIZERS ON SOIL POTASSIUM DYNAMICS IN A SODDY-PODZOLIC SOIL

Livija ZARINA<sup>1</sup>, Liga ZARINA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State Priekuli Plant Breeding Institute; e-mail: [Livija.Zarina@priekuliselekcija.lv](mailto:Livija.Zarina@priekuliselekcija.lv)

<sup>2</sup>University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences;  
e-mail: [Liga.Zarina@lu.lv](mailto:Liga.Zarina@lu.lv)

Potassium (K) comprises 2.6% of the Earth's crust being the seventh most abundant element and the fourth most abundant mineral plant nutrient. Through weathering potassium is set free to the soil where its content varies between 0.1% and 3%, however most frequently it is about 1%. These orders of K content result in total K contents in the upper 20 cm of soils ranging between 3000 and 100000 kg K ha<sup>-1</sup> (Schroeder, 1980). More than 98% of this total K content is bound up in the minerals while less than 2% is found in organically bound or absorbed form or in the soil solution, thus – it is available to crops.

Potassium is a major plant nutrient which has to be accumulated in great quantity by roots and distributed throughout the plant and within plant cells (Gierth & Maser, 2007). At the same time, the availability of potassium to the plant is highly variable, due to complex soil dynamics, which are strongly influenced by root-soil interactions (Aschley et al., 2006). Potassium is closely related to nitrogen (N) nutrition (Kayser & Isselstein, 2005).

Soil K availability differ substantially in different soil types. The clay and clay loam soils are most suitable for maintaining adequate soil K exchange when no or small applications of K fertilizer are made (Serrano et al., 2014). It is generally known that the incorporation of fertilizers is increasing yield and, at the same time, leaving influence on soil properties. In order to study agro ecological effect of fertilization on soil chemical parameters in Priekuli Plant Breeding Institute a long-term crop rotations experiment on a soddy podzolic light loam soil is carried out (Zarina, 2000). The evaluation of mean soil K concentration in the experimental field over 35-year study ranges in a large scale with a slow trend to decrease in unfertilized and with significant trend to accumulate in fertilized plots (Fig 1). The results point to differences ( $\alpha = 0.05$ ) connected with a separate crop rotation effect on potassium recovery in unfertilized soils.

It is known that the content of chemical elements in soils in the Latvian territory is very variable (Gilucis & Segliņš, 2003), and the factors determining concentrations of the chemical elements in the soil have been cleared. However, there is still a lack of information about cycling of soil K depending cropping systems. Results on dynamic of soil potassium from long-term experimental field in Priekuli showed that the level of available K in sod podzolic soil is relatively stable, dependant on fertilizer background. The question remaining is about specificity of soil K dynamics.

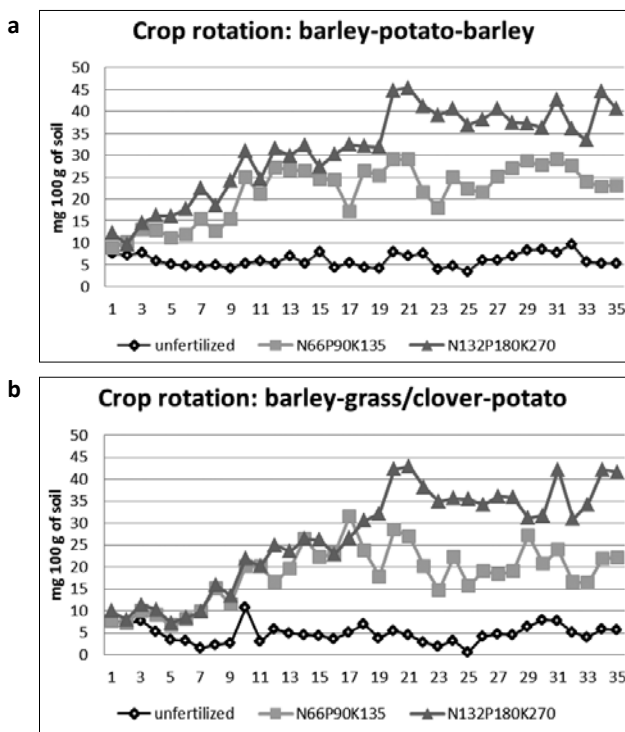


Fig. 1. Dynamic of soil potassium depending mineral fertilization in a soddy podzolic soil in two 3-field crop rotations in 35 years period.

## REFERENCES

- Ashley, M. K., Grant, M., Grabov, A. (2006). Plant responses to potassium deficiencies: a role for potassium transport proteins. *J. Exp. Bot.*, 57, 425–436.
- Barré, P., Montagnier, C., Chenu, C., Abbadie, L., Velde, B. (2008). Clay minerals as a soil potassium reservoir: observation and quantification through X-ray diffraction. *Plant and soil*, 302(1), 13–220.
- Gierth, M., Mäser, P. (2007). Potassium transporters in plants-Involvement in K+ acquisition, redistribution and homeostasis. *Plant Transporters and Channels*. 581(12), 2348–2356.
- Gilucis, A., Segliņš, V. (2003). Latvijas ģeokīmijas atlants. Augšņu ģeokīmiskās kartes. Valsts ģeoloģijas dienests, Rīga, 88 lpp.
- Kayser, M., Isselstein, J. (2005). Potassium cycling and losses in grassland systems: a review. In: *Grass and forage science*, 60(3), 213–224.
- Schroeder, D. (1980). Structure and weathering of potassium containing minerals. Potassium in the Soil/Plant Root System. *IPI Research Topics*, 5, 5–26.
- Serrano, S., Silva, J. M., Shahidian, S. (2014). Spatial and temporal patterns of soil available potassium on grazed permanent pastures-perspectives of differential fertilization. Proceedings International Conference of Agricultural Engineering, Zurich, 06.–10.07.2014. Available: [www.eurageng.eu](http://www.eurageng.eu).
- Zarina, L. (2000). Soil potassium and phosphorus in different crop rotation by influence of fertilisation system. In: *Potassium and phosphorus: fertilization effect on soil and crops*. Regional IPI/LIA Workshop, Lithuania. P. 202–205.

MĀLI VIDES TEHNOLOĢIJĀS  
UN VIDES ATTĪRĪŠANĀ  
CLAYS IN ENVIRONMENTAL  
TECHNOLOGIES AND PURIFICATION  
OF ENVIRONMENT

S2

**FLOATING AGGREGATES WITH IMMOBILIZED BACTERIA VS  
FLOATING OILS: SEARCH FOR APPROPRIATE CERAMICS**

**Andrejs BĒRZIŅŠ<sup>1</sup>, Ruta ŠVINKA<sup>2</sup>, Visvaldis ŠVINKA<sup>2</sup>, Olga MUTER<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> University of Latvia; e-mail: *andrejs54@inbox.lv*

<sup>2</sup> Riga Technical University

The natural granular aggregates are used for removing floating crude oil from water surfaces via its transformation into immobile phase. About 50% of the floating oil can be removed by limestone and quartz sand aggregates, when granular material to floating oil ratio is about 1 g/g [Boglaienko and Tansel, 2015]. Once the oil-particle phase separated, additional measures should be taken for remove of the remaining hydrocarbon contamination on the water surface. For that purpose, microorganisms with hydrocarbon-degrading activity could be attached on the carrier, which is appropriate for biofilm formation and has floating properties. Various organic and inorganic materials are used for immobilization of microorganisms. For wastewater treatment the carrier must be mechanically and chemically stable, non biodegradable etc.

The aim of this study was to produce the ceramic beads with bulk density below 1 g/cm<sup>3</sup> with further their testing for floating ability in the presence of synthetic wastewaters, silicone oil and hydrocarbon-degrading bacteria consortium under laboratory conditions. The pellets of Quaternary clay with additive of 45% of milled SiO<sub>2</sub> and 3% sawdust were investigated. The part of the pellets before sintering are coated with the same SiO<sub>2</sub> powder to decrease the agglutination of pellets in fabricating process. Dry pellets are put into kiln, heated up to 1200 °C and expose during 10 min at this temperature. Bulk density of these pellets is 0.95–1.00 g/cm<sup>3</sup>. X-Ray analysis of pellets show presence of high amount of glassy phase. Crystalline phases are represented with quartz and hematite in the sintered pellets.

Composition of the synthetic wastewaters was as follows, g L<sup>-1</sup>: CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – 0.06; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.132; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> × 12H<sub>2</sub>O – 0.716; MgSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O – 0.123; CH<sub>3</sub>COONa – 0.1; NaCl – 0.05; trace element solution – 10 mL (with the following composition, g L<sup>-1</sup>: CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O – 0.1; ZnSO<sub>4</sub> – 0.1; CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O – 0.01;

$\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0.01;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – 0.01;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0.02). 500 mL synthetic wastewaters were amended by 1 mL silicone oil (Aldrich, CAS: 63148-62-9) and 5 mL inoculum of bacterial consortium ( $1.0 \times 10^9$  CFU/mL).

During the 70 days experiment the floatage of the  $\text{SiO}_2$ -treated beads gradually decreased up to 15%, irrespectively of the presence of oil and bacteria. In turn, sedimentation of non-treated beads was retained in the presence of oil. Thus, after 70 days, the percentage of floating beads in the sets with synthetic wastewaters, synthetic wastewaters + silicone oil, synthetic wastewaters + silicone oil + bacterial consortium was found to be  $20.5 \pm 9.7$  %;  $47.6 \pm 7.1$  %;  $36.2 \pm 9.2$  %, respectively.

## REFERENCES

Boglaienko, D., Tansel, B. (2015). Instantaneous stabilization of floating oils by surface application of natural granular materials (beach sand and limestone). *Marine Pollution Bulletin*, 91, 107–112.

# SR<sup>2+</sup> -CA<sup>2+</sup> APMAIŅA DAŽĀDA IZMĒRA VERMIKULĪTA DAĻIŅU FRAKCIJĀS

Līva DZENE, Emmanuel TERTRE, Fabien HUBERT, Eric FERRAGE

IC2MP, Université de Poitiers-CNRS, Francija; e-pasts: [liva.dzene@univ-poitiers.fr](mailto:liva.dzene@univ-poitiers.fr)

Kalcijs ir viens no galvenajiem katjoniem, kas kompensē pozitīvo lādiņu deficītu augsnes mālu minerālos. Augsnes piesārņojuma rezultātā, kas, piemēram, var rasties no kodolatkritumu noplūdes, kalcijs (Ca<sup>2+</sup>) var apmainīties ar apkārtējā vidē nokļuvušajiem stroncija katjoniem (Sr<sup>2+</sup>). Tā kā augsnē esošo māla minerālu izmērs variē plašās robežās no apmēram 50 nm līdz 5 μm, tad arī attiecība starp ārējās virsmas (malas un bazālās) un kopējām (malas, bazālās un starpslāņu) adsorbcijas vietām ir mainīga. Tā kā iespējams, ka šo adsorbcijas vietu reaktivitāte ir atšķirīga, tad šo katjonu sorbcijas īpašības varētu būt atkarīgas no daļiņu izmēra.

Eksperimentos izmantojām noteikta izmēra vermiculīta daļiņu frakcijas (10–20, 1–2 un 0,1–0,2 μm) ar atšķirīgu proporciju starp ārējās virsmas un starpslāņu adsorbcijas vietām. Iepriekš apstiprināts, ka ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs visām trim granulometriskajām frakcijām ir līdzīgs (Reinholdt et al., 2013). Informācija par kopējo sorbcijas procesu tika iegūta no Sr<sup>2+</sup>-Ca<sup>2+</sup> sorbcijas izotermām katrai no šīm trim dažāda lieluma granulometriskajām frakcijām. Atsevišķa informācija par starpslāņa sorbcijas vietu reaktivitāti tika iegūta, izmantojot rentgenstaru difrakciju.

Iegūtie ķīmiskās un kristālstruktūras analīzes dati ļauj detalizēti izprast atšķirības starp dažāda veida sorbcijas vietām uzbriestošajos mālu minerālos. Plašākā kontekstā šāds pētījums sniedz papildu izpratni par katjonu apmaiņu mālu minerālos, kas savukārt būtiski ietekmē neorganisko elementu sadalījumu augsnē.

## LITERATŪRA

Reinholdt, M. X. et al. (2013). Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. *Applied Clay Science*, (77–78): 18–32.

# ANTIBAKTERIĀLIE MATERIĀLI UZ BALTIJAS REĢIONA SMEKTĪTA MĀLU BĀZES

Jūlija KARASA<sup>1</sup>, Vizma NIKOLAJEVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte; e-pasts: *julija.karasa@lu.lv*

<sup>2</sup> Latvijas Universitāte, Bioloģijas fakultāte

Cilvēce jau sen ir izgudrojusi un efektīvi lieto praksē vairākus līdzekļus cīņā pret mikroorganismiem, un šie līdzekļi ir gan no dabiskiem, gan sintētiskiem materiāliem. Neorganiskie antibakteriālie materiāli satur dažādus metālu jonus, kuriem piemīt antibakteriālas īpašības, piemēram, sudrabs ir viens no svarīgākajiem komponentiem antibakteriālajos materiālos un virsmās, jo tam piemīt visaugstākā antibakteriālā iedarbība starp metāla joniem, taču sudraba izmantošana par piedevu ir ierobežota tā augsto izmaksu un izbalēšanas dēļ. Praksē izmanto arī daudzveidīgas organiskās vielas ar antibakteriālām īpašībām. Pretstatā tradicionāli izmantojamiem organiskiem antibakteriāliem (dezinfekcijas) materiāliem, neorganiskiem materiāliem ir noteiktas priekšrocības, kā labāka ķīmiskā stabilitāte un siltuma pretestība, ilgāks iedarbības periods u.c.

Apzinot antibakteriālo materiālu nepieciešamību, ir svarīgi izstrādāt jaunus fotostabilus (pretstatā sudrabam), nekaitīgus (pretstatā antibiotikām), ilgstošas iedarbības (pretstatā izopropilspirtam, kas ātri iztvaiko) antibakteriālus materiālus. Šādu iedarbīgu un ilgi kalpojošu materiālu iespējams izveidot, ievadot jeb "iekapsulējot" izvēlētu antibakteriālu aģentu stabilā matricā, un tam atbilst arī smektīta mālu struktūra. Turklāt mālu minerāli nav toksiski, tos jau ilgstoši plaši izmanto medicīnā un kosmētikas rūpniecībā, kā arī mālu minerāliem piemīt liels virsmas laukums, ķīmiskais inertums un stabilitāte. Iepriekš minētās īpašības padara smektītus par potenciāliem antibakteriālu aģentu nesējiem.

Popularizējot vietējo resursu izmantošanu tautsaimniecībā, antibakteriālo materiālu iegūšanai ir izvēlēti vērtīgie Baltijas reģiona zemes dziļļu resursi – māli. Izmantojot dažādas tehnikas (katjonu apmaiņu šķīdumos un mehanoķīmisko paņēmieni), Saltišķu karjera smektīta mālu paraugi ir modificēti ar neorganiskiem (dažādu metālu hlorīdi) un organiskiem sāļiem. Par modificējamām izejvielām ir izvēlēti neattīrīti jeb karjera, bagātināti jeb koncentrēti un atdzelžoti (ar samazinātu dzelzs daudzumu) smektīta mālu paraugi.

Zināmā mērā mālu piejaukšana būvmateriāliem jau tiek izmantota, piemēram, smektīts (bentonīts, montmorilonīts) 3% un 5% apmērā tiek pievienots dažām betona markām, lai uzlabotu to mehāniskās īpašības. Līdzīgā veidā dažādiem materiāliem varētu būt piejaukti modificēti Baltijas reģiona smektīti ar antibakteriālām īpašībām, kā rezultātā varētu palielināties iegūtā materiāla rezistence, piemēram, pret mikroskopisko sēņu un aļģu veidošanos uz būvniecības blokiem, kā arī samazinātos būvmateriālu kaitējums mikroorganismu izraisītās darbības rezultātā.

## LITERATŪRA

- Magaña, S. M., Quintana, P., Aguilar, D. H., Toledo, J. A., Ángeles-Chávez, C., Cortés, M. A., León, L., Freile-Pelegrín, Y., López, T., Torres Sánchez, R. M. (2008). Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis*, 281, 192–199.
- Xie, Y., Tan, S., Liao, M., Liu, R. (2010). Structure and Antibacterial Activity of Modified Montmorillonite. *Chem. Res. Chinese Universities*, 26(4), 509–513.
- Parolo, M. E., Fernández, L. G., Zajonkovsky, I., Sánchez, M. P., Baschini, M. (2011). Antibacterial activity of materials synthesized from clay minerals. Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances, *Microbiology Series*, 3, 144–155.
- Malachová, K., Praus, P., Rybková, Z., Kozák, O. (2011). Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*, 53, 642–645.
- Nikolajeva, V., Griba, T., Petriņa, Z., Karasa, J. (2013). Dabīgu apstrādātu mālu antimikrobiālā aktivitāte [Antimicrobial Activity of Natural and Treated Clays] // Scientific Journal of Riga Technical University. *Material Science and Applied Chemistry*, 29, 142–147.
- Kostjukovs, J., Actiņš, A., Sarceviča, I., Karasa, J. (2012). Method for obtaining smectites from clay having low levels of smectites, EP 2 465 820 A1.
- Kostjukovs, J., Actins, A., Karasa, J. (2014). Mechanochemical method for obtaining organoclays from smectites. EP 2690067 A1.



# ACID MODIFICATION OF MONTMORILLONITE AND ITS INFLUENCE ON CS ADSORPTION

**Victoria KRUPSKAYA<sup>1,2</sup>, Sergey ZAKUSIN<sup>1,2</sup>, Ekaterina TYUPINA<sup>3</sup>,  
Olga DORZHIEVA<sup>1,4</sup>, Michail CHERNOV<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Ore Deposits, Mineralogy, Petrography and Geochemistry,  
Russian Academy of Science (IGEM RAS), Russia, 119017,  
Moscow, Staromonetny per. 35;  
e-mail: *krupskaya@ruclay.com*

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow

<sup>3</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

<sup>4</sup> Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow

Montmorillonite is the main component of bentonite clays, which have a number of useful properties such as high adsorption capacity and low permeability and therefore they are used in various sectors of the economy, including the removing radioactive waste contaminants from lubricating oil and as engineered barriers in the disposal of high level radioactive waste. Acid modified bentonite is preferably used for the removing radioactive waste contaminants from lubricating oil. Modification increases specific surface area, micro- and mesopores volume and the number of micropores. Engineered barriers can be affected by radioactive solutions due to leaking of nuclear waste storage canisters in the case of contact with pore water and obviously the buffer must maintain the stability of its properties for many hundreds and thousands of years.

Samples for the study were collected from several Russian deposits with montmorillonite content 70–80% minimum. Raw and modified samples were studied with X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy. Acid modification was performed by treating with 10M HNO<sup>3</sup> at 90 °C for different duration. Saturation of raw and acid modified montmorillonites with Cs<sup>+</sup> was carried out by treatment with a CsNO<sub>3</sub> solution, at a set of Cs<sup>+</sup> concentrations to obtain a full isotherm. The differences in adsorption capacities between natural, acid-modified and Cs-forms were revealed by comparing the results of cation exchange capacity determination, Cs<sup>+</sup> adsorption capacity (including the total capacity determination using Cs-137 radiolabel), specific surface area, textural characteristics. Acid treatment causes modification of the structure. Octahedral cations removal and partial protonation of the interlayer space results in formation of micro- and mesoporous structure with an increase of the adsorption capacity. A certain degree of modification was achieved after 0.5–1 hour of treatment for different sorts of bentonite. After 5 hours of treatment the structural changes of montmorillonite are becoming significant. Cs<sup>+</sup> according to molecular dynamics simulation can be coordinated to Al which substitutes Si in tetrahedral sheet in the interlayer space. However, more preferable position is in holes in tetrahedral rings. Changes of interlayer occupation, its protonation and/or substitution with Cs<sup>+</sup>, a decrease of octahedral sites occupation results in

a of the charge changes its redistribution between the edges and basal surfaces. The interaction between the particles and changes in this interaction with the modification of the montmorillonite structure can be observed in details with electron microscopy of freeze-dried suspensions.

As a result of experimental studies some changes in the structural and textural properties due to the acid treatment, and also the peculiarities of Cs<sup>+</sup> adsorption on natural and acid modified montmorillonites were analyzed. The obtained results can be used in modeling of the bentonite buffer stability in the disposal of high level radioactive waste.

# MĀLU MODIFIKĀCIJAS IESPĒJAS INOVATĪVU PRODUKTU IEGUVEI VIDES TEHNOLOĢIJĀS

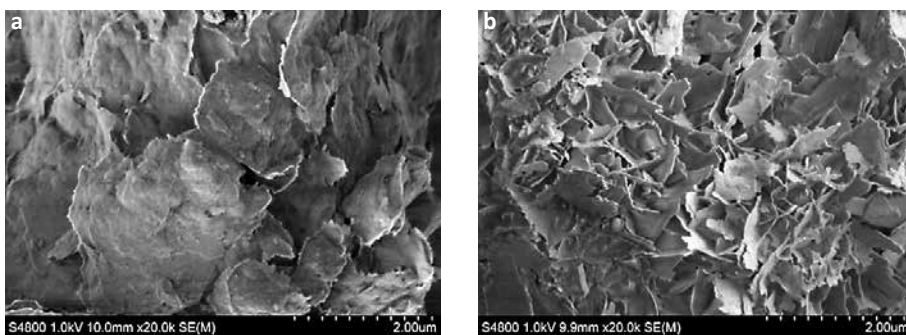
Rūta OZOLA<sup>1</sup>, Juris BURLAKOV<sup>2</sup>, Māris KĻAVIŅŠ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultāte,  
e-pasts: ozola.ruuta@gmail.com, maris.klavins@lu.lv

<sup>2</sup> Linneja Universitāte, e-pasts: juris.burlakovs@lnu.se

Māli ir plaši izplatīts, videi draudzīgs un lēts materiāls, tādējādi pēdējos gados ir augusi interese par modificētiem mālu produktiem ar uzlabotām īpašībām (Fatimah and Huda, 2013). Modifikācijas rezultātā tiek būtiski mainītas mālu minerālu īpašības, kā, piemēram, virsmas laukums, porainība, termālā stabilitāte, sorbcijas kapacitāte un citas (Bergaya et al., 2006; Kurian et al., 2012; Tong et al., 2009). Jauniegūtās īpašības nodrošina mālu izmantošanu dažādās vides tehnoloģiju nozarēs – sorbentu notekūdeņu attīrīšanā, augsnes ielabotāju un inovatīvu videi draudzīgu materiālu izstrādē (Lee and Tiwari, 2012). Pētījuma mērķis ir, izmantojot sintezētus un dabiskus Latvijā sastopamus mālus, izstrādāt efektīvu modifikācijas metodi inovatīvu materiālu ieguvei un to izmantošanai perspektīvā vides tehnoloģijās. Pētījumā tika testētas vairākas mālu modifikācijas metodes, kas izstrādātas, gan izmantojot organiskas, gan neorganiskas vielas. No organiskajām vielām tika izmantotas virsmas aktīvās vielas (piemēram, benziltrimetilamonija hlorīds (BTMAC)) un silīcijorganiskie savienojumi (piemēram, 3-aminopropiltrimetoksilāns (APTES)), kas ķīmisko reakciju rezultātā mālu minerālu starpplakņu telpā esošos neorganiskos katjonus aizvieto ar attiecīgiem alkilamonija katjoniem un ar kovalento saišu palīdzību piesaista dažādas funkcionālās grupas, kā amino grupu ( $\text{NH}_2$ ), būtiski palielinot starpslāņu telpu un sorbcijas kapacitāti (Guégan et al., 2015; Anirudhan et al., 2012). Savukārt no neorganiskām vielām tika izvēlēti dzelzs oksohidroksīds ( $\text{FeOOH}$ ) un hidroksilapatīts ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), kuri būtiski izmaina māla struktūru, pārklājot virsmu attiecīgi ar dzelzs slānīti un hidroksilapatīta kristāliem. Modifikācijā galvenokārt tika izmantots rūpnieciski ražots mālu minerālu produkts *Montmorillonite K 10* (*Sigma-Aldrich*) un dabiskie triasa perioda smektīta māli (Saltišķu atradne, Lietuva), kas sastopami arī dienvidrietumu Latvijā.

Iegūtie paraugi tika raksturoti, izmantojot infrasarkanā Furjē spektroskopiju (FTIS), skenējošo elektronmikroskopiju (SEM), tāpat tika noteikts īpatnējās virsmas laukums pēc Brunauera-Emmeta-Tellera (BET) metodes. Mineraloģiskais sastāvs un starpplakņu attālumu izmaiņas tika noteiktas ar rentgenstaru difraktoometrijas metodi (XRD). Katjonu apmaiņas kapacitāte (CEC) noteikta ar metilēnzilā sorbcijas metodi. Papildus paraugiem, kas tika modificēti ar  $\text{FeOOH}$ , tika noteikts dzelzs saturs un sākti As(V) sorbcijas kinētikas pētījumu eksperimenti. Iegūtie rezultāti apstiprina veiksmīgu māla paraugu modifikāciju ar organiskām un neorganiskām vielām. Kā uzskatāmu piemēru var minēt triasa perioda smektīta māla modifikāciju ar hidroksilapatītu, kur modifikācijas rezultātā uz māla virsmas veidojas hidroksilapatīta kristāli (1. att.).



1. att. Skenējošās elektronmikroskopijas attēli: a) neapstrādāti smektīta māli un b) ar hidroksilapatītu modificēti māli.

Tālākie pētījumi sniegs detalizētāku informāciju par modificēto mālu materiālu īpašībām, to sorbcijas spējām un potenciālām izmantošanas iespējām vides tehnoloģijās. Pēc literatūras analīzes var secināt, ka māli, kas modificēti ar silicijorganiskajiem savienojumiem, dzels oksohidroksīdu un hidroksilapatītu, var tikt izmantoti kā sorbenti smago metālu un metaloīdu sorbcijā (Anirudhan et al., 2012; Shashkova et al., 1999; Kurian et al., 2012), bet māli, kas apstrādāti ar virsmas aktīvām vielām, efektīvi sorbē organiskos piesārņotājus, kā, piemēram, toluolu (Fatimah and Huda, 2013).

Mālu modifikācijas pētījumi var būtiski papildināt zināšanas par māliežu un māla minerālu vēl nepilnīgi apzināto potenciālu un iezīmēt tālāko pētījumu virzienus koloidālo materiālu izmantošanai vides tehnoloģijās ar augstu pievienoto vērtību. Pētījumi tiek veikti ar Valsts pētījumu programmas (VPP) Nr. 2014.10-4/VPP-6/6 “ResProd” atbalstu.

## LITERATŪRA

- Anirudhan, T. S., Jalajamony, S., Sreekumari, S. S. (2012). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites. *Applied Clay Science*, 65(66), 67–77.
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, 1<sup>st</sup> ed.* Elsevier, Amsterdam.
- Fatimah, I., Huda, T. (2011). Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene. *Applied Clay Science*, 74, 115–120.
- Guégan, R., Giovanela, M., Warmont, F., Motelica-Heino, M. (2015). Nonionic organoclay: A ‘Swiss Army knife’ for the adsorption of organic micro-pollutants? *Journal of Colloid and Interface Science*, 437, 71–79.
- Kurian, M., Joy, M. & Raj, D. (2012). Hydroxylation of phenol over rare earth exchanged iron pillared montmorillonites. *Journal of Porous Materials*, 19, 633–640.
- Lee, S. M., Tiwari, D. (2012). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 59(60), 84–102.
- Shashkova, I., Ratko, A., Kitikova, N. (1999). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline–earth metal phosphates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 160, 207–15.
- Tong, D. S., Xia, H. S., Zhou, C. H. (2009). Designed preparation and catalysis of smectite clay based catalytic materials. *Chinese Journal of Catalysis*, 30, 1170–1187.

MĀLU MINERĀLU UN CITU SLĀŅAINU  
MATERIĀLU STRUKTŪRU PĒTĪJUMI UN TO  
PIELIETOJUMS FARMĀCIJĀ,  
MEDICĪNĀ UN KOSMĒTIKĀ  
THE STUDIES OF CLAY MINERALS AND  
OTHER LAYERED MATERIALS  
STRUCTURE AND APPLICATIONS  
IN PHARMACY, MEDICINE AND  
COSMETICS

**ILLĪTA MĀLU IZMANTOŠANA EMULSIJAS  
OLĪVEĻĻA-ŪDENĪ STABILIZĒŠANAI**

**Inga DUŠENKOVA, Valentīna ŠEVJAKOVA, Līga BĒRZIŅA-CIMDIŅA**

Rīgas Tehniskā universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte,  
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts; e-pasts: *inga.dusenkova@rtu.lv*

Lielākā daļā kosmētisko produktu ir suspensiju un emulsiju formā, kas ir termodinamiski nestabilas un attiecīgās fāzes laika gaitā atdalās viena no otras. Suspensiju stabilitātes uzlabošanai izmanto stabilizatorus, kuri aizkavē cieto daļiņu sedimentēšanos vai izraisa to flokulāciju, bet pēc to sedimentācijas ir viegli suspendējamas šķīdumā. Emulsijas stabilizē ar emulgatoriem, kuri aizkavē emulsijas sadalīšanos pa fāzēm un flokulāciju.

Mālu minerālus kā emulgatorus labāk ir izmantot eļļa-ūdenī emulsijās, jo tie daudz labāk uzbriest ūdenī (Nciri et al., 2009). Kā cieto daļiņu stabilizatorus visbiežāk izmanto bentonītu un paligorskītu, bet retāk kaolīnītu, gan tīrā veidā, gan kopā ar organiskiem stabilizatoriem (Viseras et al., 2007), līdz ar to par šo mālu minerālu izmantošanu emulsiju stabilizēšanā ir atrodami vairāki pētījumi (Abend, 1998; Kpogbemabou et al., 2014; Lagaly et al., 1999; Sullivan et al., 2002). Līdz šim illīta mālu saturošas emulsijas ir pētītas, tikai izmantojot jauktā tipa smektītu-illīta mālus ar attiecību 3 : 1 (Nciri et al., 2009).

Šajā darbā pētīta Latvijas illīta mālu spēja stabilizēt emulsiju eļļa-ūdenī. Pētījumā izmantoti Rīvas (R) un Iecavas (Ie) māli ar daļiņu izmēru < 2 μm. Mālu frakcija iegūta no ķīmiski neapstrādātiem māliem (paraugi R-neap un Ie-neap) un pēc karbonātu izšķīdināšanas ar sālsskābi (paraugi R-HCl un Ie-HCl). Emulsijas pagatavotas no pārtikas tīrības olīveļļas un mālu suspensijas (mālu frakcijas

koncentrācija 5 un 10 masas %) masas procentu attiecībā 40 : 60. No katra parauga tika pagatavotas divu veidu emulsijas – ar neizmainītu pH (aptuveni 7–8) un ar pH 5,5. Iegūtajām emulsijām ir noteikta viskozitāte, daļiņu izmēru sadalījums un stabilitāte centrālās spēka ietekmē (izmantojot centrifūgu).

Emulsijas, kas gatavotas no māliem pēc karbonātu izšķīdināšanas (Ie-HCl un R-HCl), uzrādīja lielāku viskozitāti nekā emulsijas, kas gatavotas no neapstrādātiem māliem, no tām lielāku viskozitāti uzrādīja paraugs Ie-neap. Iecavas mālu saturošās emulsijas uzrādīja vislielāko stabilitāti, kas ir pamatojams ar lielāku mālu minerālu daudzumu (skatīt 1. tabulu). Emulsiju stabilitāte palielinās, samazinot emulsiju pH līdz 5,5, jo palielinās emulsiju viskozitāte.

1. tabula

**Pētījumā izmantotās mālu frakcijas < 2 μm mineraloģiskais sastāvs**

Paraugi	Illīts	Kaolinīts	Hlorīts	Kvarcs	Laukšpati	Dolomīts	Kalcīts
Ie-neap	95–98	–	–	2–3	< 2	< 2	–
Ie-HCl	96–98	–	–	< 2	< 2	–	–
R-neap	60–63	15–16	7–9	4–5	3–5	2–3	5–6
R-HCl	63–65	17–19	8–11	3–4	3–4	–	–

Pētījums tapis Valsts pētījumu programmas 2014–2017 6. programmas 4. projekta “Zemes dziļu resursu izpēte – jauni produkti un tehnoloģijas (Zeme)” 2. apakšprojekta ietvaros.

**LITERATŪRA**

Abend, S., Bonnke, N., Gutschner, U., Lagaly, G. (1998). Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. *Colloid and Polymer Science*, 276, 730–737.

Kpogbemabou, D., Lecomte-Nana, G., Aimable, A., Bienia, M., Niknam, V. Carrion, C. (2014). Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by phyllosilicates at high solid content. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 463, 85–92.

Lagaly, G., Reese, M., Abend, S. (1999). Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. *Applied Clay Science*, 14, 83–103.

Nciri, H., Benna-Zayani, M., Stambouli, M., Kbir-Arighuib, N., Trabelsi-Avadi, M., Rosilio, V., Grossiord, J.-L. (2009). Influence of clay addition on the properties of olive oil in water emulsions. *Applied Clay Science*, 43, 383–391.

Sullivan, A. P., Kilpatrick, P. K. (2002). The effect of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 3389–3404.

Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., Lopez-Galindo, A. (2007). Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science*, 36, 37–50.

# LATVIJAS MĀLU IZMANTOŠANA SAULES AIZSARDZĪBAS KRĒMU IZGATAVOŠANĀ

Iveta KUSIŅA, Inga DUŠENKOVA

Rīgas Tehniskā universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte,  
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts; e-pasts: *iveta.kusina@gmail.com*

Ultravioletais (UV) starojums ir elektromagnētiskie viļņi ar viļņa garumu, kas mazāks nekā redzamajai gaisma, bet garāks nekā rentgenstariem. UV starojums ir Saules starojuma daļa, un tas parasti tiek iedalīts trīs reģionos: UV-C (viļņu garums no 200 līdz 280(290) nm), UV-B (no 280(290) līdz 320 nm) un UV-A (no 320 līdz 400 nm). Zemes virsmu sasniedz apmēram 90% UV-A un apmēram 10% UV-B starojuma. UV-B stari ietekmē ādas ārējo slāni, izraisot ādas sausumu un saules apdegumus, taču UV-B starojums var radīt arī pigmentācijas izmaiņas, kā arī DNS bojājumus un veicināt ādas vēža attīstību. Savukārt UV-A stari nokļūst ādas dziļākajos slāņos, kā rezultātā pārāgri rodas novecošanās pazīmes: grumbas, ādas trauslums, samazinās ādas elastīgums [1].

Lai aizsargātu ādu no UV starojuma kaitīgās ietekmes, ir pieejams plašs klāsts dažādu ādas aizsarglīdzekļu, kur kā aktīvā viela tiek izmantoti UV staru filtri. Tie vai nu absorbē, vai atstaro gaismu, un tos var iedalīt divos tipos: ķīmiskie un fizikālie (minerālu) UV staru filtri [1].

Fizikālie filtri izkliedē, atstaro un/vai absorbē UV starojumu, bet ķīmiskie filtri absorbē UV starojumu un pārvērš to siltuma enerģijā. Minerālu daļiņas, kas nav nano līmenī, neiekļūst ādā, bet paliek uz ādas virsmas, savukārt ķīmiskie filtri, kuri sastāv galvenokārt no organiskajām vielām, iespiežas ādā. Šī iemesla dēļ ķīmiskie filtri var izraisīt ādas kairinājumu un alerģiskas reakcijas [1, 2].

Līdz ar to tiek pētītas iespējas ķīmiskos UV staru filtrus aizvietot ar dabīgas izcelsmes vielām, kuras varētu funkcionēt kā UV staru filtri. Viena no šādām iespējām ir izmantot mālus un mālu minerālus, kuri, pateicoties to īpašībām, tiek lietoti arī citos kosmētikas produktos. Veiktajos pētījumos ir noskaidrots, ka mālu minerāli spēj atstarot un absorbēt UV starojumu, līdz ar to tiem piemīt potenciāls to izmantošanai saules aizsardzības krēmos [3].

Darbā ir izstrādāta formula saules aizsardzības krēmam, kurā kā aktīvā viela, UV staru filtrs, tiek izmantoti Latvijas māli. Pirms māli tiek pievienoti krēmam, tie tiek apstrādāti. Sākotnēji tiek atdalīta 2 μm frakcija, izmantojot centrifugēšanas metodi, pēc tam māli tiek žāvēti, izmantojot izsmidzināšanas žāvētavu. Krēma izgatavošanā tiek izmantotas dabas izejvielas – avokado eļļa, šī sviests, bišu vasks un glicerīns. Katras izejvielas galvenās funkcijas norādītas 1. tabulā. Krēma izgatavošanas tehnoloģija tika izvēlēta atbilstoši izejvielām un gatavajai krēma fāzei.

## Saules aizsardzības krēmā izmantotās izejvielas

Izejvielas nosaukums	Funkcija
Avokado eļļa	Aizsargā, mitrina, baro ādu
Šī sviests	Aizsargā un mitrina ādu, UV staru filtrs, kontrolē viskozitāti
Bišu vasks	Emulgators, kontrolē viskozitāti, stabilizators Mitrina un baro ādu
Glicerīns	Mitrina un baro ādu
Māli	UV staru filtrs (biezinātājs, emulgators)

Lai gan komerciāli pieejamo saules aizsargkrēmu UV staru caurlaidība ir krietni zemāka, Latvijas māliem piemīt potenciāls to izmantošanai saules aizsargkrēmās, jo UV staru caurlaidību ietekmē mālu daudzums krēmā, mālu uzbriešanas spēja, mālu minerālu daļiņu lādiņš, mālu daļiņu sadalījums krēmā, kā arī krēma pārējās sastāvdaļas un to mijiedarbība ar mālu minerāliem [3]. Līdz ar to nepieciešams atrast piemērotas izejvielas, izvēlēties atbilstošu krēma izstrādes tehnoloģiju, kā arī izvēlēties atbilstošu mālu koncentrāciju saules aizsardzības krēmā.

Pētījums tapis Valsts pētījumu programmas 2014–2017 6. programmas 4. projekta “Zemes dziļu resursu izpēte – jauni produkti un tehnoloģijas (Zeme)” 2. apakšprojekta ietvaros.

## LITERATŪRA

1. Lautenschläger, H. (2010). Sun protection: on the efficiency of UV filters. *Kosmetische Praxis*, 2, 10–13.
2. Kockler, J., Oelgemöller, M., Robertson, S., Glass, B. D. (2012). Photostability of sunscreens. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochemistry Reviews*, 13, 91–110.
3. Hoang-Minh, T., Le, T. L., Kasbohm, J., Gieré, R. (2010). UV-protection characteristics of some clays. *Appl. Clay Sci.*, 48, 349–357.



# DILUTED WATER MONTMORILLONITE DISPERSIONS AT DIFFERENT NA CL CONCENTRATIONS: SOME FEATURES OF DLS STUDY

**Boris POKIDKO, Alexander LVOVSKY, Nataliya SERKHACHEVA**

MIREA Moscow Institute of Fine Chemical Technologies (MITHT),  
Department of Colloid Chemistry; e-mail: *pokidko2000@mail.ru*

Clays, especially bentonites, are widely used in large number of industries. In all these applications the usefulness of clay material is the function of montmorillonite quantity and performance. The particle sizes and colloid structure organization are very important to obtain the materials with optimal properties, so it is important to develop instrumental investigation of particle size distribution in montmorillonite dispersions and to determine connection between crystalline structure, dispersion characteristics and the properties of bentonite containing compositions such are ceramics and other materials.

In this report some questions about primary particle sizes determination by the dynamic light scattering technique (DLS) are concerned with both Backman Coulter (Delsa Nano C) and Malvern (Zetasizer Nano ZS) equipment. Model dispersions of Na<sup>+</sup>-montmorillonite particles were prepared from Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>-bentonite (Taganskiy deposit (South-oust Kazakhstan) by laboratory “wet” technology (sodium activation and careful purification).

The DLS is now routine procedure to take information about particle size distribution (PSD) but, in many cases experimental results contain some mistakes because of particle aggregation. Also it is well known that from DLS method one can obtain only information about Brownian motion i.e. diffusion coefficients from witch information about Stokes radii ( $R_h$ ) can be obtained with use of well-known Einstein equation (1) in spherical approximation, and than partial aggregation occurs an experiments may often give a zero information.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (1)$$

Hierarchical structure of montmorillonite dispersions was investigated at different NaCl concentration in water near critical coagulation concentration ( $C_k$ ) by DLS (fig. 1) and also turbidity and electrokinetic potential measurements.

The values of obtained are closed to the known data from literature [1, 2]. Solid content and ultrasound treatment were shown to influence PSD and the results of DLS. It was shown that number particle size distribution and Z-mean diameter values give more exact information about sample aggregation compared with particle size distribution by volume because of dynamical and spontaneous character of aggregates formed near and above ( $C_k$ ).  $D_z$  changes more monotonically than  $\xi$ -potential near critical concentration (fig. 2, a and 2, b).

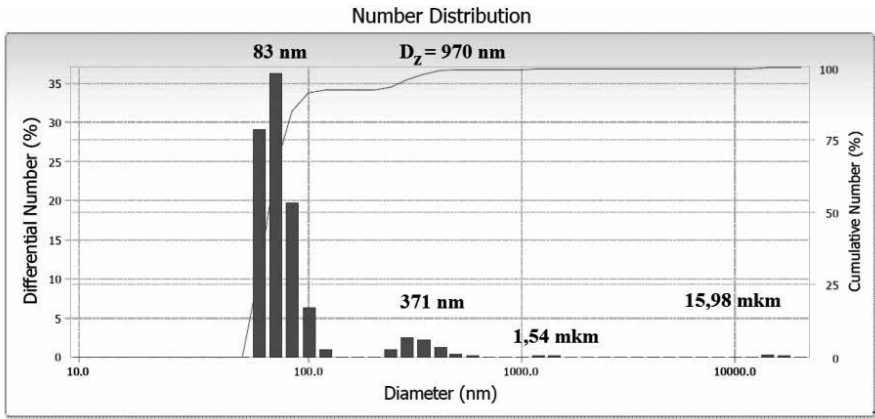


Fig. 1. Primary particles, submicrone- and microne-sized aggregates and agglomerates in 10 mM NaCl montmorillonite dispersions of Na<sup>+</sup>-montmorillonite.

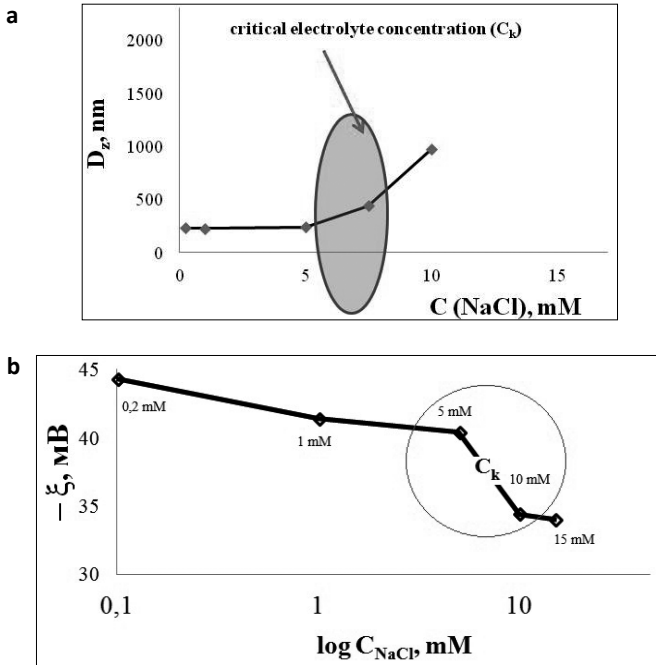


Fig. 2. Dependence of Z-mean diameter (a) and  $\xi$ -potential (b) with sodium chloride concentration near critical point for 0.07% w. Na<sup>+</sup>-montmorillonite dispersion.

The mechanism of aggregates formation and the structures of aggregates formed are discussed in terms of Van Olphen hypothesis about face-to-face (FF) and face-to-edge (FE) card house types of aggregation [3].

#### REFERENCES

1. Penner, D., Lagaly, G. (2000). Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Clays and Clay Minerals*. 48(2), 246–255.
2. Handbook of clay science. Sec. ed. Part A. Fundamentals. Edited by F. Bergaya and G. Lagaly. Elsevier, Oxford, UK. ISBN 978-0-08-098259-2 (Chapter 8. Colloid clay science. G. Lagaly and I. Decany).
3. van Olphen, H. (1991). An introduction to Clay Colloid Chemistry, 2<sup>nd</sup> ed., Krieger Publishing Company, Stateplace Florida.

#### ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to Beckman Coulter representative office in Russia for providing opportunities to work with scientific equipment in MITHT, Moscow.

# MĀLU PULVERU SUSPENSIJU ŽĀVĒŠANA IZSMIDZINĀŠANAS ŽĀVĒTAVĀ

**Agnese STUNDA-ZUJEVA, Valentīna STEPANOVA, Līga BĒRZIŅA-CIMDIŅA**

Rīgas Tehniskā universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte,  
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts; e-pasts: [agnese.stunda-zujeva@rtu.lv](mailto:agnese.stunda-zujeva@rtu.lv)

Izsmidzināšanas žāvēšana ir plaši lietota metode suspensiju un emulsiju žāvēšanai. Viens no ieguvumiem, izmantojot šo metodi, ir relatīvi līdzīga izmēra un kontrolētas morfoloģijas granulu iegūšana. Šo metodi bieži izmanto arī nanodaļiņu kompozītu iegūšanai, jo granulas to lielāka izmēra dēļ ir vieglāk lietojamas – tās labāk birst un neput. Mālu minerālu granulas izmanto gan flīžu ražošanā, gan kā pildvielas, piemēram, papīrrūpniecībā.

Suspensiju žāvēšanā iegūto granulu izmēru un morfoloģiju ietekmē suspensijas stabilitāte (Bertrand et al., 2005) un sākotnējo minerālo daļiņu izmērs (Nandiyanto and Okuyama, 2011). Granulas izmēru būtiski ietekmē sākotnējā izsmidzinātā piliena izmērs (Nandiyanto and Okuyama, 2011), savukārt koncentrācija ietekmē tikai atšķaidītas suspensijas ar koncentrāciju zem 5% (Zhang et al., 2015).

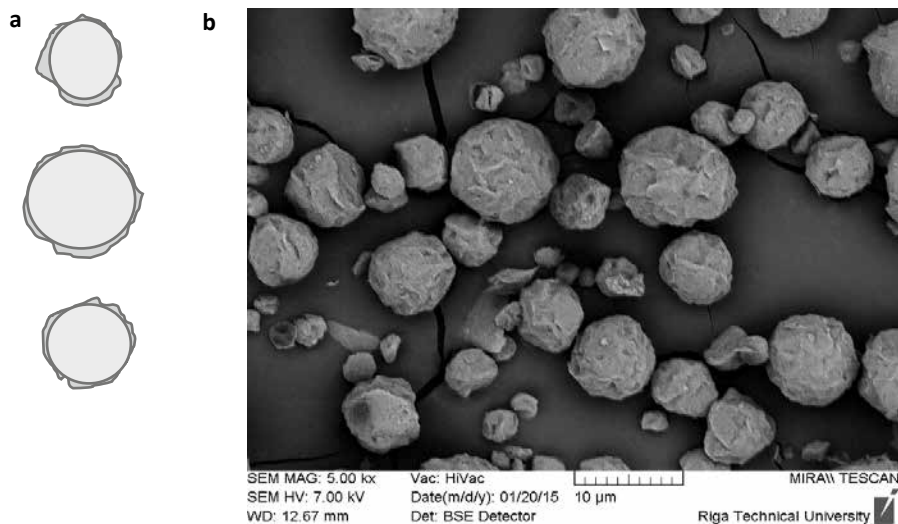
Šī pētījuma mērķis bija izpētīt dažādu suspensijas un izsmidzināšanas parametru ietekmi uz mālu granulām un novērtēt morfoloģijas dažādību.

Pētījumā izmantoti Iecavas, Pavāru un Lažas atradņu mālu frakcija, kur māla daļiņu izmērs ir mazāks par 2 μm. Suspensijas pagatavotas destilētā ūdenī ar cietās fāzes masas koncentrācijām 1,5, 8, 15 un 20%. Dominējošais mālu minerāls ir ilīts, bet māli satur arī kaolinītu, laukšpatu, kvarcu un citus minerālus (Dušenkova, 2014). Suspensija apstrādāta *BUCHI Mini Spray Dryer B-290* izsmidzināšanas žāvētavā ar gaisa ežektora sprauslu, suspensijas padošanas ātrums – 6,7 līdz 13,3 mL/min, gaisa ātrums izsmidzināšanas sprauslā – 192–473 normL/h, ieejas temperatūra gaisam 190–220 °C, kopā vairāk nekā 14 režīmi. Jāpiemin, ka bieži vien nav iespējams mainīt vienu parametru individuāli, piemēram, palielinot suspensijas plūsmas ātrumu, ir jāpalielina arī gaisa plūsmas ātrums vai temperatūra ieejā, lai piliens pietiekami izžūtu un nokļūtu sausās daļiņas atdalošajā ciklonā.

Paraugu virsmas laukums noteikts ar šķidrā slāpekļa sorbcijas BET analīzi (QuadraSorb SI), izmērs – no skenējošā elektronmikroskopa Tescan Mira/LMU (SEM) attēliem, apstrādājot tos ar *Image PRO* programmatūru, katram paraugam tika analizētas vismaz 1000 granulas.

Visos eksperimentos tika iegūtas relatīvi blīvas un sfēriskas granulas (1. att.). Virsmas laukums visiem Iecavas atradnes paraugiem neatkarīgi no izsmidzināšanas režīma bija  $92 \pm 3$  m<sup>2</sup>/g, Pavāru paraugiem –  $89 \pm 4$  m<sup>2</sup>/g, savukārt Lažas paraugiem virsmas laukums bija ievērojami mazāks –  $71 \pm 5$  m<sup>2</sup>/g 20% koncentrācijā un nedaudz lielāks, līdz  $76 \pm 5$  m<sup>2</sup>/g, 8% koncentrācijā. Savukārt, analizējot paraugu diametrus, ir vērojama būtiska sprauslas gaisa ātruma ietekme, bet žāvēšanas temperatūrai un suspensijas padošanas ātrumam ir mazāka nozīme. Vismazākās granulas – ar vidējo izmēru 2,6 μm un maksimālo izmēru ne vairāk kā 10 μm,

tika iegūtas pie vislielākā gāzes plūsmas ātruma, savukārt vislielākās – ar vidējo izmēru 5,2 μm un gandrīz 10% granulu, kuru izmērs pārsniedza 20 μm, tika iegūtas pie vismazākā gāzes ātruma. Vidējā un maksimālā diametra (lielāko 10 daļiņu vidējā diametra) korelācija ir 0,992, kas liecina par daļiņu izmēra sadalījuma vienmērīgumu. Virsmas laukuma un vidējā diametra nesakritību varētu skaidrot ar daļiņu virsmas raupjumu un neideālo sfēriskumu (1. att.), kas dažādu atradņu paraugiem atšķirās.



1. att. Mālu granulu morfoloģija, SEM attēls, a – shematiski attēlotas dažu granulu patiesās virsmas līnijas salīdzinājumā ar ideālas sfēras riņķa līniju.

Izsmidzināšanas žāvētavā var iegūt blīvas un sfēriskas mālu frakcijas granulas ar raupju virsmu. Granulu morfoloģiju praktiski neietekmē pētītie izsmidzināšanas parametri, savukārt to izmēru ietekmē gan mālu frakcijas minerālais sastāvs, gan izsmidzināšanas žāvētavas parametri.

Pētījums tapis Valsts pētījumu programmas 2014–2017 6. programmas 4. projekta “Zemes dziļu resursu izpēte – jauni produkti un tehnoloģijas (Zeme)” 2. apakšprojekta ietvaros.

## LITERATŪRA

- Bertrand, G., Roy, P., Filiatre, C., Coddet, C. (2005). Spray-Dried Ceramic Powders: A Quantitative Correlation between Slurry Characteristics and Shapes of the Granules. *Chemical Engineering Science*, 60(1): 95–102.
- Dušenkova, I. (2014). Latvijas mālu sagatavošanas tehnoloģijas izstrāde un īpašību pētījumi izmantošanai kosmētiskajos produktos. Rīgas Tehniskā universitāte.
- Nandiyanto, A. B. D., Okuyama, K. (2011). Progress in Developing Spray-Drying Methods for the Production of Controlled Morphology Particles: From the Nanometer to Submicrometer Size Ranges. *Advanced Powder Technology*, 22(1): 1–19.
- Zhang, Le et al. (2015). Characterization of Spray Granulated Nd:YAG Particles for Transparent Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 639: 244–51. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815008890>.

# AR VIRSMAS AKTĪVĀM VIELĀM MODIFICĒTU MĀĻU STABILITĀTE

**Anna TRUBAČA-BOGINSKA, Ance LĪSMANE, Kristīne JUHŅĒVIČA**

Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte; e-pasts: *anna.trubaca-boginska@lu.lv*

Mālu minerālu virsmas modificēšana ar organiskām vielām ļauj iegūt jaunus materiālus ar jaunu pielietojumu. Modificētus mālus galvenokārt izmanto polimēru nanokompozītos, bet tiem ir plašs pielietojums arī dažādu organisko piesārņotāju sorbcijā, ūdens attīrīšanā, krāsu, laku un pat kosmētisko līdzekļu stabilizācijā (de Paiva et al., 2008). Mālu polimēru nanokompozītu sintēzē bieži tiek lietoti dažādi organiskie šķīdinātāji, katalizatori un citas vielas, kas var ietekmēt un pat veicināt organisko vielu izskalošanos no mālu minerāliem. Ja no modificētiem māliem tiek izskalotas organiskās vielas, tas var ietekmēt to efektīvu disperģēšanu polimēru matricā un pat pasliktināt polimēru nanokompozītu īpašības.

Modificēti māli stabilitātes pētījumiem tika iegūti no Lodes karjera māliem, un no tiem atdalīta subikronu illītu frakcija (Kostjukovs et al., 2015), kas tika mehanoķīmiski modificēta (Kostjukovs et al., 2014) ar heksadeciltrimetilamonija bromīdu un tetrafenilfosfonija bromīdu. Virsmas aktīvo vielu sorbcija un desorbcija novērtēta ar diferenciāli termisko analīzi un termogravimetriju (DTA/TG).

Modificētu mālu stabilitāte tika novērtēta, suspendējot tos ar dažādiem organiskajiem šķīdinātājiem, neorganisko sāļu šķīdumiem un butanola–neorganisko sāļu šķīdumu maisījumiem.

Suspendējot modificētus mālus izvēlētajos organiskajos šķīdinātājos, nenovēro virsmas aktīvo vielu izskalošanos no illītu māliem, kā arī organisko šķīdinātāju adsorbciju modificētajos mālos. Tāpat izvēlētie neorganisko sāļu šķīdumi neietekmē modificēto mālu stabilitāti. Savukārt paraugus suspendējot butanola–neorganisko sāļu šķīdumu maisījumos, novēro heksadeciltrimetilamonija katjonu aizvietošanos ar neorganisko sāļu katjoniem. Tetrafenilfosfonija katjonu aizvietošanās netika novērota.

## LITERATŪRA

- Kostjukovs, J., Karasa, J., Actiņš, A. (2014). Mechanochemical method for obtainig organoclays from smectites. EU patent. Nr. EP 2690067 A1.
- Kostjukovs, J., Trubača-Boginska, A., Actiņš, A. (2015). Method for separation of submicron particles of illite mineral from illite clay. EU patent. Nr. ER 2840063 B1.
- de Paiva, L. B., Morales, A. R., Valenzuela Diaz, F. R. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.

# DISTINGUISHING FEATURES AND IDENTIFICATION CRITERIA IN THE ILLITE-ALUMINOCELADONITE SERIES

**Bella B. ZVIAGINA, Victor A. DRITS**

Geological Institute RAS, Moscow; e-mail: [zbella2001@yahoo.com](mailto:zbella2001@yahoo.com)

Al-rich K-dioctahedral 1M and 1Md micas are abundant in sedimentary rocks and form a continuous compositional series from (Mg, Fe)-poor illite to aluminoceladonite through Mg-rich illite. The complexity and heterogeneity of chemical composition and structural features, as well as the lack of reliable diagnostic criteria, complicate the identification of these mica varieties. The objectives of the present study were to reveal the structural and crystal-chemical variability in the illite – aluminoceladonite series, and to define the composition ranges and identification criteria for the mica varieties in the series. A collection of illite and aluminoceladonite samples of various compositions was studied by X-ray diffraction and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. Analysis of the relationships between unit-cell parameters and cation composition showed that the series includes three groups, (Mg, Fe)-poor illites, Mg-rich illites, and aluminoceladonites, each characterized by a unique combination of unit-cell parameter variation ranges. The composition ranges and identification criteria are summarized below:

	(Mg,Fe)-poor illite	Mg-rich illite	aluminoceladonite
Si	<3.4	3.4–3.7	>3.7
Mg+Fe <sup>2+</sup>	<0.2	0.2–0.6	≥0.6
<sup>IV</sup> Al+ <sup>VI</sup> Al	>2.4	1.7–2.1	<1.7
$c\sin\beta$ , Å	9.98–10.02	9.94–9.96	9.90–9.92
$ \cos\beta/a $	~0.40 ( <i>tv</i> ); ~0.30 ( <i>cv</i> )	0.38–0.39	0.36–0.37
$b$ , Å	8.98–9.00	9.02–9.04	9.00–9.02

(where Si and Mg + Fe<sup>2+</sup> are the amounts of the respective cations per O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>).

The distinctive features of aluminoceladonite are reduced values of  $c\sin\beta$  and  $|\cos\beta/a|$  in combination with  $b$  parameters that are smaller than those for Mg-rich illites, and slightly greater than those of (Mg, Fe)-poor illites. The compositional boundary between illite and aluminoceladonite occurs at Si = ~3.7 and Mg + Fe<sup>2+</sup> = ~0.6 atoms per O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.

A new approach to the interpretation of the FTIR spectroscopy data involving new relationships between band positions and cation composition of (Mg, Fe)-poor illites, Mg-rich illites, and aluminoceladonites provides additional diagnostic features that include the band positions and profile in the regions of Si-O bending, Si-O stretching, and OH-stretching vibrations. A sharp maximum from the AlOHMg stretching vibration at ~3600 cm<sup>-1</sup>, the presence of a MgOHMg stretching vibration at 3583–3585 cm<sup>-1</sup>, as well as characteristic band positions in the Si-O bending (435–439, 468–472, and 509–520 cm<sup>-1</sup>) and stretching regions (985–1012 and 1090–1112 cm<sup>-1</sup>) are typical of aluminoceladonite.

## ATDZELŽOTU TRIASA MĀLU ORGANOFILIZĀCIJAS IESPĒJAS

**Ksenija IVANOVA, Jūlija KARASA**

Latvijas Universitāte; *ksenija2205@inbox.lv*

Māls ir plaši izplatīts nogulumiezis. To izmanto dažādās tautsaimniecības nozarēs, jo tas ir dabīgs, lēts un viegli pieejams materiāls.

Triasa Saltišķu karjera māli satur daudz balasta (piemaisījumu): kvarcu, karbonātus, organiskās vielas, dzelzs savienojumus. Piemaisījumi samazina mālu minerālu sorbcijas spējas, tādēļ to izmantošanas iespējas ir ierobežotas. Lai uzlabotu mālu sorbtīvās īpašības, tos ieteicams vispirms attīrīt no balasta. Šim nolūkam parasti izmanto frakcionēšanu, dialīzi, bagātināšanu u.c. metodes, tomēr viens no vienkāršākiem un plašāk lietotajiem paņēmieniem ir mālu apstrāde ar skābēm. Šādu mālu apstrādi bieži sauc arī par “mālu aktivēšanu” vai “mālu šķīdināšanu”. Mālu attīrīšanai parasti izmanto sālsskābes šķīdumus. Šis process ir viegli īstenojams, ātrs, un tam nav nepieciešamas speciālas iekārtas un aparatūra. Rezultātā iegūst pelēkas krāsas mālu paraugus ar uzlabotām sorbcijas īpašībām (palielinātu virsmas laukumu un poru izmēru), un sorbcijas kapacitāti nosaka pēc metilēnzilā metodes. Dzelzs daudzuma izmaiņas paraugos nosaka ar viļņu dispersijas rentgenspektrometriju (WDXRF).

Iegūto atdzelžoto materiālu veiksmīgi izmanto organomālu iegūšanai – mālu paraugi tiek apstrādāti ar dažādām organiskām vielām. Saltišķu atdzelžoto mālu organofilizācijai tika izvēlēti vairāki amonija organiskie sāļi: oktadeciltrimetilamonija hlorīds (ODTMA –  $C_{18}$ ), trioktadecilmetilamonija hlorīds (TODMA –  $3C_{18}$ ) u.c. Atdzelžotie mālu paraugi tika modificēti gan ar šķīdumu tehniku (katjonu apmaiņa ūdens šķīdumos), gan ar mehanokīmisko paņēmieni. Organomālu raksturošanai izmantota rentgendifraktometrija (XRD) un termiskā analīze (TG/DTA). Iegūtos atdzelžotos organofilos mālu materiālus potenciāli var izmantot kā katalizatorus organiskajā sintēzē, kā sorbentus dažādu organisku vielu (krāsvielu) savākšanai, kā arī par piedevām polimēros un krāsās (stabilizējošās pildvielas) u.c.



## LITERATŪRA

- Stinkule, A., Stinkulis, Ģ. (2013). Latvijas derīgie izrakteņi. LU Akadēmiskais apgāds. 168 lpp.
- Novakovic, T., Rožic, L., Petrovic, S., Rosic, A. (2008). Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments. *Chem. Eng. J.* 137, 436–442.
- Czimerova, A., Bujdak, J., Dohrmann, R. (2006). Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. *Appl. Clay Sci.*, 34, 2–13.
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, L. R. (2004). Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid Interface Sci.*, 277, 116–120.
- Kostjukovs, J., Actins, A., Karasa, J. (2014). Mechanochemical method for obtaining organoclays from smectites. Eiropas patenta pieteikums Nr. EP 2690067 A1. Publicēšanas datums: 29.01.2014.

# TERMISKĀ TRIECIENA IETEKME UZ KORDIERĪTA KOMPOZĪTKERAMIKAS MEHĀNISKO IZTURĪBU

Māris RUNDĀNS, Ingunda ŠPERBERGA

Rīgas Tehniskā universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte,  
Silikātu materiālu institūts; e-pasts: maris.rundans@rtu.lv

Kordierīts ir minerāls, kas ir labi zināms ar tā īpaši zemo lineāro termiskās izplešanās koeficientu (LTIK). Teorētiskā kordierīta monokristāla izplešanās koeficients  $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , taču reālo LTIK vērtību nosaka piemaisījumu, tas ir, citu fāžu piemaisījumu, klātesamība. Tā rezultātā kordierīta kristālisko fāzi saturošo materiālu summārā izplešanās ir novērtējama robežās no 1,5 līdz  $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [1].

Lielākoties kordierīta keramiskie materiāli tiek izmantoti kā filtru vai katalizatoru nesēju materiāls. Lielākais izaicinājums kordierīta keramisko materiālu izgatavošanā ir iegūt tīru materiālu. Šim nolūkam tiek izmantotas "tīras" izejvielas: oksīdi, hidroksīdi, kā arī kaolīns un/vai talka. Šādas kompozīcijas saņemina 1400 °C, tuvu tā deformācijas (kušanas) temperatūrai, bet līdz ar to pastāv risks iegūt defektīvu produktu. Lai samazinātu nepieciešamo sintēzes temperatūru, klasiskās kordierīta kompozīcijas tiek modificētas ar t.s. kušņiem ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  u.c.) [2].

Šajā darbā ir pētīta kordierīta kompozītkeramikas (veidotas no karbonātu saturošiem māliem un oksīdu stehiometriskiem maisījumiem) termiskā trieciena izturība cikliska termiskā šoka ietekmē. Pētījumos konstatēts, ka kordierīta keramikas termiskā trieciena izturība, kas raksturota ar elastības moduļa izmaiņu, pakāpeniski samazinās, un straujākās izmaiņas ir novērojamas pēc pirmā termiskā trieciena cikla. Atšķirībā no klasiskā kordierīta keramikas materiāla kordierīta kompozītmateriāls uzrāda "pašatjaunošanās" efektu, kas skaidrojams ar stiklveida fāzes pakāpenisku mikroplaisu aizpildīšanu, un tas noved pie materiāla struktūras nostiprināšanās. Šis efekts ir tieši atkarīgs no paraugu sastāva un ir ar lielāku inerci materiālam, kas raksturojams ar mazāku stiklveida fāzes saturu.

## LITERATŪRA

1. Rohan, P., Neufuss, K., Matejcek, J., Dubsky, J., Prchlik, L., Holzgartner, C. (2004). Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying. *Ceramics International*, 30(4), 597–603.
2. Taruta, S., Hayashi, T., Kitajima, K. (2004). Preparation of machinable cordierite/mica composite by low-temperature sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10), 3149–3154.

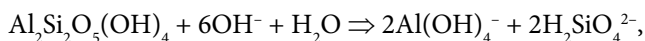
# IILLĪTU UN ILLĪTU MĀLU APSTRĀDES PAŅĒMIENU IETEKME UZ TO STRUKTŪRAS IZMAIŅĀM UN KERAMIKAS MATERIĀLU ĪPAŠĪBĀM

Gaida SEDMALE, Ingunda ŠPERBERGA, Mārtiņš RANDERS, Polina ŠPELA

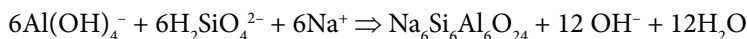
Rīgas Tehniskā universitāte, Materiālzinātnes un lietīšķās ķīmijas fakultāte

Illītus mēdzaprakstīt kā hidrovislasarvispārēju formulu  $[K_x Al_x (Si_{4-x} Al_x) O_{10} (OH)_2]$ , kur  $(0,75 < x < 0,9)$ . Strukturāli illīti pieskaitāmi pie slāņainiem silikātiem, kuru struktūras vienība sastāv no divām Si-O tetraedriskām kārtām, kas parasti saistītas ar oktaedriskām Al-O kārtām. Viens no vairākiem paņēmienu, lai iegūtu no šiem māliem keramikas materiālu ar palielinātu porozitāti, ir to apstrāde ar relatīvi augstas koncentrācijas sārmu, parasti NaOH vai KOH ūdens šķīdumiem. Lai gan šis paņēmiens parasti tiek lietots 1 : 1 kārtainiem alumosilikātiem – galvenokārt mālainam minerālam kaolinītam – vai tos saturošiem kaolīna māliem, lai iegūtu t.s. ģeopolimērus, pētījumu interešu lokā ir arī attiecības 2 : 1 mālainie minerāli un māli – illīti un illītu māli.

Kaolinīta “šķīšana” un Si and Al monomēru veidošanos sārmu apstrādes rezultātā var aprakstīt ar šādu vienādojumu:



savukārt laukšpatam līdzīgā savienojuma hidrosodalīta veidošanos var aprakstīt ar



Diemžēl 2 : 1 illītiem vai tos saturošiem māliem šādas reakcijas pilnībā nerealizējas. Ir zināms [1, 2], ka vairāk pētītam illītu analogam pirofillītam, ar struktūras vienību  $Al_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ , kurā oktaedriskā Al-O kārtā ir ieslēgta starp divām tetraedrālām Si-O kārtām, iegūt pilnīgi reaģējušu alumosilikātu (ģeopolimēru) neizdodas. Savukārt pirofillīta dehidrosilācija temperatūrā ~800 °C daļēji maina Al koordināciju, bet “dzīvotspējīgu” ģeopolimēru neveido. Saskaņā ar pētījumu rezultātiem  $AlO_6$  kārtā, kas ir ieslēgta starp augšējo un apakšējo  $SiO_4$  kārtu, ir aizsargāta no sārmu iedarbības un līdz ar to neveido šķīstošus alumīnātus. Ir arī parādīts, ka 2 : 1 kristālisko kārtu nav iespējams sagraut, vienlaikus iedarbojoties mehāniski un ķīmiski un pakļaujot illītus bumbu vai vibro-malšanas procesam. Arī šādi apstrādāti illīti neveido ģeopolimēru materiālu, kas cietētu 60 °C temperatūrā un kam būtu pietiekama mehāniskā izturība. Ir arī parādīts, ka tie nav pilnībā rentgenomorfi. Tomēr rentgenogrammās var saskatīt ceolīta fāzes piemaisījumus.

Pētījuma mērķis ir parādīt ķīmiskas, mehāniskas un termiskas iedarbības ietekmi uz mālu minerāla illīta, kā arī divu veidu illītu mālu, kas atšķiras ar karbonātu saturu (Lažas un Prometeja atradnes), struktūru un dažu īpašību izmaiņām apstrādes ietekmē.

Ir parādīts, ka vērā ņemamas illītu struktūras izmaiņas ir panākamas, lietojot termisku apstrādi ar vai bez sekojošas apstrādes ar sārmu. Termiskā apstrāde

~600 °C temperatūrā un ķīmiska apstrāde ar 6 M NaOH ir efektīvākais illītu struktūras sagraušanas veids. Termiskās apstrādes rezultātā var iegūt homogēnu illīta pulveri ar sfēriskas formas daļiņām, kas aktivizē keramikas saķepšanas procesu, pazeminot saķepšanas temperatūru par 100–150 °C. Savukārt, apstrādājot illītu vai illītu mazkarbonātu mālus ar 6 M NaOH, iegūtā produktā ~50–60 °C temperatūrā veidojas H<sub>2</sub>O saturoši nātrija alomosilikāta garenas formas kristāliski veidojumi – Na(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O un sacietējušais materiāls ir ar relatīvi vāju mehānisko izturību. Līdzīga iedarbība ir arī, ja apstrādē izmanto daudzkarbonātu mālus (CaO + MgO saturs 10–12 %), bet šajā gadījumā materiālā ~100–120 °C temperatūrā veidojas hidratizēts Ca alomosilikāts, kas nodrošina sacietējušam materiālam augstu spiedes izturību – ap 50 MPa.

#### LITERATŪRA

- Buhwald, A., Hohmann, M., Posern, M., et al. (2009). The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied Clay Science*, 46, 300–304. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.026>
- Mac Kenzie, K. J. D., Meinhold, R., Brown, H., et al. (1985). Thermal reactions of pyrophyllite studied by high-resolutions solid-state <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 266–272. Available: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15320.x>

# AR KOMBINĒTO METODI IEGŪTU MĀLU KERAMIKAS PORAINU GRANULU SORBCIJAS PĒTĪJUMI

**Andrejs ŠIŠKINS, Austris ĻAKSA, Zane TIMERMANE, Viktorija ŠIDLOVSKA,  
Viktors MIRONOVS, Jurijs OZOLIŅŠ**

Rīgas Tehniskā universitāte; e-pasts: *powder.al.b@gmail.com*

Latvijas mālu izmantošana dobo keramisko granulu izgatavošanā varētu pavērt iespējas dažādu multifunkcionālu sorbentu, ūdens uzturēšanas aģentu, vieglo būvmateriālu, šūnainas keramikas ražošanai. Veiktajā pētījumā tika aprakstīti un salīdzināti divi mālu granulu veidi un izgatavošanas paņēmieni – ar izdegošo šablonu un ar tiešās uzpušošanas metodēm. Aprakstīti granulu veidošanas tehnoloģiskie parametri (granulatora cilindra rotācijas ātrums, disperģētāja rotācijas ātrums, žāvēšanas kinētika). Izpētītas un salīdzinātas dažu šķidrumu sorbcijas kapacitāte (ūdens, naftas produkti). Astoņiem dažādiem paraugiem, kas apdedzināti 1050 °C, tika noteikta heksāna, toluola, benzīna, dīzeļdegvielas, sintētiskās motorēļļas, ūdens un 3,5% NaCl ūdens šķīduma sorbcijas kapacitāte (g/g), izmantojot gravimetrisko metodi.

Ar uzpušošanas paņēmieni izgatavoto paraugu adsorbcijas kapacitāte trīs paraugu gadījumā ir labāka nekā dobo sfēru adsorbcijas kapacitāte. Vislielākā adsorbcijas kapacitāte visu šķīdumu gadījumā ir paraugam #6. Visaugstākā adsorbcijas kapacitāte ( $0,61 \pm 0,03$  g/g) tiek sasniegta, izmantojot destilētu ūdeni. Vismazāko adsorbcijas kapacitāti šis paraugs uzrāda, izmantojot heksānu –  $0,350 \pm 0,003$  g/g. Heksāna adsorbcijas kapacitāte visos paraugos ir robežās no  $0,15 \pm 0,04$  līdz jau iepriekš minētajiem  $0,350 \pm 0,003$  g/g. Paraugi #4, kurš uzrāda viszemāko heksāna adsorbcijas kapacitāti, arī citus šķīdumus adsorbē vissliktāk. Šī parauga adsorbcijas kapacitāte ir robežās no  $0,15 \pm 0,04$  g/g heksānam līdz  $0,27 \pm 0,06$  g/g, kas ir destilēta ūdens adsorbcijas kapacitāte. Dobo sfēru adsorbcijas kapacitāte ir nedaudz labāka nekā iepriekš minētajam paraugam. Tā ir robežās no  $0,1900 \pm 0,0005$  g/g heksānam līdz  $0,280 \pm 0,002$  g/g sāls ūdens šķīdumam. Labākus rezultātus uzrāda paraugi #5 un #7, kuru adsorbcijas spēja ir līdzīga, respektīvi, abi šie paraugi vislabāk adsorbē destilēto ūdeni, kura adsorbcijas kapacitāte paraugam #5 ir  $0,43 \pm 0,03$  g/g un #7 tā ir  $0,430 \pm 0,005$ . Sāls ūdens šķīduma adsorbcijas kapacitāte šajos paraugos ir  $0,34 \pm 0,01$  g/g paraugā #5 un  $0,33 \pm 0,04$  g/g paraugā #7. Heksānu arī šie paraugi adsorbē vissliktāk – #5 paraugā  $0,28 \pm 0,08$  g/g un #7 paraugā  $0,280 \pm 0,006$  g/g. Arī motoreļļas adsorbcijas spēja šajos paraugos ir līdzīga – #5  $0,35 \pm 0,02$  g/g un #7  $0,36 \pm 0,01$  g/g. Benzīna adsorbcijas kapacitāte šajos paraugos ir  $0,34 \pm 0,02$  g/g paraugā #5 un  $0,31 \pm 0,03$  g/g paraugā #7. Izmantojot toluolu, ir noteiktas šādas adsorbcijas spējas –  $0,34 \pm 0,02$  g/g paraugā #5 un  $0,29 \pm 0,10$  g/g paraugā #7. Dīzeļdegvielas adsorbcijas spēja #5 paraugā – ir  $0,33 \pm 0,01$  g/g un #7 paraugā –  $0,400 \pm 0,004$  g/g.

Pētījums tapis Valsts pētījumu programmas 2014–2017 6. programmas 4. projekta “Zemes dziļu resursu izpēte – jauni produkti un tehnoloģijas (Zeme)” 2. apakšprojekta ietvaros.

# MĀLU DOBO KERAMISKO SFĒRU SORBCIJAS ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI

**Andrejs ŠIŠKINS, Austris LAKSA, Zane TIMERMANE,  
Viktorija ŠIDLOVSKA, Jurijs OZOLIŅŠ**

Rīgas Tehniska Universitāte; e-pasts: *powder.al.b@gmail.com*

Šobrīd ir aktuāls jautājums par jaunu Latvijā atrodamo mālu pielietojumu meklēšanu. Latvijā ir pieejami plaša tipa māli, tomēr ne visus var izmantot viegla, poraina keramiska sorbenta veidošanai. Latvijas mālu izmantošana dobo keramisko granulu izgatavošanā varētu pavērt iespējas dažādu multifunkcionālu sorbentu, ūdens uzturēšanas aģentu, vieglo būvmateriālu, šūnainas keramikas ražošanai.

Veiktajā pētījumā ir aprakstītas dažādu šķīdumu sorbcijas īpašības Latvijas mālu (Liepas atradne) keramikas dobās sfērās, kas iegūtas, izmantojot izdegošo šablonu metodi ar pašižveidotas laboratorijas mēroga iekārtas palīdzību. Tika aprakstītas mālu keramikas dobo sfēru ūdens uzturēšanas īpašības, lai izvērtētu perspektīvu šos materiālus izmantot ūdens uzturēšanā, un naftas produktu sorbcijas kapacitāte, lai noteiktu to piemērotību naftas produktu savākšanai.

Māla granulu adsorbcijas kapacitātes mērīšanai tika izmatoti 7 šķīdumi – destilēts ūdens, toluols, heksāns, benzīns, dīzeļdegviela, motoreļļa un sāļu ūdens šķīdums. Adsorbcijas kapacitāte tika noteikta māla granulām, kuras apdedzinātas temperatūrā 950, 1000, 1050 un 1100 °C. Paraugi tika dalīti pēc temperatūras, kā arī pēc formas – veselās granulas un sadrupušās granulas. Adsorbcijas mērīšanā tika izmantota dinamiskā adsorbcijas noteikšanas metode, kurā granulu masa tika noteikta, kad granulas noteiktu laika intervālu bija turētas kādā no iepriekš minētajām vielām. Laika intervāli bija 30 sekundes, 1, 2, 5 un 10 minūtes.

Granulu, kas apdedzinātas 1000 °C, adsorbcijas spēja ir vislielākā: 3,5% NaCl ūdens šķīduma adsorbcija ir  $0,38 \pm 0,006$  g/g, motoreļļas adsorbcijas spēja ir  $0,37 \pm 0,01$  g/g, savukārt dīzeļdegvielas un benzīna adsorbcijas spējas ir attiecīgi  $0,30 \pm 0,002$  un  $0,29 \pm 0,007$  g/g. Tāpat, vismazākā adsorbcijas kapacitāte ir organiskajiem šķīdinātājiem – toluolam un heksānam, kas ir  $0,24 \pm 0,006$  g/g. Vismazākā adsorbcijas spēja ir granulām, kuras apdedzinātas temperatūrā 1100 °C. Šo granulu adsorbcijas spēja nepārsniedz  $0,2 \pm 0,0007$  g/g, kas ir toluola adsorbcijas spēja. Vismazākā adsorbcijas spēja ir  $0,08 \pm 0,0008$  g/g heksānam. Granulu, kuras apdedzinātas 950 °C temperatūrā, adsorbcijas spēja ir robežās no 0,2 līdz 0,27 g/g, tomēr toluola adsorbcijas kapacitāte ir  $0,14 \pm 0,01$  g/g. No rezultātiem secināts, ka optimālā mālu granulu apdedzināšanas temperatūra ir 1000 °C.

Pētījums tapis Valsts pētījumu programmas 2014–2017 6. programmas 4. projekta “Zemes dziļū resursu izpēte – jauni produkti un tehnoloģijas (Zeme)” 2. apakšprojekta ietvaros.

# STRUKTURĒTA PORAINA KORDIERĪTA KERAMIKA

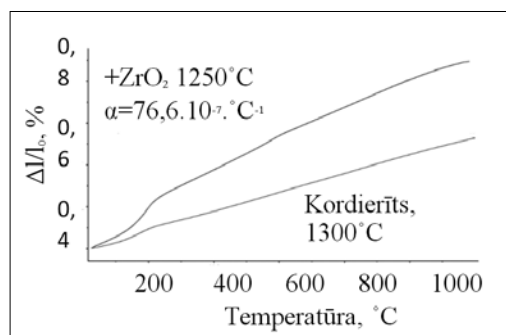
Ruta ŠVINKA, Visvaldis ŠVINKA, Jūlija BOROVKA,  
Ieva ZAKĒ-TIĻUGA, Lauma LINDIŅA

Rīgas Tehniskā universitāte; *svinka@ktf.rtu.lv*

Keramikas tehnoloģijā kordierīta keramika un tās pielietojums ir plaši zināmi. Biežāk tā ir blīva korunda keramika vai kordierīta–mullīta keramika, kam piemīt temperatūras izturība 1300–1350 °C, turklāt arī šāda keramika iztur straujas temperatūras maiņas (Haase, 1996). Mazāk informācijas ir par augsti porainu kordierīta keramiku, kura būt papildus lietojama kā siltumu izolējošs un gāzes un šķidrums caurlaidošs materiāls. Šāda augsti poraina keramikas materiāla (ar porainību 70–75 %) trūkums varētu būt ierobežota mehāniskā izturība.

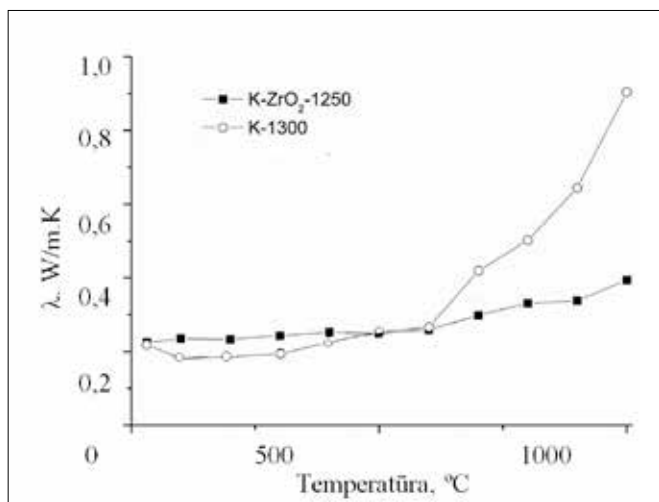
Darba mērķis ir iegūt augsti porainu kordierīta keramiku, šim nolūkam izmantojot poru veidošanās reakciju, kurā izejvielas suspendētā stāvoklī ķīmiski reaģē ar sīkdispersu metālisku alumīnija pulveri.

Analizēta piedevu ( $ZrO_2$ , amorfs  $SiO_2$ ) ietekme uz kristālisko fāžu veidošanos apdedzināšanas procesā 1250–1400 °C temperatūrā (Fernandes, 2014; Winterstein, 2003). Iegūtajiem materiāliem šķietamais blīvums ir robežās 0,70–0,85 g/cm<sup>3</sup>. Materiālu spiedes stiprību palielina  $ZrO_2$  piedeva izejvielu maisījumā. Termiskās izplešanās līkņu (1. attēls) analīze liecina par materiāla ekspluatācijas temperatūras paaugstināšanos.



1. att. Kordierīta un kordierīta ar  $ZrO_2$  piedevu termiskās izplešanās līknes.

Termiskās izplešanās izmaiņas liecina, ka kordierīta veidošanās turpinās līdz 1400 °C temperatūrai.



2. att. Kordierīta un kordierīta ar ZrO<sub>2</sub> piedevu siltuma vadāmība no istabas temperatūras temperatūras līdz 1100 °C.

ZrO<sub>2</sub> piedeva līdz 800 °C temperatūrai augsti porainās keramikas siltuma vadītspēju ietekmē nedaudz (2. att.), un siltuma vadāmības koeficients saglabājas 0,3 W/mK. Augstākās temperatūrās cirkoniju saturošās keramikas siltuma vadāmība palielinās nedaudz salīdzinājumā ar kordierīta keramiku bez piedevām.

#### LITERATŪRA

- Fernandes, L., Arruda, C. C. et al. (2014). Synthetisches amorphes SiO<sub>2</sub> für die keramische Industrie. *Keram. Zeitschr.* 5–6, 301–306.
- Haase, W., Cools, I. (1996). Hochwertige Cordierit-Brennhilfsmittel für die Keramik. *Ziegel Zeitschr.* 1(5), 49–5.
- Winterstein, G., Mürbe, I., Tupaika, F. (2003). Cordierit in natürlichen Mineralien und in Cordieritwerkstoffen. *Keram. Zeitschr.* 55, 160–165.

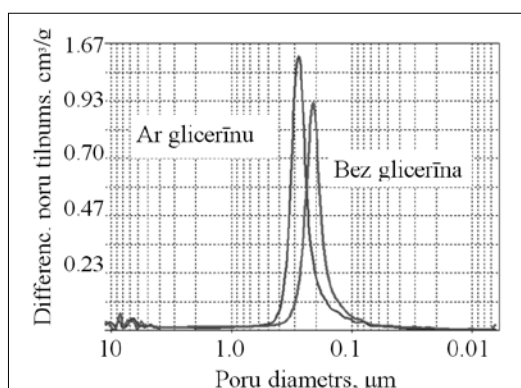


# PORAINAS MĀLU KERAMIKAS MODIFICĒŠANAS IESPĒJAS

Ruta ŠVINKA, Inga PUDŽE

Rīgas Tehniskā universitāte; e-pasts svinka@ktf.rtu.lv

Darbā keramikas granulu iegūšanai ar plastikas veidošanas palīdzību izmantoti izteikti plastiskie kvartāra Prometeja atradnes māli. Porainības palielināšanai māliem pievienoti 3% zāģu skaidi ( $\varnothing \leq 2$  mm). Porainības palielināšanai paralēli sagatavota otra paraugu sērija, kur pievienoti 2% glicerīna, kas ir rapšu eļļas rafinēšanas blakus produkts. Tādā veidā ir izdevies nevis ievērojami palielināt vaļējo porainību, bet gan izmainīt poru izmēru sadalījumu, sevišķi augstākās paraugu apdedzināšanas temperatūrās (1. att.).



1. att. Poru izmēri un tilpums 900 °C temperatūrā apdedzinātām Prometeja mālu granulām bez glicerīna piedevas un ar to.

Būtiska atšķirība parādās attiecībā uz apdedzināto paraugu pulveru virsmas īpašībām. Granulām, kas iegūtas no māliem ar glicerīna piedevu, piemīt zeta potenciāls ap  $-24$ , atšķirībā no granulām, kuru izgatavošanai māliem bija pievienotas tikai skaidas. Rezultātā izmainījās arī granulu sorbcijas spēja un sorbcijas ātrums – granulas ar glicerīna piedevu šķīdumā esošo jodu adsorbēja 3 reizes īsākā laikā nekā granulas bez glicerīna piedevas.

Prometeja mālu granulu sorbcijas spējas uzlabošanai un iespējamai fotokatalītiskai aktivitātei granulu virsma tika pārklāta ar nanodispersu ZnO vai tika piesūcināta ar cinka acetāta šķīdumu (Akyol, 2010), kas, apdedzinot 600 °C temperatūrā, veido uz parauga ZnO nanodaļiņas. Paraugu fotokatalītiskās aktivitātes noteikšanai tika izmantots metiloranža šķīdums, un apstārošana veikta redzamās gaismas diapazonā ( $\lambda = 460$  nm). Ar glicerīna piedevu un 1100 °C temperatūrā apdedzinātās un pēc tam ar cinka acetātu piesūcinātās granulas apstārojot ar 460 nm viļņu garuma gaismu, 4 stundu laikā tika sadalīts viss šķīdumā esošais metiloranžs. Savukārt ar nanodispersu ZnO pārklāto granulu fotokatalītiskā aktivitāte bija zemāka. Tajā pašā laikā ar ZnO nepārklātās granulas metiloranžu nesadalīja.

## LITERATŪRA

Akyol, A., Bayramoglu, M. (2009). Preparation and characterization of supported ZnO photocatalyst by zincate method. *Journal of Hazardous materials*, 175, 484–491.

# AUGU AUGŠANU VEICINOŠU BAKTĒRIJU IMOBILIZĀCIJA UZ KERAMIKAS GRANULĀM

Signe ŽVAGIŅA, Anita BĒRZIŅA, Vizma NIKOLAJEVA, Zaiga PETRIŅA, Anita LIELPĒTERE

Latvijas Universitāte; e-pasts: vizma.nikolajeva@lu.lv

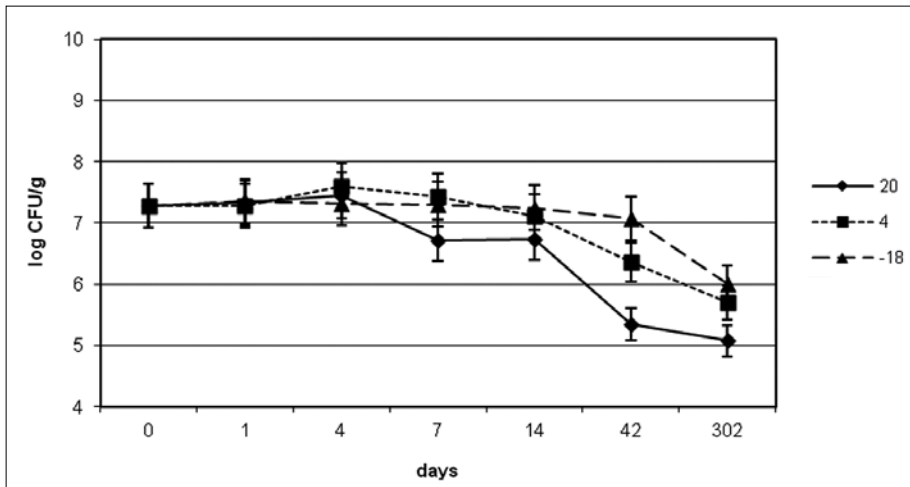
Augu augšanas veicinošas baktērijas jeb augu biostimulatori ir mikroorganismi, kuri, nogādāti tieši uz augiem vai rizosfērā, stimulē dabiskos procesus, uzlabojot barības vielu uzņemšanu, ražas kvalitāti un augu toleranci pret abiotisko stresu ([www.biostimulants.eu](http://www.biostimulants.eu)). Biostimulatoru aktīvie aģenti ir, piemēram, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* un *Streptomyces* ģinšu sugas (pārskatam: Ahemad, Kibret, 2014). Mūsu pētījumu objekti bija *Streptomyces griseoviridis*, *Azotobacter* sp. un *Rhizobium leguminosarum* biovar *viciae*. *Streptomyces* producē fitohormonus (Harikrishnan et al., 2014), sideroforus dzelzs jonu saistīšanai un dažādus enzīmus, un tie spēj hidrolizēt celulozi, hitīnu un ksilānu (Sousa et al. 2008). *Azotobacter* sugas ir augsnē brīvi dzīvojošas molekulāro slāpekli saistošas baktērijas, kas arī producē fitohormonus (Ponmurugan et al., 2012) un sideroforus (Verma et al., 2001). *Rhizobium leguminosarum* biovar *viciae* spēj veidot gumiņus uz zirņu, pupu, lēcu un viķu saknēm un saistīt atmosfēras slāpekli simbiozē ar minētajiem tauriņziežiem.

Komerčiālos mikrobioloģiskos biostimulatoru preparātus var iegādāties sausā, šķidrā vai liofilizētā formā. Parasti izmanto sausos līdzekļus uz kūdras bāzes. Darbā tika pētīta baktēriju imobilizēšana uz kūdras un uz māla granulām, kā arī tika veikta imobilizēto baktēriju dzīvotspējas pārbaude 10 mēnešu laikā trīs dažādās temperatūrās: 20 °C, 4 °C un –18 °C temperatūrā. Salīdzinājumam tika pētīta arī baktēriju dzīvotspēja sterila ūdens suspensijā bez substrāta. Imobilizāciju veica 2,5 stundu laikā 20 °C temperatūrā.

Imobilizācija notika gan pie kūdras, gan pie māla granulām, tomēr vairāk baktēriju piesaistījās pie kūdras. Nesējmateriāls ietekmēja imobilizācijas sekmes, un uzglabāšanas temperatūra ietekmēja baktēriju dzīvotspēju. Vislabākie rezultāti tika iegūti, uzglabājot baktērijas suspensijā vai imobilizējot uz kūdras. Baktēriju dzīvotspēja vislabāk saglabājās 4 °C temperatūrā, ja kā imobilizācijas materiāls tika izmantota kūdra. Ja imobilizācijai tika izmantotas māla granulas, baktēriju dzīvotspēja vislabāk saglabājās –18 °C (1. attēls).

## Pateicības

Pētījumi veikti Valsts pētījumu programmas “Meža un zemes dziļu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (ResProd)” apakšprojekta “Māla materiālu inovatīvs pielietojums mikroorganismu biotehnoloģijās” ietvaros. Pateicamies RTU Silikātu materiālu institūta zinātniekiem *Dr. habil. sc. ing.* V. Švinkam un *Dr. sc. ing.* R. Švinkai par keramikas granulas sagatavošanu un raksturošanu.



1. att. Uz keramikas granulām imobilizēto *Streptomyces griseoviridis* dzīvotspēja glabāšanas laikā –18 °C, 4 °C un 20 °C temperatūrā.

## LITERATŪRA

- Ahemad, M., Kibret, M. (2014). Mechanisms and applications of plant growth promoting rhizobacteria: current perspective. *Journal of King Saud University – Science*, 26(1), 1–20.
- Harikrishnan, H., Shanmugaiah, V., Balasubramanian, N. (2014). Optimization for production of Indole acetic acid (IAA) by plant growth promoting *Streptomyces* sp. VSMGT1014 isolated from rice rhizosphere. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 3(8), 158–171.
- Ponmurugan, K., Sankaranarayanan, A., Al-Dhabi, N. A. (2012). Biological activities of plant growth promoting *Azotobacter* sp. isolated from vegetable crops rhizosphere soils. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 6(4), 1689–1698.
- Sousa, C. S., Soares, A. C. F., Garrido, M. S. (2008). Characterization of streptomycetes with potential to promote plant growth and biocontrol. *Scientia Agricola*, 65(1), 50–55.
- Verma, A., Kukreja, K., Pathak, D. V., Suneja, S., Narula, N. (2001). *In vitro* production of plant growth regulators (PGRs) by *Azotobacter chroococcum*. *Indian Journal of Microbiology*, 41(4), 305–307.

## DEKORATĪVIE ELEMENTI VĒLĀ BRONZAS LAIKMETA KERAMIKĀ LATVIJAS TERITORIJĀ

Vanda VISOCKA

Latvijas Universitāte; e-pasts: [vanda.visocka@lnvm.lv](mailto:vanda.visocka@lnvm.lv)

Dekoratīvie elementi vēlajā bronzas laikmetā sastopamajā keramikā Latvijas teritorijā ir visai reta parādība. Trauku fragmenti ar dekoru sastāda procentuāli niecīgu daļu, lielākoties tie nepārsniedz 1% barjeru, kā izņēmumi šajā kontekstā jāmin Brikuļu (1,42%) un Mūkukalna pilskalni (1,05%). Vēlajā bronzas laikmetā sastopamie dekoratīvie elementi iedalāmi vairākās grupās – 1) *auklas nospiedumi*, 2) *bedrītes*, 3) *svītru iegriezumi*, 4) *nagiespiedumi*, 5) *ovāli izcilnīši* un 6) *valnīši* (Vasks, 1991).

Auklas nospiedumi veidoti ar tievam, apaļam kociņam vai nažveida šķilai aptītu auklu, un šāds nospiedums pārsvarā izkārtots slīpu vai horizontālu līniju grupās (Vasks, 1994). Ir pieņemts, ka šis dekoratīvais elements sakņojas auklas keramikas tradīcijās, kas raksturīgas neolīta laika posmam (Cimermane, 1976). Šis ornaments reizēm tiek papildināts ar bedrītēm (Vasks, 1994). Keramikā ar auklas nospiedumu lielā skaitā atrasta Brikuļu, Ķivutkalna un Mūkukalna pilskalnus.

Bedrītes ir veidotas, iespiežot kociņu vienā, retāk divās vai trīs paralēlās rindās gar poda malu (Vasks, 1994). Lai gan visizplatītākās ir apaļas formas bedrītes, ir sastopamas arī garenas, rombiskas, kā arī taisnstūra un kvadrāta formas bedrītes. Keramikā ar bedrītēm atrasta Brikuļu, Ķivutkalna, Kļauģukalna, Krievukalna un Mūkukalna pilskalnus.

Svītru iegriezumi ir viens no visretāk sastopamajiem dekoratīvajiem elementiem. Svītras parasti orientētas vertikāli vai ieslīpi, un arī šis ornaments klāj trauka malu vienā, retāk divās vai trīs rindās (Vasks, 1991). Tāpat šis ornaments reizēm tiek papildināts ar bedrītēm, pārsvarā veidojot kompozīciju ar trīs vai divām horizontālām svītrām un vienu bedrīti gar trauka augšmalu. Fragmenti ar šādu dekoru atrasti Brikuļu, Kļauģukalna un Ķivutkalna pilskalnus.

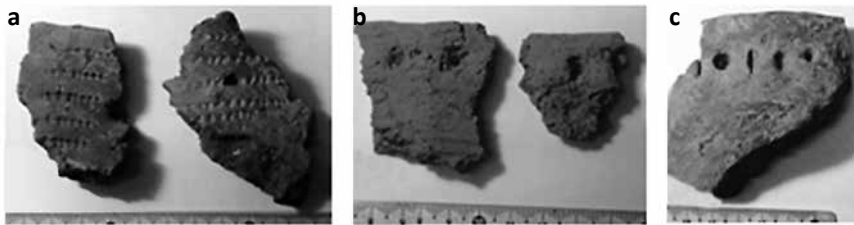
Nagiespiedumi pēc rakstura ir dažādi – iespiesti ar vienu vai diviem pirkstiem, kā arī ar nagu viegli iebakstīti pusemēnēs vai svītriņas formā (Cimermane, 1976). Vēlā bronzas laikmeta keramikā visbiežāk sastopamais veids ir iespiests ar vienu

vai diviem pirkstiem. Nagiespiedumi veidoti gan trauka augšmalā, gan uz pēdas, gan arī uz pašas poda malas. Nagiespiedumi šajā laika posmā sastopami pārsvarā Rietumlatvijas pieminekļos – Krievukalna un Paplakas pilskalnos.

Ovāli izcilnīši ir vai nu veidoti kopā ar trauku, vai arī pielipināti klāt vēlāk. Šāds dekoratīvais elements Latvijas bronzas laikmeta keramikā ir ļoti rets, jo nelielā skaitā atrasts vien divos pilskalnos – Ķivutkalnā un Krievukalnā. Citviet Eiropā bronzas laikmetā šis dekors ir ļoti iecīnīts un izplatīts plašā areālā. Izcilnīši sastopami Ibērijas pussalā – El Argarā, Baleāru salās – Maljorkā un Menorkā, Dienvidrumānijā – Ezerovā, Čehijā, tāpat arī Dānijā – Borum Eshojā (*Borum Eshøj*), kā arī Polijas dienvidos (Lužicas kultūrā) (Fokkens, Harding, 2013; Rydh, 1926; Gorski, 2009).

Valnītis ir viens no vienkāršākajiem dekoratīvajiem elementiem. Tas veidots, appliekot māla veidmasu ap trauka malu. Šāda veida dekori atrasti Ķivutkalna, Krievukalna, Tērvetes, Vīna kalna u.c. pilskalnos.

Kopumā jāsecina, ka dekoratīvo elementu veidi vēlajā bronzas laikmetā Latvijas teritorijā ir visai dažādi. Ornaments nosedz tikai malu vai augšmalu, retāk pēdu. Dekori ļoti reti veido kādu ģeometrisku formu, visbiežāk tie ir vienā, retāk divās vai trīs rindās klāti.



1. att. a – auklas iespiedums, b – bedrītes, c – svītru iegriezumi ar bedrīti  
(foto © V. Visocka. No LNVM Ķivutkalna keramikas kolekcijas).



2. att. d – nagiespiedumi, e – ovāli izcilnīši, f – valnītis  
(foto © V. Visocka. No LNVM Krievukalna keramikas kolekcijas).

## LITERATŪRA

- Cimermāne, I. (1976). Māla trauku ornamenta veidi Latvijā m.ē. I gadu tūkstoši. *ZASM par arheologu un etnogrāfu 1975. gada pētījumu rezultātiem*. Rīga: Zinātne, 34., 35., 37. lpp.
- Gorski, J. (2009). "Taronobrzieski" wariant trzcinniecko – Lużyckiej zimiāny kulturowej, zagadnienia problemowe. *Tarnobrzezska kultura Luzycka – zrodla i interpretacje*. Rzeszow, s. 47.
- Fokkens, H., Harding, A. (ed.) (2013). *The Oxford handbook of the European Bronze age*. Oxford University press, p. 599, 626, 800, 882.
- Rydh, H. (1926). *Natur och kultur kvinnan i nordens forntid*. Tryckeri aktiebolaget thule, Stockholm, s. 37.
- Vask, A. (1994). *Brikuļu nocietinātā apmetne: Lubāna zemiene vēlajā bronzas un dzelzs laikmetā (1000. g. pr. Kr. – 1000. g. pēc Kr.)*. Rīga: Preses nams, 50.–52. lpp.
- Васк, А. (1991). Керамика эпохи поздней бронзы и раннего железа Латвии. Рига: Зинатне, с. 50, 59.

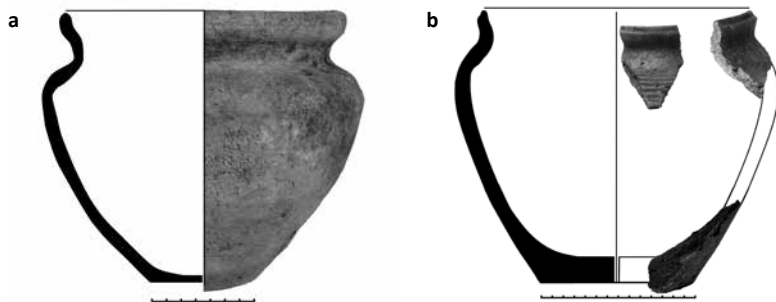
# AGRĀS RIPAS KERAMIKAS IZGATAVOŠANAS SĀKUMS LATVIJAS TERITORIJĀ (11.–13. GS.)

Alise ŠULTE

Latvijas Nacionālais vēstures muzejs, Lāčplēša iela 106/108, Rīga, LV-1003;  
e-pasts: [alise.sulte@gmail.com](mailto:alise.sulte@gmail.com)

Agrās ripas keramika ir pirmais māla trauku tips, ko Latvijas teritorijā veido uz lēni rotējošas podnieku ripas (Cimermāne, 1962). Pētījumā analizēta agrās ripas keramikas formu diferenciācija un citu ar to saistīto faktoru atšķirības pirmajos trīs gadsimtos (11.–13. gs.), kad šādus traukus lieto Latvijas teritorijā. Pētījuma rezultātā iegūti jauni dati par dominējošām formām un keramikas tipa īpatnībām dažādos reģionos.

Trauku formu diferenciācija un citu pazīmju atšķirības norāda uz dažādiem ietekmes vai izcelsmes virzieniem Latvijas austrumu un rietumu daļas agrās ripas keramikai. Redzamās ietekmes virzienu atšķirības ļauj spriest par apskatītajās senvietās dominējošajiem kontaktu tīkliem. Daugavas reģionā atrastai agrās ripas keramikai ir ievērojama formu variācija un augsta kvalitāte (1. att.). Trauku formas uzrāda keramikas ienākšanas virzienu no ziemeļiem un austrumiem: Igaunija, Novgoroda, Pleskava. Savukārt Latvijas rietumu daļā veidotā agrās ripas keramika daļēji saglabā iepriekšējo trauku veidošanas tradīciju elementus. Redzamas paralēles ar Lietuvas keramiku, kas veidota uz lēni rotējošas podnieka ripas (1. att.).



1. att. Agrās ripas keramikas pods no Daugavas baseina (a – foto A. Šulte, no Latvijas Nacionālā vēstures muzeja krājuma, Salaspils pag. Laukskolas senkapu 576. apbedījums, LNVN) un no Latvijas rietumu daļas (b – foto A. Šulte, no LNVN krājuma, Talsu senpilsēta, A 12940: 28).

Pašlaik pieejamā materiāla apjoms neļauj nepārprotami saistīt agrās ripas keramikas atšķirības ar konkrētām kultūrām. Taču keramikas analīze uzrāda ievērojamu, kvalitatīvu un kvantitatīvu atšķirību starp abu reģionu agrās ripas keramiku.

## LITERATŪRA

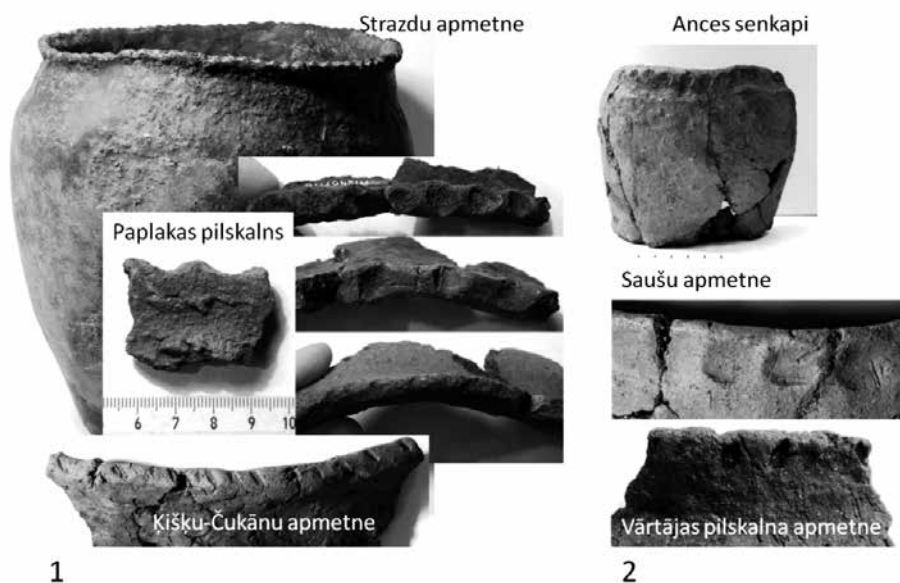
Cimermāne, I. (1962). Zīmes uz XI–XIII gs. māla traukiem Latvijas PSR teritorijā. Krāj.: L. Vankina (red.). Latvijas PSR vēstures muzeja raksti: Arheoloģija. Rīga, 95.–105. lpp.

# ROTĀJOŠI IESPIEDUMI UZ TRAUKU MALĀM KURŠU KERAMIKĀ – IZPLATĪBAS UN HRONOĻĪJAS JAUTĀJUMI

Baiba DUMPE

Latvijas Nacionālais vēstures muzejs, Lāčplēša iela 106/108, Rīga, LV-1003;  
e-pasts: *baiba.dumpe@Invm.lv*

Viena no kuršu keramikas savdabīgākām iezīmēm ir rotājoši iespaidumi trauku augšdaļā. Tie veidoti ar pirkstu galiem vai dažāda veida rotāšanas rīkiem. Kuršu keramika līdz šim pētīta tikai apbedīšanas rituālu kontekstā (Ozere, 1986; Šulte, 2015 – sagatavots iespiešanai), tādēļ priekšstati par saimniecībā izmantoto keramiku ir visai nenoteikti. Tie balstīti uz fragmentāriem pieminējumiem publikācijās, kas saistītas ar dažāda perioda senvietu arheoloģisko izpēti. Šī pētījuma mērķis – precizēt kuršu keramikas rotājuma pazīmes, izplatības areālu un lietošanas laiku.

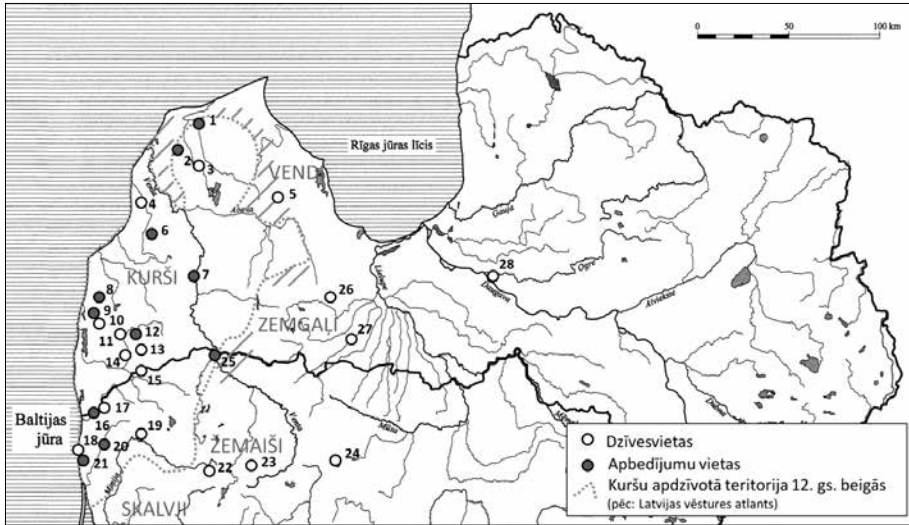


1. att. Rotājošo iespaidumu veidi: trauki ar pirkstu galu iespaidumiem un tos aizstājošiem iespaidumiem 1 – trauku augšmalā; 2 – trauku augšmalas ārpusē. (Strazdu apmetne A 12467; Paplakas pilskalns A 12438; Ķišķu-Čukānu apmetne LM 41509; Ances senkapi VVM 27874/ 11; Saušu apmetne A 12347; Vārtājas pilskalna apmetne LM 16294.)

Izpētot keramiku Latvijas un Lietuvas rietumu daļas dzīves vietās un apbedījumu vietās, kas tikušas izmantotas laikā no 3. gadsimta pr. Kr. līdz 14. gadsimtam, var secināt: 1) ar kuršu materiālo kultūru saistītajā teritorijā vērojama keramikas izgatavošanas tradīciju noturība visā apskatāmajā laika posmā; 2) iespaidumi



trauku augšmalās var kalpot par pazīmi Lielupes un Daugavas baseina iedzīvotāju sakariem ar piejūras reģionu; 3) jaunas iezīmes kuršu keramikas rotāšanas veidā parādījās viduslaiku periodā, turklāt tikai Livonijas teritorijā.



2. att. Rakstā minētās senvietas ar rotājošiem iespaidumiem trauku augšmalā:

- 1 – Ances senkapi; 2 – Lazdu senkapi; 3 – Puzes pilskalns; 4 – Sises ceļa apmetne;  
 5 – Mežītes pilskalns; 6 – Kalniņu senkapi; 7 – Kapenieku senkapi; 8 – Ošenieku senkapi;  
 9 – Strautiņu senkapi; 10 – Grobiņas pilskalns un apmetne; 11 – Vārtājas pilskalns;  
 12 – Bunkas senkapi; 13 – Paplakas pilskalns; 14 – Strazdu apmetne; 15 – Saušu un Raču  
 apmetnes; 16 – Ģeistautu senkapi; 17 – Ķišķu-Čukānu apmetne; 18 – Birutes kalns-  
 Palangas pilskalns un senkapi; 19 – Imbares pilskalns; 20 – Kurmaiču senkapi;  
 21 – Girkaļu senkapi; 22 – Paplinijas pilskalns; 23 – Šatrijas pilskalns; 24 – Lieporu  
 apmetne; 25 – Griežes senkapi; 26 – Ošu apmetne; 27 – Tērvetes pilskalns un apmetne;  
 28 – Ķentes pilskalns un apmetne.

## LITERATŪRA

Ozere, 1986 = Озере, И., 1986. Миниатюрные глиняные сосуды в куршских погребениях V-IX веков. Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas vēstis, Nr. 1 (462), Rīga, 48.–58. lpp.

## SAĪSINĀJUMI

A – Latvijas Nacionālā vēstures muzeja Arheoloģijas departamenta krājuma šifrs.

LM – Liepājas Muzeja krājuma šifrs.

VVM – Ventspils Vēstures muzeja krājuma šifrs.

# TRAUKU MALU FORMAS UN TO NOZĪME BEZRIPAS KERAMIKAS IZPĒTĒ

Valdis BĒRZIŅŠ

Latvijas Universitātes Latvijas vēstures institūts; e-pasts: *valdis-b@latnet.lv*

Pētot bezripas keramiku, tās attīstības gaitu un hronoloģiju, arheologi lielu uzmanību pievērš trauku augšdaļu un malu formai. Tiek izstrādātas dažādas tipoloģiskās shēmas, kas atspoguļo pētāmajās keramikas kolekcijās sastopamās raksturīgākās formas. Šī pieeja sevi pierādījusi praksē – tā palīdz izsekot keramikas tradīcijas noteiktā periodā un reģionā. Toties tā apgrūtina salīdzināšanu ar keramiku no citām teritorijām un laikposmiem, kur pētniecībā tiek izmantota citādas trauku malu formu tipoloģiskās shēmas.

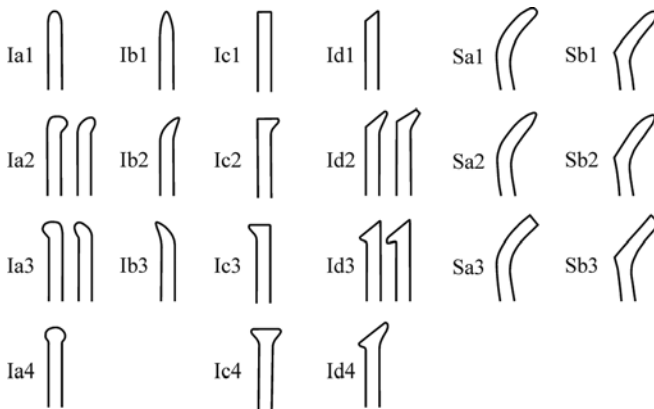
Veicot Sārnates vidējā neolīta (4. g. t. pr. Kr.) apmetnes keramikas analīzi, autors izveidojis trauku malu tipoloģisku shēmu, kas balstās uz nedaudz citiem principiem. Lai klasificētu traukus pēc to augšdaļas/malas formas, vispirms tiek noteiktas atsevišķas pazīmes; tālāk šo pazīmju kopums nosaka, kurai tipoloģiskai vienībai trauks pieskaitāms. Shēma aptver arī formas, kas nav sastopamas Sārnates kolekcijā, ar apsvērumu, lai tā būtu lietojama arī, pētot citas bezripas keramikas kolekcijas – gan neolīta laika, gan arī vēlāku posmu –, un tādējādi atvieglotu salīdzināšanu starp dažādiem periodiem un teritorijām, ļaujot izsekot trauku augšdaļu/malu formu attīstībai plašākos mērogos.

Vispirms izvērtē trauka augšdaļas formu kopumā, nosakot, vai konstatējams trauka sienas atliekums. Traukiem ar atliekumu papildus nosaka, vai trauka iekšpusē pāreja no trauka sāna uz atliekumu ir noapaļota vai arī to iezīmē šķautne. Tālāk izvērtē augšmalas pazīmes: vai tā ir noapaļota, sašaurināta vai plakana, vai tai konstatējams izvirzījums/uzbiezinājums uz iekšu un/vai uz āru. Sašaurinātai augšmalai, protams, nav iespējams uzbiezinājums – tā var būt pavērsta taisni uz augšu, uz iekšu vai uz āru. Plakanām augšmalām papildus izvērtē, vai augšmalas virsmas plakne attiecībā pret sienas iekšējo virsmu orientēta perpendikulāri vai slīpi (vērstā uz iekšu). Pamatojoties uz šīm pazīmēm, trauki tiek pieskaitīti pie vienas no divām trauku augšdaļu/malu pamatformām (I – trauki ar taisnām vai ieliektām sienām; S – trauki ar atliekumu), kas tālāk sadalītas tipos un apakštipos, pamatojoties uz augšmalas formas un atliekuma iekšējās virsmas pazīmēm (1. att.).

Trauku malu formas kalpo galvenokārt kā tipoloģiskie marķieri, un parasti tās netiek aplūkotas kopsakarā ar keramikas izgatavošanas tehnikas īpatnībām vai trauku funkcionālajām īpašībām, taču šāda pieeja ļautu skaidrāk sasaitīt trauku morfoloģijas attīstību ar tehniskajām un funkcionālajām izmaiņām. Piemēram, traukam, kas tiek konstruēts, vienu virs otras pielipinot māla grīstes, ar minimālu augšējās grīstes pieveidošanu varēja piešķirt noapaļotu, sašaurinātu vai šauru, plakānu augšmalu. Turpretī platu, slīpu (uz iekšu vērstu) augšmalu (1. att.: Id4) būtu vieglāk iegūt, pielipinot slīpi vērstu māla lenti – t.i., ar metodi, kas drīzāk saistāma

ar N veida savienojuma paņēmienu (par trauku darināšanas paņēmienu skat. Dumpe, 2003, 115–116).

Māla trauka augšdaļas un malas formu vismaz daļēji noteica arī paredzētais trauka izmantojums (šķidru vai sausu produktu glabāšanai, gatavošanai, servēšanai, ēšanai/dzeršanai utt.) un nepieciešamās īpašības atbilstoši trauka izmēriem, paša trauka un paredzētā satura svaram, mehāniskajām un termiskajām slodzēm, kādām tas tiks pakļauts, u.tml. Pirmkārt, jau trauka malas uzbiezinājumu kā tādu var uzskatīt par tehnisku risinājumu – tas malai piešķir lielāku stiprību. Vārāmais trauks ar platu muti un augšdaļu, kurā ērti vārīt lielus gaļas un zivju gabalus, atbilda seno mednieku–zvejnieku dzīvesveidam (Janzon, 1974, 106), turpretī no trauka ar šauru, ieliektu muti tik viegli neizlīs saturs, tas labāk saglabās siltumu vai vēsumu, bet trauka atliekums ļauj to apsiet un cieši noslēgt.



1. att. Bezripas trauku malu formu tipoloģiskā shēma (romiešu cipari – pamatformas; burti – tipi; arābu cipari – apakštipi). Trauka ārpuse – pa labi (Bērziņš, 2003: 2. att.).

## LITERATŪRA

- Bērziņš, V. (2003). Sārņates apmetnes keramikas klasifikācija un statistiska analīze. *Arheoloģija un etnogrāfija*, 21, 53.–74. lpp.
- Dumpe, B. (2003). Jauni atzinumi par neolīta klājošās auklas keramiku. *Arheoloģija un etnogrāfija*, 21, 110.–117. lpp.
- Janzon, G. O. (1974). *Gotlands mellanneolitiska graver*. Almqvist & Wiksell, Stockholm.

# TESTING REHYDROXYLATION METHOD FOR HISTORICAL BRICKS DATING

**Ilze VIRCAVA, Armin KUNINGAS, Kalle KIRSIMÄE**

Tartu University, Department of Geology; e-mail: *ilze.vircava@gmail.com*

There are numerous dating methods which are used in nowadays archeology, though for ceramics only Luminescence Dating method (LDM) has been the only method suitable for clay ceramic artefacts. The method is quite effective, but as drawback is a high costs of analysis and lack of laboratories working with LDM. The revolution in dating of ceramic artefacts can be related to rehydroxylation (RHX) method established in 2009, when first rehydroxylation dating experiments on modern bricks were published by scientists at The University of Manchester (Wilson et al., 2009). The RHX method is based on ceramic rehydroxylation process after firing, passing by adsorption of environmental moisture and expansion of the material and mass increase. Wilson et al. (2009) described rehydroxylation rates with time  $t^{1/4}$  power law.

The method itself is a relatively fast and cheap analytic process, requires relatively small sample amount of <5 g, and has a simple procedure of measurement and results calculation. Therefore, the method has a rapidly growing popularity in archeology (Bowen et al., 2011; Barrett 2013; Goff and Gallet, 2014; Clelland et al., 2014; Moinester et al., 2015). However there are many obstacles that could have influence on dating results, for example, burial history, artefact homogeneity, crystallinity, storage after excavation, contaminants, and analytical errors (Wilson et al., 2009; Clelland et al., 2015; Zhao et al., 2015). Also poor reproducibility of the RHX results has been recently described (Zhao et al., 2015). Nevertheless, investigations on ceramic dating by RHX have shown its usability for dating ceramic artefacts as bricks, pottery spanning in time from modern to 7000 years old (Wilson et al., 2009; Barrett, 2013; Zhao et al., 2015).

Our goal was to test RXT method at University of Tartu and to study the influence of mineral composition and microstructure of fired clay materials (bricks) on RHX dating results. Ten bricks samples from Tartu and Tallinn of different age were sampled for testing. The total time of RHX experiment was 181 h, where first results showed two stage rehydroxylation (I stage at 105 °C, II stage at 550 °C). The linearity and slope of curves in second stage varies from sample to sample, that could be explained by different time of rehydroxylation and dependency from structure and composition of material.

The research was financially supported by the National Research Program No. 2010.10-4/VPP-5 ResProd and by Estonian Research Council grant ERMOS100.

## REFERENCES

- Barrett, G. T. (2013). Rehydroxylation dating of fired clays: an improved time-offset model to account for the effect of cooling on post-reheating mass gain. *Journal of Archaeological Science*, 40(10): 3596–3603.
- Bowen, P. K., Ranck, H. J., Scarlett, T. J., Drelich, J. W. (2011). Rehydration/rehydroxylation kinetics of reheated XIX-Century Davenport (Utah) ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(8): 258–2591.
- Clelland, S. J., Wilson, M. A., Carter, M. A., Batt, C. M. (2014). RHX dating: measurement of the activation energy of rehydroxylation for fired clay ceramics. *Archaeometry*, 57(2): 392–404.
- Le Goff, M., Yves, G. (2014). Evaluation of the rehydroxylation dating method: Insights from a new measurement device. *Quaternary Geochronology*, 20: 89–98.
- Moinester, M., Piasezky, E., Braverman, M. (2015). RHX Dating of Archeological Ceramics Via a New Method to Determine Effective Lifetime Temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(3): 913–919.
- Wilson, M. A., Carter, M. A., Hall, C., Hoff, W. D., Ince, C., Savage, S. D., McKay, B., Betts, I. M. (2009). Dating fired-clay ceramics using long-term power law rehydroxylation kinetics. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, 465(2108): 2407–15.
- Zhao, S., Bowen, P. K., Drelich, J. W., Scarlett, T. J. (2015). Reproducibility in rehydroxylation of ceramic artifacts. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(10): 3367–3372.

## WALL BRICKS OF VILNIUS AS RELEVANT OBJECT OF INTERDISCIPLINARY INVESTIGATIONS

Saulius SARCEVIČIUS<sup>1</sup>, Ričardas TARAŠKEVIČIUS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lithuanian Institute of History, Vilnius, Lithuania; e-mail: *sausarii@gmail.com*;

<sup>2</sup>Nature Research Centre, Vilnius, Lithuania;  
e-mail: *ricardas.taraskevicius@gmail.com*

Unlike the pottery, the production of building ceramics required more complex technologies, special knowledge, equipment, more raw material and labour resources. It was greatly associated with the strategic needs of the country related to the building of castles, as well as to civil and church architecture. Its origin and development in Vilnius, the capital of the Great Duchy of Lithuania, was from the very beginning inspired at the state level as a strategically important craft. Hence, brick is an important source of the knowledge about the economy of the country, its organisation level, technical development, defensive potential and material influence on the culture during different periods. Brick is one of the most widely spread and universal products in the wide spectrum of the building ceramics; it is not only often found during archaeological investigations, but also is easily accessible for investigations in the buildings, great part of which is reliably dated in historical sources.

Many methods are used by archaeologists of Lithuania for investigations of old wall bricks: trasological methods related to analysis of brick size changes and marked bricks, physical methods determining the physical properties of the product, the temperature of its firing, archaeomagnetic, radiological and geochemical methods. The application of the latter methods for brick investigations enables to speak about its perspectives.

Geochemical investigations are understood as a complex of methods which includes: a) purposeful selection of brick fragment samples; b) multi-elemental method of determination of *real total* contents (Taraškevičius et al., 2013<sup>b</sup>) of elements (not less than 20–25 chemical elements including all major elements); c) multivariate statistical analysis (e. g. cluster, factor analysis); d) analysis of the ratios of geochemical indices (e.g. Al, K, Rb, Ti, reflecting different clay minerals, Si, (Na, P), etc. reflecting clay additives, Ca, Mg, Sr reflecting carbonate minerals); e) graphical representation of results.

Energy-dispersive X-ray spectroscopy is presently most often used for determination of chemical composition of bricks. Its advantage is that great number of chemical elements (>40) can be determined including all those related to clay minerals and their additives (Al, Ca, Fe, Mg, Na, K, Si, Ti) accompanied by specific trace elements (Br, Ga, Cl, Co, Cr, Cu, Mn, Nb, Ni, Rb, Sr, S, P, Zn, Pb, etc.). The possibilities to group the results obtained by this method with the help of cluster analysis (Fig.1) are more and more often used in the practice of archaeological investigations (Taraškevičius et al., 2012; Taraškevičius et al., 2013<sup>a</sup>).

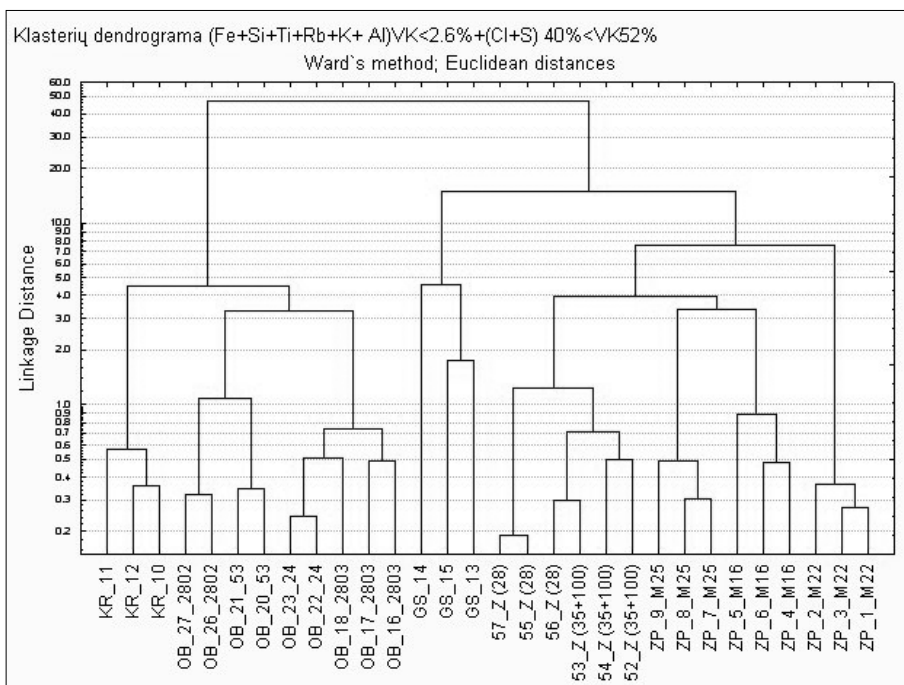


Fig. 1. Cluster dendrogram: grouping of brick fragments using the contents of Fe, Si, Rb, K, Al, Y, Zr, Th, Ni, Zn, Nb, Ga, Ba, Sr, Mn, Ca, Mg, P, Na, Cu, Cr, Cl and S. Ward's method of amalgamation and Euclidean distances were used for grouping. Abbreviations: KR – furnace for brick firing, OB – St. Ann-Barbara Church, GS – defence wall, Z(28) and Z(35+100) – marked bricks, ZP – the Lower Castle (from: Taraškevičius et al., 2013<sup>b</sup>).

The tasks for research focus in the nearest future when solving the issues of brick production technologies, chronology and origin of clay as raw material include geochemical-mineralogical investigations, search for informative geochemical indices and analysis of their ratios. The authors are interested in international cooperation.

## REFERENCES

- Taraškevičius, R., Bliujienė, A., Karmaza, B., Merkevičius, A., Nemickienė, R., Rackevičius, G., Sarcevičius, S., Stakėnienė, R., Strazdas, D., Širvydaitė, S., Vaitkevičius, G., Zinkutė, R. (2013<sup>b</sup>). Geochemical methods if investigation in archaeology – possibilities of application (in Lithuanian). In: Merkevičius, A. (eds.). *Metodai Lietuvos archeologijoje. Mokslas ir technologijos praeičiai pažinti*. Vilnius: Vilniaus Universiteto leidykla, p. 249–304.
- Taraškevičius, R., Stančikaitė, M., Bliujienė, A., Stakėnienė, R., Zinkutė, R., Kusiak, J. (2012). Search for geochemical indicators of pre-urban habitation sites: case study from Skomantai hill-fort and settlement, western Lithuania. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 12(4), 265–275.
- Taraškevičius, R., Zinkutė, R., Stakėnienė, R., Radavičius, M. (2013<sup>a</sup>). Case study of the relationship between aqua regia and real total contents of harmful trace elements in some European soils. *Journal of Chemistry*. Vol. 2013, article ID 678140, 15 pages. DOI: 10.1155/2013/678140.

S6. MĀLU UN TO IZSTRĀDĀJUMU  
NETRADICIONĀLS PIELIETOJUMS  
UNCONVENTIONAL APPLICATIONS OF  
CLAY MINERALS AND THEIR PRODUCTS

S6

**KERAMIKA UN TĀS DIMENSIJAS**

**Līga BĒRZIŅA-CIMDIŅA, Kristīne ŠALMA-ANCĀNE**

Rīgas Tehniskās universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte,  
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts; e-pasts: [liga.berzina-cimdina@rtu.lv](mailto:liga.berzina-cimdina@rtu.lv)

Kopš 2014. gada 1. oktobra Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts ir iesaistīts ES programmas “Radošā Eiropa” (2014–2020) apakšprogrammas “Kultūra” sadarbības projekta “Ceramics and its dimensions” īstenošanā. Projekta realizācijā iesaistīti 25 partneri (universitātes, muzeji, keramikas biedrības un organizācijas, industrijas pārstāvji) no dažādām Eiropas valstīm. Projekta virsmērķis ir interdisciplināra sadarbības tīkla izveide starp muzeju speciālistiem, zinātniekiem, dizaineriem, arhitektiem, māksliniekiem, inženieriem un profesionāļiem keramikas jomā. Projekta dalībniekiem ir iespēja sniegt savu profesionālo redzējumu par keramikas nozīmību laika griezumā, attīstību un ilgtspēju ar keramiku saistītās jomās: mākslā un kultūrā, zinātnē un industrijā. Projekts tiek īstenots kā savstarpēji saistītu apakšprojektu kopums, kuru sasniedzamie rezultāti vērsti uz sabiedrības informēšanu, izglītošanu un izpratni par keramiku kā kultūrvēsturisko mantojumu un ilgtspējīgu, inovatīvu materiālu. Mēs vēlamies parādīt sabiedrībai keramikas plašās dimensijas simpozijos, pētījumos, izstādēs, darbnīcās, semināros un virtuālajā vidē.

Keramika nav tikai galda piederumi vai mākslas darbi, tas ir unikāls materiāls ar izcilām stiprības, ķīmiskā inertuma un elektriskajām īpašībām. Šo materiālu plaši izmanto ne tikai kā tradicionālo keramiku, bet arī kā tehnisko keramiku, elektrokeramiku, celtniecības keramiku un biokeramiku. Unikāls ir keramikas pielietojums biomedicīnas jomā. Tā sauktā “biokeramika” uzrāda izcilu biosaderību cilvēka organismā un atjauno bojāto audu funkcijas. Keramika ir veidota no zemes dziļu resursiem, tādēļ uzskatāma par vienu no videi draudzīgākajiem materiāliem. Keramika ir sniegusi nozīmīgu progresu cilvēces vēsturē, tiešā veidā ietekmējot gan dzīves stilu un kvalitāti, gan nacionālo identitāti. 21. gadsimtā keramika tiek uzskatīta par multidisciplināru materiālu, bez kura nav iedomājams turpmākais tehniskais progress un tehnoloģiju attīstība.



# LATVIJAS MĀLU NETRADICIONĀLI PIELIETOJUMI

Visvaldis ŠVINKA, Ruta ŠVINKA, Inta TIMMA,  
Lauma LINDIŅA, Andris CIMMERS

Rīgas Tehniskā universitāte; e-pasts: [svinka@ktf.rtu.lv](mailto:svinka@ktf.rtu.lv)

Māli ir uzskatāmi par dabīgas izcelsmes nanodispersu ģeogēnu materiālu (Ratzenberger 2014; Emmerich 2015). Pateicoties mālu minerālu sastāvam un daļiņu uzbūvei, tām piemīt koloidāla daba, virsmas aktivitāte, sorbcijas spēja un spēja mijiedarboties ar funkcionāli aktīvām grupām organiskos savienojumos. Mālu dabīgajā sastāvā ir rinda dažādas dispersitātes piemaisījumu –  $\text{SiO}_2$ , karbonāti, krāsojoši komponenti dzelzs savienojumu veidā –, tāpēc mālu minerālu izmantošana kompozītmateriālos paredz mālu iepriekšēju apstrādi – bagātināšanu, tas ir, atbrīvošanu no rupjgraudainiem piemaisījumiem. Daļiņas ar izmēriem līdz  $30 \mu\text{m}$  ir iespējams atdalīt ar sietu palīdzību no suspendēta stāvokļa, izmantojot sijāšanas iekārtu *Fritsch Analysette 3 PRO*. Mālvielu frakcijas iegūšanai ar daļiņu izmēru  $\leq 5 \mu\text{m}$  ir izmantojama sedimentācijas metode. Darba mērķis ir analizēt devona perioda Tūjas mālus, izmantojot dažādas bagātināšanas metodes un nosakot frakcionēto mālu mineraloģisko sastāvu, daļiņu izmēru un termiskās īpašības, kā arī noskaidrot frakcionēto Tūjas mālu izmantošanas iespēju krāsainos pārklājumos kompozīcijā ar dabīgo linellu.

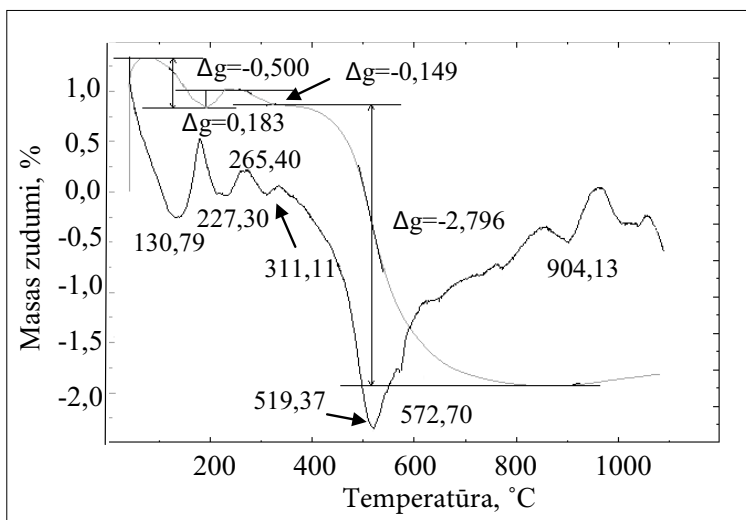
Mālu paraugiem veikta diferenciālā termiskā analīze ar iekārtu *SETERAM SETSYS Evolution 1700*. Mālu frakcijas ar daļiņu izmēru  $> 32 \mu\text{m}$  termogramma parādīta 1. attēlā.

Pēc sorbcijas ceļā saistītā ūdens izdališanās termiskā efekta ir izdarīti secinājumi par mālu minerālu virsmas lādiņa lielumu. Salīdzinājuma rezultāti parādīti 1. tabulā.

1. tabula

Frakcionētu Tūjas mālu termiskā analīze

	Sorbīvi saistītā ūdens izdališanās		Organisko vielu sadalīšanās		Dzelzs savienojumi		Mālu minerālu dehidroksilācija	
	T, °C	$\Delta g, \%$	T, °C	$\Delta g, \%$	T, °C	$\Delta g, \%$	T, °C	$\Delta g, \%$
Nefrakcionēts māls	130,79	0,503	275,36	0,100	313,65	–	519,37	3,000
Frakcija $< 32 \mu\text{m}$	130,79	0,500	265,4	0,149	311,11	–	519,37	2,790
Frakcija $\leq 2 \mu\text{m}$	130,79	0,887	264	0,510	323,8	–	519,37	5,188



1. attēls. Tūjas mālu frakcijas ar daļiņu izmēru < 32 μ termogramma.

Daļiņu izmēru sadalījums frakcionētos paraugos analizēts ar lāzera granulometrijas metodi. Pēc šiem rezultātiem var spriest, ka dzelzs oksīda daļiņas paraugā ir nanoizmēru diapazonā, tāpēc pastāv iespēja krāsainas mālu izejvielas izmantot kā pigmentus krāsu tehnoloģijā. Veikti eksperimenti krāsaina pārklājuma iegūšanai no apstrādātiem māliem maisījumā ar organisku komponentu – dabīgu linellu. Pārklājuma rentgena staru difrakcijas analīze rāda, ka pārklājumā veidojas orientētas mālu minerālu daļiņas. Pastāv norādes, ka kompozītā starp mālu minerāla virsmu (virsmas lādiņš) un organisko komponentu veidojas ķīmiska saite.

#### LITERATŪRA

- Emmerich, K., Steudel, A. (2015). Thermische Analyse von Tonrohstoffen. *Berichte DKG*, 92, D13-D19.
- Ratzenberger, H. (2014). Die ältesten und vielseitigsten Nano-Partikeln der Welt – geogene nanoskalige Partikeln und ihre und ihre Verwandten. Teil 1. Charakterisierung und Anwendung. *Keram. Zeitschr.*, 66(4), 226–230.

## LATVIJAS MĀLU ZINĀTNISKĀ APVIENĪBA

---

Latvijas Mālu zinātniskā apvienība (LMZA) ir organizācija, kura apvieno zinātniekus un interesentus Latvijā mālu un mālu minerālu izpētes jomā. LMZA dibināta 2015. gada 22. septembrī, un tajā apvienojušies jauni un aktīvi zinātnieki no dažādām universitātēm (Latvijas Universitāte, Rīgas Tehniskā universitāte, Puatjē Universitāte (Francija), Tartu Universitāte). Biedrības mērķis ir veicināt mālu un mālu minerālu zinātnisko izpēti un pētījumu atpazīstamību gan Latvijā, gan ārpus tās, tādēļ viens no LMZA izvirzītajiem uzdevumiem ir veicināt dažādu zinātņu nozaru zinātnieku sadarbību, sekmējot gan intelektuālā potenciāla, gan veiksmīgu zinātniskās infrastruktūras izmantošanu dažādās zinātņu institūcijās. LMZA uzdevumos ietilpst jauno zinātnieku un studentu izglītošana un piesaistīšana mālu pētniecībai, kā arī sadarbības veicināšana ar citām mālu un mālu minerālu izpētes organizācijām gan Latvijā, gan ārvalstīs.

Kā pirmo uzdevumu LMZA izvirzījusi bezmaksas semināra “Māli un pētījuma metodes” organizēšanu. Seminārs norisināsies 2016. gada 1.–2. februārī, un tā uzdevums ir popularizēt mālu pētījumu nozīmību un starpdisciplināritāti, iepazīstināt ar jauniem un aktuāliem pētniecības virzieniem mālu pētījumu jomā, veicināt mālu pētījumu metožu apguvi studentu un pētnieku starpā, radot zināšanu tiltu starp dažādām zinātņu nozarēm un pētniecības institūcijām, kā arī veicināt to savstarpējo sadarbību.

LMZA nākotnes mērķis ir kļūt par Eiropas Mālu grupu asociācijas (*European Clay Groups Association*) un Starptautiskās Mālu pētniecības asociācijas AIPEA (*Association Internationale pour l'Etude des Argiles*) biedru.

LMZA aicina iestāties apvienībā jaunus biedrus. Ar biedru uzņemšanas kārtību un ar sīkāku informāciju par Latvijas Mālu zinātnisko apvienību var iepazīties organizācijas mājaslapā – [latclay.lv](http://latclay.lv) vai pie apvienības valdes priekšsēdētājas Annas Trubačas-Boginskas (+371 29827260), vai rakstot uz e-pastu: [info@latclay.lv](mailto:info@latclay.lv).



**Latvijas Mālu**  
*Zinātniskā Apvienība*