

L I E T U V O S

ARCHEOlogija 50

Lietuvos istorijos institutas

L I E T U V O S

ARCHEOlogija 50

LIETUVOS
ISTORIJOS
INSTITUTAS

VILNIUS 2024

Leidybą finansavo

LIETUVOS MOKSLO TARYBA

PAGAL VALSTYBINĘ LITUANISTINIŲ TYRIMŲ IR SKLAIDOS 2016–2024 METŲ PROGRAMĄ
(Finansavimo sutarties numeris S-LIP-22-44)

Redaktorių kolegija / Editorial board:

Atsakingoji redaktorė / Editor-in-chief dr. Agnė Čivilytė
(Lietuvos istorijos institutas, Vilnius / Lithuanian Institute of History, Vilnius)

Dr. Laurynas Kurila (Lietuvos istorijos institutas, Vilnius / Lithuanian Institute of History, Vilnius)

Dr. Valdis Bērziņš (Latvijos universitetas, Latvijos istorijos institutas, Ryga / University of Latvia, Institute of Latvian History, Riga)

Habil. dr. Anna Bitner-Wróblewska (Valstybinis archeologijos muziejus Varšuvoje, Lenkija / State Archaeological Museum in Warsaw, Poland)

Dr. Christoph Jahn (Nepriklausomas tyrėjas, Vokietija / Independent researcher, Germany)

Prof. dr. Rimantas Jankauskas (Vilniaus universitetas, Lietuva / Vilnius University, Lithuania)

Akad. prof. dr. Eugenijus Jovaiša (Lietuvos mokslų akademija, Vilnius / Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius)

Habil. dr. Bartosz Kontny (Varšuvos universitetas, Archeologijos fakultetas, Lenkija / Faculty of Archaeology, University of Warsaw, Poland)

Prof. dr. Valter Lang (Tartu universitetas, Estija / University of Tartu, Estonia)

Doc. dr. Algimantas Merkevičius (Vilniaus universitetas, Lietuva / Vilnius University, Lithuania)

Habil. dr. Tomasz Nowakiewicz (Varšuvos universitetas, Archeologijos fakultetas, Lenkija / Faculty of Archaeology, University of Warsaw, Poland)

Habil. dr. Grzegorz Osipowicz (Mikalojaus Koperniko universitetas, Torunė, Lenkija / Nicolaus Copernicus University, Toruń, Poland)

Dr. Gytis Piličiauskas (Lietuvos istorijos institutas, Vilnius / Lithuanian Institute of History, Vilnius)

Dr. Eve Rannamäe (Tartu universitetas, Estija / University of Tartu, Estonia)

Dr. Andra Simniškytė (Lietuvos istorijos institutas, Vilnius / Lithuanian Institute of History, Vilnius)

Dr. Roberts Spirģis (Latvijos universitetas, Latvijos istorijos institutas, Ryga / University of Latvia, Institute of Latvian History, Riga)

Dr. Eugenijus Svetikas (Lietuvos istorijos institutas, Vilnius / Lithuanian Institute of History, Vilnius)

Dr. Elena Pranckėnaitė (Lietuvos istorijos institutas, Vilnius / Lithuanian Institute of History, Vilnius)

Dr. Andris Šnė (Latvijos universitetas, Ryga / University of Latvia, Riga)

Doc. dr. Gintautas Zabiela (Klaipėdos universitetas, Lietuva / Klaipėda University, Lithuania)

Prof. dr. Šarūnas Milišauskas (Niujorko valstijos Bafalo universitetas, JAV / New York State University at Buffalo, USA)

Prof. dr. Timothy Cheval (Niujorko valstijos Bafalo universitetas, JAV / New York State University at Buffalo, USA)

Prof. dr. Johan Ling (Goteborgo universitetas, Švedija / University of Gothenburg, Sweden)

Sekretorė / Secretary Sigita Mikšaitė

Redakcijos adresas / Editorial Board address:
Lietuvos istorijos institutas, Archeologijos skyrius
Tilto g. 17, LT-01101 Vilnius
Tel. (+370) 5 2614436, fax (+370) 5 2611433
e-mail: lietuvosarheologija@gmail.com;
civilytea@gmail.com

Žurnalas registruotas: EBSCO Publishing: Central and Eastern European Academic Source European Reference Index for the Humanities and Social Sciences (ERIH PLUS)

TURINYS / CONTENT

Agnė Čivilytė	PRATARMĖ7 FOREWORD 11
Gintautas Zabiela	QUO VADIS, LIETUVOS ARCHEOLOGIJOS MOKSLAS?13 QUO VADIS, LITHUANIAN ARCHAEOLOGICAL SCIENCE?26
Vanda Haferberga, Joakim Wehlin, Uwe Sperling	FROM INSIDE AND OUTSIDE: CONTEXTUAL, MACROSCOPIC AND MICROSCOPIC ANALYSIS OF BRONZE AND PRE-ROMAN IRON AGE BURIAL POTTERY FROM THE EASTERN BALTIC.....27 IŠ VIDAUS IR IŠORĖS: RYTŲ BALTIJOS BRONZOS IR IKI ROMĖNIŠKOJO GELEŽIES AMŽIAUS LAIDOJIMO KERAMIKOS KONTEKSTINĖ, MAKROSKOPINĖ IR MIKROSKOPINĖ ANALIZĖ 66
Agnė Čivilytė, Tadas Žižiūnas, Stephan Wirth, Thomas Eriksson	NEW INSIGHTS INTO THE PRODUCTION AND EXCHANGE OF LATE BRONZE AGE KAM AXES: APPLICATION OF 3D VIEW TECHNOLOGIES.....69 NAUJOS IŽVALGOS APIE VĒLYVOJO BRONZOS AMŽIAUS KAM KIRVIŲ GAMYBĄ IR MAINUS: 3D VAIZDO TECHNOLOGIJŲ TAIKYMAS 103
Roman Shiroukhov	KYJIVO RUSIOS SKALŪNINIAI VERPSTUKAI PRŪSŲ IR JŲ KAIMYNŲ X/XI–XII A. KARIŲ/RAITELIŲ KAPUOSE. APLINKYBĖS, DATAVIMAS, REIKŠMĖ 105 SLATE SPINDLE WHORLS FROM KYIVAN RUS' IN THE WARRIOR/HORSEMEN GRAVES OF THE PRUSSIANS AND THEIR NEIGHBORS (10 th /11 th –12 th CENTURY): CONTEXT, DATING, SIGNIFICANCE 150
Saulius Sarcevičius, Rimantė Zinkutė, Petro Tronevich Ričardas Taraškevičius	PLYTŲ MOLIO MIŠINIŲ RECEPTŪROS: XIII–XIV A. VILNIAUS KATEDROS IR VILNIAUS ŽEMUTINĖS BEI LUCKO AUKŠTUTINĖS PILIŲ MŪRŲ GEOCHEMINIŲ TYRIMŲ IŽVALGOS153 BRICK CLAY MIXTURE RECIPES: INSIGHTS FROM GEOCHEMICAL STUDIES OF THE 13 TH –14 TH CENTURY MASONRY OF THE VILNIUS CATHEDRAL, THE VILNIUS AND THE LUTSK CASTLES 204
Aurelija Zagurskytė	POULTRY IN MEDIEVAL AND POST-MEDIEVAL LITHUANIA..... 209 NAMINIAI PAUKŠČIAI VIDURAMŽIŲ IR NAUJŲJŲ LAIKŲ LIETUVOJE235

DISKUSIJOS / DEBATES

Alexander Gramsch	PROLEGOMENA TO A SOCIAL ARCHAEOLOGY OF THE HUMAN BODY.....	237
-------------------	------------------------------------------------------------	-----

***KITAIP APIE ARCHEOLOGIJĄ /
ALTERNATIVE PERCEPTIONS OF ARCHAEOLOGY***

Vilius Bartninkas	AR „VISOS ŽINIOS - PO ŽEME“?	247
-------------------	------------------------------------	-----

IN MEMORIAM

Gintautas Striška	VYTAUTAS URBANAVIČIUS (1935-07-03-2024-01-22)	251
-------------------	-----------------------------------------------------	-----

Agnė Čivilytė	KAIP MES ŠVENTĖME VASARIO 16-ĄJĄ: <i>IN MEMORIAM</i> PROFESORIUI ŠARŪNUI MILIŠAUSKUI	261
---------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------	-----

	AUTORIŲ DĖMESIUI.....	263
--	-----------------------	-----

	GUIDELINES FOR AUTHORS.....	266
--	-----------------------------	-----

PLYTŲ MOLIO MIŠINIŲ RECEPTŪROS: XIII–XIV A. VILNIAUS KATEDROS IR VILNIAUS ŽEMUTINĖS BEI LUCKO AUKŠTUTINĖS PILIŲ MŪRŲ GEOCHEMINIŲ TYRIMŲ IŽVALGOS

SAULIUS SARCEVIČIUS¹, RIMANTĖ ZINKUTĖ², PETRO TRONEVICH³,
RIČARDAS TARAŠKEVIČIUS⁴

¹ Lietuvos istorijos institutas, Miestų tyrimo skyrius, Tiltu g. 17, 01101 Vilnius, Lietuva, el. paštas: sausarii@gmail.com

² Gamtos tyrimų centras, Akademijos g. 2, 08412 Vilnius, el. paštas: rimante.zinkute@gamtc.lt

³ Luckas, istorikas-architektas, el. paštas: petrotronevich@gmail.com

⁴ Gamtos tyrimų centras, Akademijos g. 2, 08412 Vilnius, el. paštas: ricardas.taraskevicius@gmail.com

Gretinama geocheminė trijų Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės (LDK) mūrų sudėtis. Du iš jų reprezentuoja Vilnių, ankstyvąją jo katedrą ir Žemutinę pilį, trečias mūras – gynybinius Ukrainos Lucko aukštutinės pilies įtvirtinimus. Jų statybos pradžią galbūt skiria 65–135 metai. Kiekvienas mūras yra apibūdinamas penkiomis plytomis. Kiekvienoje, panaudojant energijos dispersinę rentgeno fluorescencinę analizę, yra ištirtas 15-os analizių – Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti ir Zr kiekis. Jų analizės tikslas – geocheminės mūrų plytų gamybai naudotų molio mišinių sudėtis, atskleidžiančios receptūras, palyginimas, siekiant įvertinti gamybos technologijų sąsajas ir skirtumus. Tam pasitelkti įvairūs matematinės statistikos metodai, įskaitant ir klasterinę analizę, kuri įgalino aptikti mūrams ne tik būdingas, bet ir neįprastas plytas. Išsamiai aptartos mineraloginių ir geocheminių duomenų sąsajos bei jų informatyvumo potencialas. Vilniaus plytose aptikti Al, Ca, Mg ir Si kiekiai bei jų santykių (Si/Al, Ca/Al, (Ca, Mg)/Al) reikšmės yra palyginti su atitinkamomis 17-os gretimų molio klodų 70-ies ėminių reikšmėmis. Keliama hipotezė, kad XIII a. II pusėje – XIV amžiuje Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės plytininkai vystė technologijas, keisdami molio tešlos receptūras. Pradėję nuo mažiau kalcingų, įgudo panaudoti gausesnius Ca (Mg, Sr) kiekiais molius, o tai įgalino daugumos aplinkoje esančių molių priimtinumą. Mažiau turintys Ca (Sr) moliai buvo panaudoti katedros, o jo turintys daugiau – Vilniaus ir Lucko pilių plytomis gaminti.

Reikšminiai žodžiai: geocheminiai-archeometriniai tyrimai, rentgeno fluorescencinė analizė, klasterių dendrogramos, plytų gamybos technologijų vystymas, molynai.

Annotation¹

Bricks from three masonry objects of the Grand Duchy of Lithuania (GDL) are compared. Two of them represent Vilnius, its early Cathedral and the Lower Castle, the third one – the defensive fortifications of the Lutsk Castle in Ukraine. The beginning of their construction is probably separated by the period of 65–135 years. Each object is characterized by five bricks. In each of them, the contents of 15 analytes – Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti, and Zr are determined using energy dispersive X-ray fluorescence. The aim of their analysis is comparison of geochemical composition of clay mixtures used for production of masonry bricks in order to estimate the links and differences of production technologies. For this, various mathematical statistical methods were used including cluster analysis which enabled to find out not only typical bricks, but also outliers of masonry objects. The

¹ Čia ir kitur į anglų kalbą vertė Rimantė Zinkutė.

links between mineralogical and geochemical data and their informative potential are discussed in detail. The contents of Al, Ca, Mg and Si in Vilnius bricks and the values of their ratios (Si/Al, Ca/Al, (Ca,Mg)/Al) are compared with the corresponding values in 70 samples from 17 adjacent clay layers of deposits. It is hypothesized that in the period of the second half of the 13th century – 14th century, the bricklayers in the Grand Duchy of Lithuania developed their techniques by changing the clay mixture recipes. Starting with lower in calcium clays, they became proficient in using Ca (Mg, Sr) rich clays as well, which enabled the acceptability of most clays in the surroundings. Poorer Ca (Sr, Mg) clays were used for the Cathedral, and richer clays for the production of bricks for Vilnius and Lutsk castles. Lower in Ca and Sr contents clays were used for the Cathedral, and higher in these analytes clays for the production of bricks for Vilnius and Lutsk castles.

Keywords: Geochemical archaeometry; X-ray fluorescence analysis; clustering dendrograms; development of brick production technologies, clay deposits.

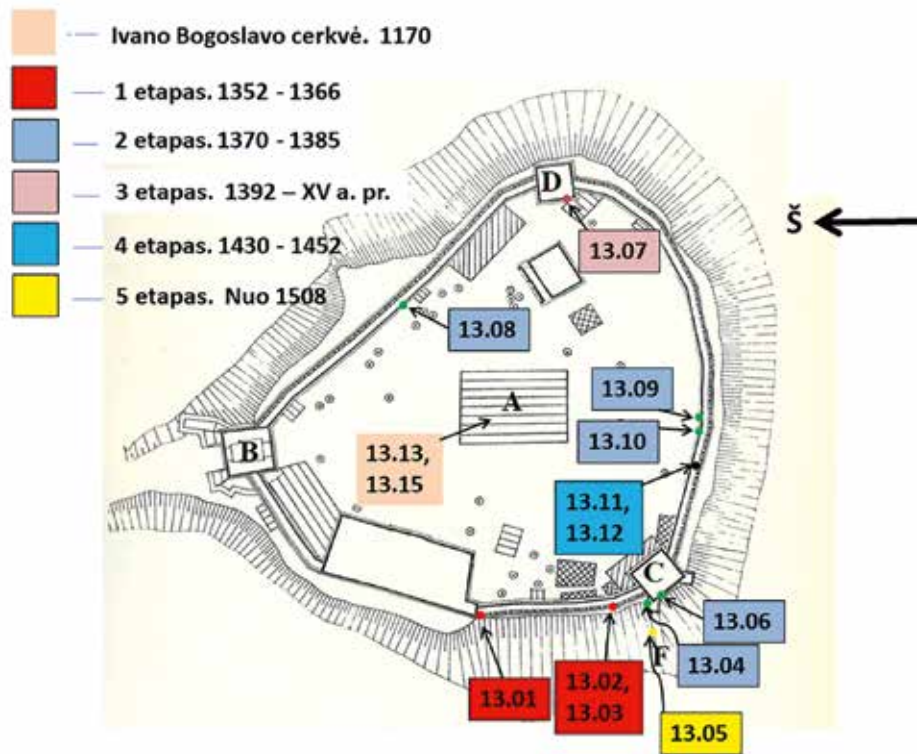
ĮVADAS, DARBO TIKSLAS

Straipsnio autoriai anksčiau yra paskelbę publikaciją apie Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės teritorijoje, Voluinės srityje, XIV–XV a. statytą mūrinę Lucko pilį. Šios pilies statybos etapus mėginta įvardyti remiantis geocheminiais plytų duomenimis, gautais taikant energijos dispersinės rentgeno fluorescencinės analizės įrangą cheminių elementų kiekiams nustatyti (Sarcevičius, Taraškevičius 2020, 62–75). Plytų nuoskalų cheminių elementų kiekiai buvo lyginami pasitelkus hierarchinę klasterinę pasirinktų 15-os komponentų (analičių) jungimo analizę derinant su kitais matematinės statistikos metodais. Lygintos plytos iš architekto tyrėjo išskirtų keturių pilies statybos etapų, apėmusių 100 metų laikotarpį (Троневиц 2003) (1 pav.).

Šios pilies gynybinių sienų statybos etapų chronologija tyrėjų siejama su Voluinės žemes valdžiusiais Lietuvos didžiojo kunigaikščio Gedimino (~1275–1341) palikuonimis. Medinę Lucko pilį, priklausiusią Haličo-Voluinės kunigaikštystei, Gediminas užėmė 1321 m. ir atidavė valdyti sūnui Liubartui (1300–1383). Pastarasis, su Lenkijos karaliumi Kazimieru III (1310–1370) kovodamas dėl įtakos Voluinės žemėms, pilį apjuosė akmenų ir plytų mūru. Du pirmus gynybinių sienų statybų etapus, datuojamus 1352–1366 ir 1370–1385 m., pilies tyrėjas P. Tronevičius sieja

su šio valdovo valdymu. Trečias statybos etapas, apimantis 1392 – XV a. pradžios laikotarpį, siejamas su Vytautu (~1350–1430). Ketvirtas yra priskiriamas Švitrigailos (~1370–1452) valdymo laikui, datuojamam 1430–1452 m. (*ibid.*, 25–48). Interpretuodami skirtingų etapų plytų geocheminių tyrimų duomenis, straipsnio autoriai daro išvadą, kad technologiniu požiūriu panašiausios pirmų dviejų statybos etapų plytos. Jos buvo gamintos vietoje keliose plytinėse. Remiantis nustatytomis cheminių elementų kiekių panašumų sekomis, keliama prielaida, kad egzistavo plytų gamybos technologinių procesų perimamumas tarp I–II ir IV statybų etapų. Atkreiptas dėmesys, kad Kyjivo Rusios laikotarpyje stovėjusios medinės Lucko pilies viduje 1170 m. statytos Ivano Boguslavo cerkvės plytos buvo gamintos remiantis kitomis gamybos technologijomis, o XIII a. pabaigoje cerkvės atnaujinimo darbuose naudotų plytų cheminių elementų kiekiai buvo panašesni ne į ankstesnio – Kyjivo Rusios, bet į vėlesnio – Liubarto – laikotarpio plytų gamybos technologijas (Sarcevičius, Taraškevičius 2020, 74).

Liubartas, veikiausiai, buvo liudininkas statybų, kurias jo tėvas trečiame XIV a. dešimtmetyje inicijavo Vilniuje, naujoje LDK sostinėje. Gediminas tuo metu iš plytų išmūrijo gynybinius Žemutinės pilies įvirtinimus. Tad logiškai iškyla klausimas: ar galėjo Liubartas atsivežti į Lucką iš LDK sostinės



1 pav. Lucko mūrinės pilies planas su pažymėtomis plytų ėminių vietomis (Sarcevičius, Taraškevičius 2020, 63, pav. 2) *Paaikškinimai*. Spalvos rodo mėginio priklausymą statybų etapams pagal P. Tronevičių. Identifikuojančios mėginių santrumpos atitinka pateiktas 1-oje lent. *Santrumpos*: 1–5 – statybos etapai, A – Ivano Bogoslavovo cerkvė, B – Įvažiavimo bokštas su vartais, C – Styrės (Švitrigailos) bokštas, D – Vytauto (Vyskupo) bokštas.

Fig. 1. Lutsk brick castle plan with marked locations of brick samples (Sarcevičius, Taraškevičius 2020, 63, Fig. 2).

Explanations. The colors indicate the belonging of the sample to construction stages according to P. Tronevich. Abbreviations identifying the samples correspond to those given in Table 1. *Abbreviations*: 1–5 – construction stages, A – Church of Ivan Bogoslav, B – Entrance tower with gate, C – Styr-Švitrigaila tower, D – Vytautas-Bishop tower.

plytininkus, kurie gamino plytas Lucko pilies įtvirtinimams? Kitaip tariant, ar galime jaunoje LDK valstybėje, kokia buvo XIV a., apčiuopti joje dirbusių tos pačios pakraipos amatininkų produkcijos konvergencijos reiškinius?

Pagrindinis šio straipsnio tikslas, remiantis turimais duomenimis: plytų ir molynų tyrimais, taikant geocheminius bei statistinius tyrimų metodus, išryškinti tokio supanašėjimo galimybę gaminant plytas. Nagrinėsime vieną iš svarbesnių jų gamybos procesų – molio mišinių receptūras, parodysime jų skirtumus ir panašumus. Užsibrėžtam tikslui pasiekti taip pat naudosimės cheminiais vilnietišku molynų

duomenimis: juos lyginsime su Vilniaus ankstyvųjų mūrų plytų – tai leistų taip pat daryti išvagas apie Vilniaus plytininkų molio tešlos receptūrų kaitą arba technologinį perimamumą ankstyviausiame Vilniaus augimo laikotarpyje.

TYRIMŲ OBJEKTAS IR METODAI

Tyrimų objektas

Šiame straipsnyje yra lyginamos Lucko pilies gynybinių įtvirtinimų II etapo mūrų (1 pav.), kurių statybos pradžia datuojama 1370 m., penkios plytos

Ėminio ID	Statybų pradžia Beginning of construction	Ėminio vieta Location of sample
V_Kt_14.2	1250–1320	Ankstyvojo mūro šiaurinė išorinė bokšto-varpinės sienos dalis
V_Kt_14.3	1250–1320	Ankstyvojo mūro išorinė vakarinės sienos dalis šalia bokšto
V_Kt_14.4	1250–1320	Ankstyvojo statinio vidinė šiaurės vakarų kampo vakarinės sienos dalis
V_Kt_39	1250–1320	Šiaurinė ankstyvojo mūro siena į vakarus nuo spėjamų „šventyklos“ laiptų
V_Kt_40	>1261, >1320, 1387	Ankstyvojo mūro spėjamos „šventyklos“ laiptai
V_M22_8	1326	Bokšto vakarinės sienos mūro vidus arčiau išorinio krašto
V_M22_9	1326	Bokšto vakarinės sienos mūro vidus arčiau vidinio (įvažiavimo) krašto
V_M22_10	1326	Bokšto vakarinės sienos mūro vidus ties mūro viduriu
V_M22_12	1326	Bokšto šiaurinės sienos mūro vidus arčiau išorinio krašto
V_M22_13	1326	Bokšto šiaurinės sienos mūro vidus ties mūro viduriu
Lc_2e_13.4	1370	Šiaurinė C vakarinio kontraforso siena. Išorinė pilies pusė
Lc_2e_13.6	1370	Pietvakarinė išorinė C siena prie vakarinio kontraforso. Išorinė pilies pusė
Lc_2e_13.8	1370	Gynybinės sienos atkarpa tarp B ir D bokštų vidinėje pilies pusėje
Lc_2e_13.9	1370	Gynybinės sienos atkarpa tarp D ir C bokštų prie vertikalios mūro siūlės link D bokšto vidinėje pilies pusėje
Lc_2e_13.10	1370	Gynybinės sienos atkarpa tarp D ir C bokštų prie vertikalios mūro siūlės link C bokšto vidinėje pilies pusėje. Plyta perdegusi

1 lent. Katedros (V_Kt), Vilniaus pilies (V_M22) ir Lucko pilies (Lc_2e) mūrų 15-os plytų ėminių aprašymas. *Autorius – S. Sarcevičius*
Table 1. Description of 15 brick samples from the Cathedral (V_Kt), the Vilnius Castle (V_M22) and the Lusk Castle (Lc_2e) masonry. *Auth. R. Sarcevičius.*

(toliau – Lucko pilis, Lc_2e) su dviejų Vilniaus statinių, stovėjusių Žemutinės pilies teritorijoje, plytomis. Šios – tai nuoskalos plytų: penkių senosios katedros pamatų (toliau – Katedra, V_Kt), dar vadinamų kvadratinio pastato, ir dar penkių Žemutinės pilies šiaurinių, 9 × 9 m dydžio įvažiavimo vartų bokšto liekanų, mūro M22 (toliau – Vilniaus pilis, V_M22).

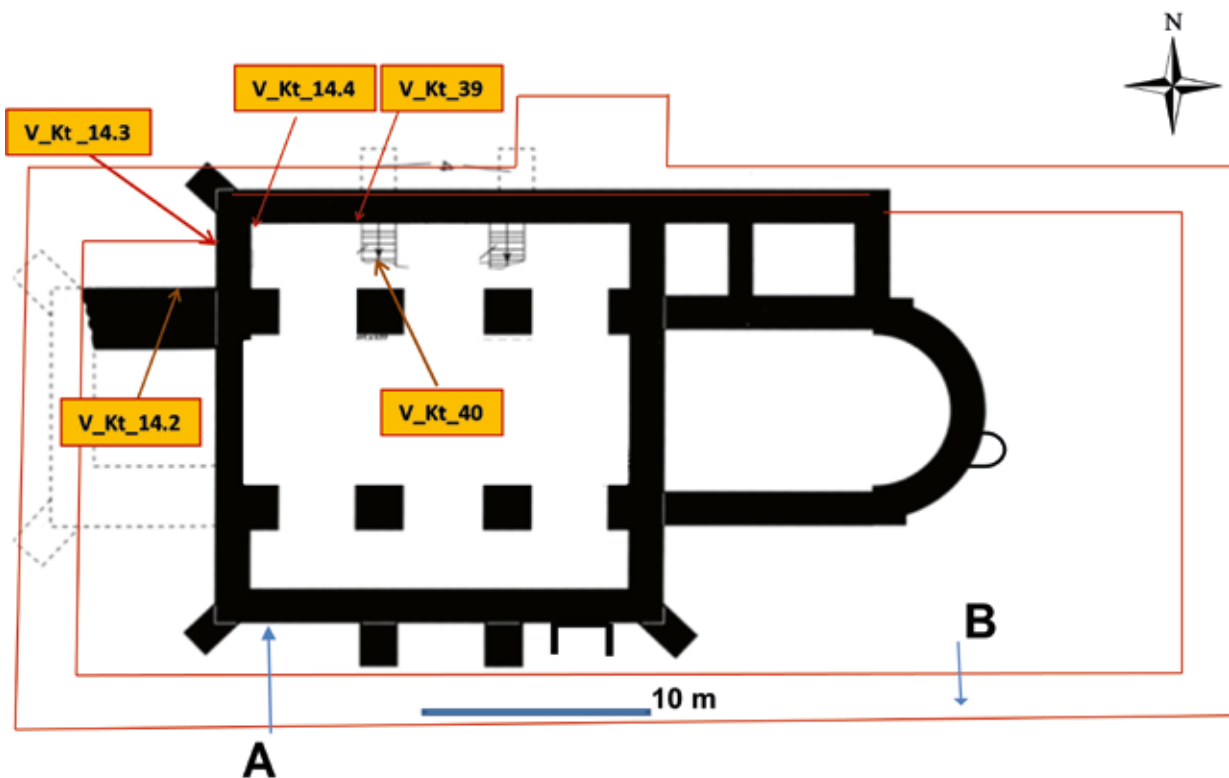
Sprendžiant LDK teritorijoje gamintų ankstyviausių plytų gamybos technologijų galimo perimamumo klausimus, buvo nutarta Lucko pilies plytas palyginti su chronologiškai ankstyvesnėmis vilnietišku mūrų plytomis (žr. 1 lent.).

Ankstyvosios katedros pamatai datuojami skirtingai – priklauso nuo tyrėjų interpretacijos. Vieni juos sieja su ankstyvąja katedra, kuri, esą, pradėta statyti 1250 m., ir kurioje galimai 1253 m. buvo karūnuotas LDK valdovas Mindaugas (Kitkauskas 2012, 202, 205).

Kiti pirmosios bažnyčios statybą sieja su pranciškoniais, kuriems apie 1320 metus maldos namus pastatė Gediminas, valdęs 1316–1341 m. (Vaitkevičius 2010, 61). Trečių nuomone, senoji katedra statyta valdant Jogailai ir sietina su 1387 m. vykusiu Lietuvos krikštu (Remecas 2010, 82).

Kadangi šiame straipsnyje neketiname diskutuoti dėl katedros mūrų statybos chronologijos, apibrėždami ankstyvosios katedros statybos laiką, pasiremsime pirmųjų dviejų tyrėjų grupių hipotetinėmis, mūsų požiūriu kaip labiausiai tikėtinomis, datomis.

Keturi plytų ėminiai paimti iš mūro, Napoleono Kitkausko priskiriamo I katedros statybos etapui (2 pav.). Tai – „kvadratinio pastato“ Š ir V siena bei bokšto-varpinės Š siena: V_KT_39, V_KT_14.2-4. Penktas ėminys – V_KT_40 – iš mūro, prišlieto prie statinio Š sienos pamato. N. Kitkauskas jį priskiria



2 pav. Katedros planas su pažymėtomis plytų ėminių vietomis. Autoriai – S. Sarcevičius, R. Taraškevičius.

Paiškinimai. A – ankstyvosios katedros, statytos apie 1250–1319 m., planas, B – katedros, statytos XIV a. pabaigoje, sienų kontūras.

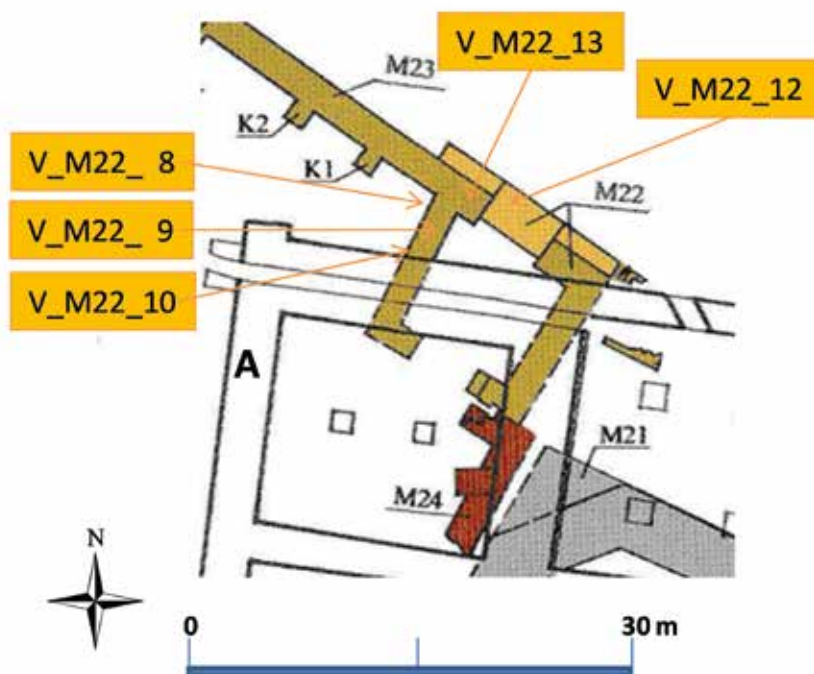
Fig. 2. Plan of Vilnius Cathedral showing locations of brick samples. Auth. S. Sarcevičius, R. Taraškevičius.

Explanations: A – plan of the Early Cathedral built around 1250–1319, B – outline of the walls of the Cathedral built at the end of the 14th century.

II statybos etapui ir sieja su „Perkūno šventyklos“ laiptais. Tyrėja Oksana Valionienė nesutinka su tokiu traktuote ir šį mūrą priskiria „pamatų tinklo“ konstrukcijai, kuri, esą, buvo įrengta bažnyčią rekonstruojant – mūrijant skliautus (Valionienė 2017a, 12–14, Валенене 2017b, 86–87) (2 pav.). Jos nuomone, rekonstruojant iki pusės metro buvo pakeltas pirminis bažnyčios grindų lygis. Tyrėja teigia, kad ši konstrukcija galėjo būti įrengta Jogailos laikais 1387 m., todėl gali būti susijusi su N. Kitkausko išskirtu III katedros statybos etapu (Valionienė 2017a, 13). Rekonstruojant, esą, buvo nugriautos sienos ir senosios katedros pamatų vietoje išmūryta nauja bažnyčia. Pastaroji sudegusi 1399 m.; tai įrodo numizmatiniai duomenys (Remecas 2010, 82).

Iš Vilniaus pilies paimtos penkių plytų nuoskalos: V_M22_8–10, 12, 13: trys – iš šiaurinių vartų bokšto V sienos, dvi – iš to paties bokšto Š sienos (1 lent., 3 pav.).

Kai kurių tyrėjų nuomone, vadinamasis „didysis“ gynybinis Žemutinės pilies aptvaras buvo baigtas mūryti iki XIV a. vidurio (Girlevičius 2009, 141). Kadangi M22 su prie jos priglausta gynybine siena M23 jungė mažąjį aptvarą su didžiuoju, veikiausiai neapibrėžtume, jei laikytume, kad bokšto vartai M22 buvo baigti mūryti valdant Gediminui, t. y. iki 1341 metų. N. Kitkauskas šiaurinių vartų bokštą priskiria ankstyvesiems mūrams, kurių plytos „perrištos baltiškuoju“ būdu. Iš viso šiai „perrišai“ Žemutinės pilies teritorijoje priskiriama ne mažiau kaip 40 sienos fragmentų (Kitkauskas 2009, 51–53). Tyrėjas juos skaido į tris



3 pav. Vilniaus pilies mūrų plano fragmentas su pažymėtomis vartų bokšto M22 plytų ėminių vietomis (Kitkauskas 2009, 37, pav. 27)

Paaškinimai. Mėginių identifikuojančios santrumpos atitinka pateiktas 1 lent.; A – ŠV pilies rūmų dalis, statyta XVI a. I pusėje; XIII a. pabaigoje – XIV a. I pusėje statytų mūrų liekanos: M21 – kvadratinis bokštas, M23 – gynybinė siena su kontraforsais (K1, K2), M24 – neaiškios paskirties mūras

Fig. 3. Masonry plan of Vilnius Castle showing the location of brick samples from the gate tower marked as M22 (Kitkauskas 2009, 37, Fig. 27).

Explanations. The identifying abbreviations correspond to those in Table 1, A – NW part of the Castle Palace built in the first half of the 16th century, the remnants of the masonry dating from the late 13th century to the first half of the 14th century: M21 – square tower, M23 – defensive wall with counterforts (K1 K2), M24 – masonry of unknown destination.

statybos etapas. Šiaurinis vartų bokštas M22, kaip ir prie jo esanti gynybinė siena M23 su kontraforsais, priskiriami III etapui, autoriaus datuojamam XIII a. pabaiga – XIV a. viduriu (3 pav.) (Kitkauskas 2009, 51–53, lent. 1; Kitkauskas 2012, 148, pav. 2). Nepaisant šios nuomonės, dendrologinių tyrimų duomenys šio etapo pradžią rodo esant ne anksčiau kaip 1326 metus (Pukienė, Ožalas 2011, 150).

Taigi lyginame plytas statinių, kurių ilgiausias sumūrijimo laikotarpis, skaičiuojant nuo statybų pradžios, apimtų 137 (1250–1387 m.), o trumpiausias – 67 metus (1320–1387 m.) (žr. 1 lent.). Chronologine tvarka tiriami objektai išsidėsto šia seka: katedra → Vilniaus pilis → Lucko pilis.

Nagrinėjant plytų gamybos technologijų klausimus, labai svarbūs vietinių molio – pagrindinės plytų žaliavos – duomenys. Radus būdą, kaip suderinti cheminius plytų (galutinės produkcijos) ir molio (žaliavos) duomenis, tikėtina, būtų įmanoma išsiaiškinti, kokius gamybinius amatininko reikalavimus tenkino, o kokių netenkino vietinė žaliava. Tai atskleistų ir įvairialypę plytos molio mišinio receptūrą. Tokiai analizei atlikti reikėtų turėti ir pakankamai gausią molio ėminių cheminių kiekių duomenų bazę. Deja, straipsnio autoriai neturėjo tokių duomenų iš Lucko, nors literatūroje minima, kad vietiniai kvarterė susiformavę moliai, gulintys ant ankstesnių karbonatinių (mergelio, kreidos) sluoksnių, susidariusių ankstyvajame kreidos

laikotarpyje, turi daug CaO (Атлас 1990, 4, pav. 7), todėl šiame tyrime teko tenkintis tik Vilniaus mūrų plytų cheminės sudėties palyginimu su supančių molytynų kelių pagrindinių analičių kiekiu, pateiktą šiai temai skirtuose literatūros šaltiniuose (žr. 3 lent.), chemine sudėtimi.

Mokslininkai, rašę apie Lietuvos molytynų formavimąsi, konstatavo, kad didžiausia plytų gamybai naudotino molio dalis yra kvartero laikotarpiu. Šiame geologiniame periode nuosėdas suklojo atslinkę iš Skandinavijos ledynai, kurie tris kartus buvo uždenę Lietuvos teritoriją (Guobytė 2014, 19–20, lent. 1, 2). Stambiausias Vilniaus reljefo formas sukūrė priešpaskutinis – Žemaitijos (II žm) – Medininkų (II md) ir paskutinis – vėlyvojo Nemuno (nm) ledynmetis, ypač paskutinės jo stadijos – Baltijos (III bl) ir Grūdės (III gr) (*ten pat*).

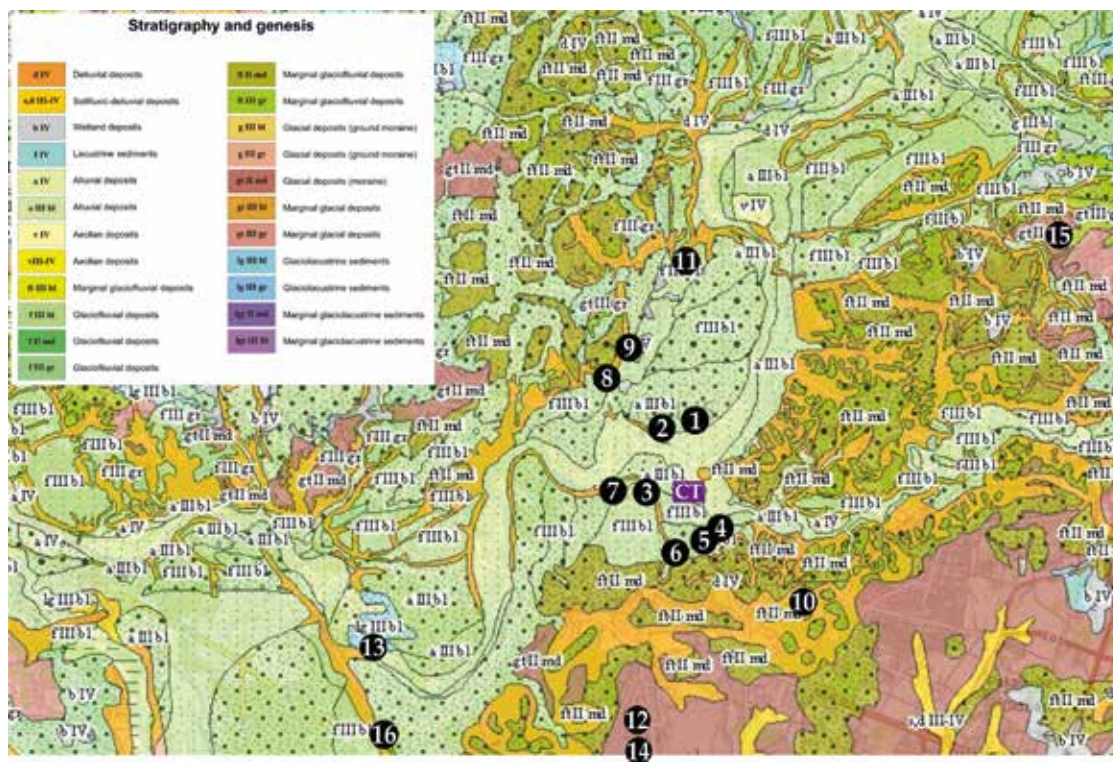
Vilniaus apylinkėse molis formavosi skirtingomis geologinėmis sąlygomis – tai ir yra laikoma išskirtiniu šio regiono bruožu. Buvusių molio radimviečių geomorfologinių sąlygų analizė leidžia teigti, kad molio klodų dažniausiai aptinkama teigiamų reljefo formų šlaituose. Mokslininkų išskiriami trys genetiniai molio radimviečių tipai: 1) limnoglacialinis, 2) marginalinis bei 3) slėninis (Basalykas 1955; Basalykas, Dvareckas 1981; Karmaza 2005).

Limnoglacialinio (ledyno tirpsmo vandenų) tipo molio radimvietės susijusios su limnoglacialiniais mažo hidrodinaminio aktyvumo baseiniais. Prieledyninėje zonoje, esant reljefo polinkiui ledyno link, išsilieja didelės ir mažos marios, kuriose dėl gausensnio sąnašavimo tiek tiesiogiai nuo ledyno, tiek ir iš jau anksčiau atsilaisvinusios teritorijos susikaupia didelis kiekis smėlingų–aleuritingų–molingų nuosėdų. Pagal paleogeografinės šių baseinų vystymosi sąlygas, nusėdusios medžiagos ypatybes, radimviečių sandarą ir nuosėdų slūgsojimą išskirtos dvi molio radimviečių rūšys: didžiųjų ir vietinių limnoglacialinių baseinų. Vilniaus apylinkėse susitvenkdavo ne dideli limnoglacialiniai baseinai, o tik vietinės prieledyninės marios, todėl molytynų randama pagrindinių morenų

lygumose ir tarpkalvinėse galinių morenų srityse. Jie dažniausiai sudaryti iš aleuritingų–molingų menkai juostuotų 0,5–2,5 m storio darinių (Karmaza 2005, 3–4). Molytynų aptinkama Kirtimų plynaukštėje (Salininkai, Kuprioniškės, Meškoniai); jie susidarė per paskutinį didžiulį (Grūdės) Nemuno ledynmečio antslinkį. Kirtimų plynaukštė buvo apsemta labai aukšto prieledyninio baseino (*ten pat*, 4). Prie limnoglacialinio tipo molio radimviečių priskirtina jų atmaina – limnoglacialinių nuogulų luistai, kai molio sedimentacija vyko ties aktyvaus ledyno pakraščiu. Galinių morenų gūbrius ir limnoglacialines nuogulas ledynas sustūmė iš savo pirmų slūgsojimo vietų. Šiam tipui priklauso Panerių ir Dolnos molio radimvietės. Jose molis slūgso luistais, kurių ilgis siekia 300–400, bet plotis neviršija 100 metrų.

Vilniaus apylinkėse marginalinio genetinio tipo molio yra tik dviejose vietose – Dvarčionyse ir Riškėse (Grybiškėse). Jis čia slūgso galinių morenų srityje ir ledynų buvo sustumtas iš savo pirmų slūgsojimo vietų, todėl molio storumė kaiti, suraukšlėta ir sujaukta (*ten pat*, 5). Molytynų, susiformavusių per Baltijos stadijos antslinkį, aptinkama į šiaurę nuo Vilniaus (Tarandė, Užubaliai) (*ten pat*).

Slėninio genetinio tipo molytynų aptikta Neries slėnyje. Mokslininkai išskiria dviejų tipų tokio molio radimvietes. Pirmo tipo aptiktos po atsikūrusio slėnio aliuviu, taigi interglacialinio slėnio storumėje, antro – naujame aliuvyje (Baltakis *ir kt.* 1982; Dvareckas 1961; Petrulis 1958). Senesnės generacijos juostuotasis molis slūgso Neries III, IV, V ir VI terasų cokoliuose. Šie molio lęšiai yra dislokuoti, kadangi susidarė ledynui artėjant, o jaunesnės generacijos moliai slūgso horizontaliai, nes susiformavo ledynui traukiantis. Jaunesnės generacijos juostuotojo molio lęšių gausu Grigiškių, Jočionių, Bukčių apylinkėse, dab. Konstitucijos prospekto aplinkoje. Šis molis, slūgsantis negiliai, po 1–2 m storio salpinio aliuvio sluoksniu, kaupėsi protakose bei senvagėse (Karmaza 2005, 5). Šio molio aptinkama buvusiuose termokarstiniuose salpos ežerėliuose. Tai ypač būdinga Neries III terasai,



4 pav. Geologinis Vilniaus kvartero žemėlapis (Kvarteras 2024) su pažymėtomis molynų, iš kurių imti ėminiai, vietomis. *Autoriai* – R. Taraškevičius, S. Sarcevičius.

Paaikškinimas. Molynų numeracija atitinka 2-os lent. ID

Fig. 4. Geological map of the Vilnius Quaternary (Kvarteras, 2024) with the locations of the sampled clays marked. *Auth.* R. Taraškevičius, S. Sarcevičius.

Explanation. The numbering of the clay deposits corresponds to ID in Table 2.

kuri kaip tik šiltajame biolingio laikotarpyje buvo salpa. Daug tuo metu dumbančių vietų nebuvo užnešta sąnašomis – liko uždaras daubos, kuriose susidarė ežeriukų juosta III–VI terasose.

Šio straipsnio autoriai jų ištirtų vilnietiškų plytų cheminės sudėties duomenis palygino su chemine kvartero laikotarpyje susiformavusių molio klodų sudėtimi. Klodai yra iš Vilniaus istorinių priemiesčių ir artimiausių apylinkių, šiuo metu patenkančių į Vilniaus teritoriją. Iš viso pasitelkti 69 molio sluoksnių (ėminių) analizės rezultatai iš dvylikos Vilniaus vietovių: Šnapiškių (ID 1,8), Subačiaus (ID 4), Aštriojo Galo (ID 5), Rūdninkų (ID 4), Trakų (ID 3) istorinių priemiesčių, dabartinių Naujamiesčio (ID 7), Ribiškių (ID 10), Panerių (ID 16), Baltupių

(ID 11), Salininkų (ID 12, 14), Dvarčionių (ID 15) ir Bukčių (ID 13) (4 pav., 2 lent.), taip pat duomenys keturių molio ėminių iš kvartero laikotarpio molyno Trakų raj. (ID 17).

Šie duomenys buvo pasitelkti naudojant skirtingus šaltinius. Dalis medžiagos yra geologinėse ataskaitose ir saugoma Lietuvos geologijos tarnybos (LGT) ir Gamtos tyrimų centro (GTC) archyvuose (Mikaila 1952; Tijūnaitė 1941; Галицкий 1941; Рогольский 1951a; 1951b; Симачева, Жальпите 1954; Якушкин 1947a; 1947b). Kita dalis duomenų, patiems atlikus moliių mėginių rentgeno fluorescencinę analizę, buvo gauta šio straipsnio autorių. Pastaruoju atveju ėminiai buvo paimti 2005–2015 m. Vilniuje vykdant archeologinius tyrimus.

ID	Nr.	Vietovės pavadinimas. Adresas. Koordinatės Location, address and co- ordinates	Gylis (m) Depth (m)	Altitudė (m) Altitude (m)	Genetinis tipas Genetic type	Šaltinis Source	Atstumas iki Žemutinės pilies (km)
		Šnipiškių priemiestis					
1	1	Rinktinės /A. Juozapavičiaus g. 54.692194, 25.289035	1,3	100	3. Neries III	Straipsnio autorių duomenys	0,7
2	2	Kalvarijų g.2 54.692811, 25.279378	3,2	100,4	„	„	1
		Trakų priemiestis (Pohulianka)					
3	3	J. Basanavičiaus 9b-c 54.681005, 25.275198	1,2	116,1	„	„	1,1
3	4		3,2	116,4	3. Neries IV	„	
		Subačiaus priemiestis					
4	5, 6	Subačiaus 26 Gr.11 54.676976, 25.294924	4,6–6	125	3. Neries V	„	1,1
4	7	54.676571, 25.294447 Gr.1	5,4–6,4	127	„	„	
4	8, 9	Gr.11	8,4–10,2	121	„	„	
4	10 ,11	Gr.1	10,2–15	122	„	„	
4	12	Gr.11	11	119	„	„	
		Aštriojo Galo priemiestis					
5	13	A. Strazdelio g. 54.675284, 25.292546	1	131	3. Neries VI	„	1,2
5	14	A. Strazdelio 26 54.675204, 25.292726	1,5	133	„	„	
		Rūdninkų priemiestis					
6	15	Sodų 14 54.672292, 25.284792	1,3	143	3. Neries VII	„	1,5
		Naujamiestis					
7	16	J. Basanavičiaus 36 54.68087, 25.26429	1	135	„	„	1,6
		Šnipiškių priemiestis					
8	17	Lvivo 105A 54.702305, 25.265313	1,5	103	3. Neries III	„	2,4
9	18	Linkmenų g. (Strycharska) 54.703486, 25.267923	3,5	105–115	3. Neries IV	Галицкий 1941	2,5
9	19		7		„	„	

2 lent. Vilniaus su priemiesčiais bei Trakų raj. molio ėminių aprašas. Autorius – S. Sarcevičius

Paaiškinimai. ID – molyno numeracija, atitinkanti 4 pav.; Nr. – molio ėminio numeris; Gr. – gręžinys; Šr – šurfas; „ – tas pats; toks pat; tiek pat; nm ir md – Nemuno ir Medininkų ledynmetis, nustatyta pagal Karmaza 2005. Neries terasos nustatytos pagal aukščius pagal Guobyte 2014, 56–57, lent. 3; genetiniai molio tipai: 1 – limnoglacialinis, 2 – marginalinis, 3 – slėninis

Table 2. Inventory of clay samples from the city of Vilnius with its suburbs and Trakai district. Auth. S. Sarcevičius.

Explanations. ID – clay deposit numbering corresponding to Fig. 4; Nr. – clay sample number; Gr – borehole; Šr – pit; „ – the same; Str. aut. duom. – data of manuscript authors; nm – Nemunas Glaciation; md – Medininkai Glaciation, determined according to Karmaza 2005. The terraces of the Neris are defined by the heights from Guobyte 2014, 56-57, Table 3; Clay genetic types: 1 – glaciolacustrine, 2 – marginal, 3 – valley. Atstumas... – distance from the Lower Castle (km).

Tęsinys →

ID	Nr.	Vietovės pavadinimas. Adresas. Koordinatės Location, address and co- ordinates	Gylis (m) Depth (m)	Altitudė (m) Altitude (m)	Genetinis tipas Genetic type	Šaltinis Source	Atstumas iki Žemutinės pilies (km)
		Ribiškės					
10	20	54.660633, 25.314336	0,8–4	170–172	2. IImd	Тижунaitė 1941	3,2
10	21		1–4		„	„	
		Baltupiai					
11	22	J. Balčikonio / K. Ulvydo g. 54.719039, 25.284983 Gr.8	0,4–2,5	105–115	3. Neries IV	Якушкин 1947a	4
„	23	Gr.27	0,7–2	106–112	„	„	
„	24	Gr.27	1–6	„	„	„	
„	25	Šr.1	3–7	„	„	„	
„	26	Gr. At.	7–11	„	„	„	
		Salininkai					
12	27	S. Dariaus ir S. Girėno g. 54.630845, 25.269457 Gr.41	0,3–4,7	183	1. IImd	„	5,9
„	28	Gr.36	1–4,7	182	„	„	
„	29	Gr.18	2–4	181	„	„	
„	30	Gr.32	2–8,5	„	„	„	
„	31	Gr.21	2–9,5	„	„	„	
		Bukčiai					
13	32	Bukčių 80c, 86–88 54.657359, 25.196543 Šr.6	0,2–0,7	104–109	3. Neries III	Рогальский 1951b	6,6
„	33	Šr.13	0,3–3,9	„	„	„	
„	34	Šr.110	0,5–1,7	„	„	„	
„	35	Šr.114	1–4,6	„	„	„	
		Salininkai					
14	36	Sakalaičių Sodų 4-oji g. 54.619541, 25.268513 Gr.183	0,2–1,5	181	1. IImd	Симачева ir kt. 1954	7,2
„	37	Gr.194	0,2–3,3	„	„	„	
„	38	Gr.152	0,2–4,4	„	„	„	
„	39	Gr.158	0,3–1,2	„	„	„	
„	40	Gr.218	0,3–2	„	„	„	
„	41	Gr.136	0,3–2,5	„	„	„	
„	42	Gr.141	0,3–2,7	„	„	„	
„	43	Gr.204	0,3–3,3	„	„	„	
„	44	Gr.224	0,6–1,9	„	„	„	
„	45	Šr.1	0,6–2,3	180	„	„	
„	46	Šr.2	0,8–4,9	„	„	„	
„	47	Šr.3	1,5–5,5	179	„	„	
„	48	Gr.171	1,8–6,3	„	„	„	

ID	Nr.	Vietovės pavadinimas. Adresas. Koordinatės Location, address and co- ordinates	Gylis (m) Depth (m)	Altitudė (m) Altitude (m)	Genetinis tipas Genetic type	Šaltinis Source	Atstumas iki Žemutinės pilies (km)
		Dvarčionys					
15	49	Dvarčionių 8-4, 20-18, 23, 25-39 54.724914, 25.380904 Karjeras	0,3–7	170–195	2. nm	Якушкин 1947b	7,6
„	50	„	1,1–2,1	„	„	„	
„	51	„	1,1–6,4	„	„	„	
„	52	„	1,3–2,5	„	„	„	
„	53	„	1,3–7,5	„	„	„	
„	54	„	1,5–6,5	„	„	„	
„	55	„	2–5	„	„	„	
„	56	Gr.1	2,1–6,4	„	„	„	
„	57	„	2,5–6,1	„	„	„	
„	58	Gr.6	3,3–6,1	„	„	„	
„	59	„	5,0–8,6	„	„	„	
„	60	Gr.17	6,1–14,5	„	„	„	
„	61	„	6,1–8,8	„	„	„	
„	62	Gr.16	6,5–18,1	„	„	„	
„	63	Gr.14	8,4–20,8	„	„	„	
		Paneriai					
16	64	Savanorių 278 54.639071, 25.186608 Šr.12	0,2–5	169–170	1. nm	Рогальский 1951a	8,2
„	65	„	0,5–2,6	„	„	„	
„	66	Šr.114	0,8–4,5	„	„	„	
„	67	„	2,6–5,7	„	„	„	
„	68	Šr.129	4,5–6,6	„	„	„	
„	69	„	5,4–11,2	„	„	„	
		Trakų raj.					
17	70	Žuklijų k. 54.512579, 24.674911 Gr.1	0,5–1,7	167	1. IImd	Mikaila 1952	44
„	71	Gr.2	2,5–4		„	„	
„	72	Gr.2	5–7		„	„	
„	73	Gr.2	7,5–8,5		„	„	

Molynai pagal minėtus genetinius tipus išsidėsto tokia tvarka:

limnoglacialiniam (1) priskirtini Salininkų (ID 12, 14), Panerių (ID 16) ir Trakų rajono (ID 17), marginaliniam (2) – Ribiškės (ID 10) ir Dvarčionys (ID 15), slėniniam (3) – Neries III–IV terasoms – Šnipiškių (ID 1, 2, 8, 9), Trakų (ID 3) istorinių priemiesčių bei

Bukčių (ID 13), Baltupių (ID 11). Neries V terasos molijų ėminiai imti iš Subačiaus priemiesčio (ID 4), Neries VI terasos – iš Aštriojo Galo istorinio priemiesčio (ID 5), Neries VII terasos – iš Rūdninkų istorinio priemiesčio (ID 6) bei Naujamiesčio (ID 7).

Tyrimų metodai

Visi plytų ėminiai tirti rentgeno fluorescencija. Šis analičių visuminių kiekių nustatymo metodas įvairiausiems tikslams yra bene patogiausias ir todėl plačiai taikomas pasaulyje (Schackley 2011; Hall 2017). Kaip vienas iš svarbesnių, nustatant visuminius analičių kiekius, jis pasitelkiamas ir archeometrijai, tiriant cheminę radinių sudėtį. Tiek mūsų tyrimui taikyta įranga, t. y. energijos dispersinės rentgeno fluorescencinės analizės spektrometras *Spectro Xepos* (Vokietija), tiek ja analizuoti bandinių parengimo darbai (mėginių malimas → homogenizavimas, 4,00 g mėginio sumaišant su rišikliu *Licowax C* → tablečių presavimas), taip pat rezultatų verifikavimas tarptautinių pamatinių mėginių tyrimais bei pasiekti analizės patikimumo įverčiai jau anksčiau yra išsamiai aprašyti metodinio pobūdžio publikacijoje (Taraškevičius *ir kt.* 2013), taip pat nacionalinėse (Sarcevičius, Taraškevičius 2015; 2020; Bliujienė *et al.* 2012; Bagdzevičienė *ir kt.* 2020) ir tarptautinėse publikacijose (Taraškevičius *et al.* 2012; 2019; Stančikaitė *et al.* 2013; Bliujienė *et al.* 2021; Šatavičė *et al.* 2022).

Šioje publikacijoje yra pateikiami ir apibendrinami 15-os analičių kiekiai – Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti ir Zr. Aštuonios iš jų – Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Si ir Ti dažniausiai sudaro pagrindinius žemės mineralus. Tai įgalina tikslingai, t. y. remiantis geocheminėmis-mineraloginėmis žiniomis, svarstyti ir hipotetizuoti apie plytų gamybai taikytas molio masės paruošimo technologijas bei parodyti jų specifškumą ne tik remiantis pagrindinėmis aštuoniomis analitėmis, bet taip pat pasitelkus vadinamąsias mažąsias analites – Ba, Ga, Nb, Rb, Sr, Th ir Zr.

Neišvengiamos koreliacinės geocheminių duomenų (analičių) sąsajos su atitinkamais molį ar smėlingus darinius dažniausiai formuojančiais mineralais parodytos anksčiau (Taraškevičius *et al.* 2012; Stančikaitė *et al.* 2013; Taraškevičius *et al.* 2019;

Šatavičė *et al.* 2022; Stankevičius *et al.* 2023). Tai įgalino ir šioje publikacijoje išbandyti geocheminių tyrimų metodų galimybes, nes analizuoti cheminiai elementai rodo mineralinę plytų sudėtį. Todėl rentgeno fluorescencinės analizės duomenys buvo panaudoti taikant matematinės statistikos metodus, pirmiausia pasirenkant hierarchinę klasterinę jungimo analizę, grupuojant ne tik analites, bet ir pastarųjų tarpusavio sąsajų panašumų nulemtas giminiškomis receptūromis pasižyminčias plytas. Analitės, priklausomai nuo mineralinės sudėties sąsajų nagrinėjamuose gaminiuose, mūsų atveju – plytose, kaip ir jų žaliavose, jungiamos hierarchiškai į vizualizuotas klasterių dendrogramas pagal geocheminės pasitelkto analičių rinkinio sudėties panašumą. Tuose pačiuose elementariuose klasteriuose arba gretimuose elementariuose ir aukštesnės hierarchijos to paties kamieno klasteriuose apjungiami panašios cheminės sudėties plytų mėginiai, todėl klasterinės analizės taikymas teikia galimybę atpažinti giminiškus radinius, hipotetizuoti jų bendrumą, įskaitant kilmę, žaliavas ir net gamybos technologijas. Dėl tokių galimybių hierarchinė klasterinė jungimo analizė plačiai taikoma archeologijai (Buxeda i Garrigos *et al.* 2001; Glascock *et al.* 2004; Dias *et al.* 2010; Barone *et al.* 2011; Taraškevičius *et al.* 2013; Sarcevičius, Taraškevičius 2015; Taraškevičius *et al.* 2019; Gutsuz *et al.* 2017; Waksman 2017).

Apžvelgiant, kaip geocheminiai tyrimo metodai taikomi Lietuvos archeologijoje, paminėtas reikšmingas klasterinės analizės vaidmuo (Taraškevičius *ir kt.* 2013, 250–253). Ji taikyta tiek grupuojant analites (Taraškevičius *ir kt.* 2013, 294; Taraškevičius *et al.* 2019, 145), tiek tiriamus mėginius (Taraškevičius *ir kt.* 2013, 277–278; Taraškevičius *et al.* 2019, 146). Mūsų tyrimų atveju siekiama klasterinės analizės galimybes panaudoti ne tik hipotetizuojant apie įvairių plytų gamybos receptūrų panašumus, bet ir bandant elementinę plytų sudėtį susieti su potencialiomis jų žaliavomis, kurios didžiąja dalimi yra moliai (Taraškevičius *et al.* 2019, 139–155), galimai net spėjant

apie jų telkinius. Klasterinei analičių analizei buvo panaudoti standartizuotieji kiekiai.

Analizuojant duomenis, panaudotas statistinių programų paketas STATISTICA 9.0, *StatSoft, Inc.* (1984–2007). Ankstesnėje publikacijoje (Taraškevičius *et al.* 2019) eksperimentuota su šiame pakete esančiais hierarchinės klasterinės analizės jungimo metodais ir Euklido bei Manhatano (*City-block*) atstumais, siekiant išaiškinti plytų grupavimui naudingus būdus. Nustatyta, kad naudingesni trys jungimo metodai: *Wardo* (Ward 1963), pilnosios jungties (*Complete Linkage*) (Kopp 1978) ir svertinės vidutinės jungties (*Weighted Pair-Group Average*) (Sokal, Sneath 1963). Iš dviejų atstumo matų geresni Manhatano atstumo privalumai. Būtent šie metodai ir šis atstumas pasirinkti plytoms grupuoti. Naudotos visos 15 analičių, prieš tai jas standartizuojant statistiniame pakete. Analitėms grupuoti ir visų trijų mūrų 15-ai plytų, ir kiekvieno mūro atskirai naudotas *Wardo* (Ward 1969) metodas ir $1-r$ atstumas, kur r yra Pearsono koreliacijos koeficientas.

15-os plytų analičių suskirstymui į grupes (15 plytų aibėje) buvo naudingas ir kitas metodas – faktorinė analizė, tiksliau – pagrindinių komponenčių su varimakso posūkiu metodas, kaip vienas iš taikomų geocheminiams tyrimams ypač geologijoje (Chudasama, Romppanen 2024). Faktorinė analizė naudinga dar ir tuo, kad pagal jos rezultatus galima vizualizuoti ir mėginių pasiskirstymą, todėl aktuali archeologijai: pastaruoju metu ji derinama su kitais daugiamačių statistikos metodais (Dirix *et al.* 2013, 2968; Hafez *et al.* 2017, 455, 458; Ruschioni *et al.* 2023, 8).

Šis metodas skirtas daugeliui kintamųjų (mūsų atveju tai yra 15 analičių) apibendrinti keliais faktoriais, kurie interpretuojami pagal teigiamą ar neigiamą kintamųjų koreliaciją su jais, t. y. pagal faktorių apkrovas. Pagrindinių komponenčių metodo ypatumas tas, kad pirmasis faktorius visad labiausiai kinta – turi didžiausią dispersiją, o po jo einančių nepriklausomų nuo ankstesnių faktorių kintamumas vis mažėja. Paprastai pakanka kelių faktorių, siekiant

paaiškinti didžiąją dalį bendros dispersijos. Tiesa, po varimakso posūkio, skirto pagelbėti interpretuoti apkrovų matricą, pasitaiko, kad tolimesnio faktoriaus dispersija viršija einančio prieš jį. Keletas teigiamai koreliuojančių su tuo pačiu faktoriumi analičių sudaro vieną grupę, o neigiamai koreliuojančių – kitą. Su tuo pačiu faktoriumi teigiamai ir neigiamai koreliuojančių analičių grupės yra kontrastiškos, o su kitu faktoriumi koreliuojančių elementų grupė rodo jos atsiskyrimą dėl hipotetinių priežasčių. Kadangi kiekviena analizė formuoja visų faktorių apkrovas, grupėms išskirti ir interpretuoti tikslinga panaudoti tik reikšmingas. Dydis, nuo kurio apkrova laikoma reikšminga, priklauso nuo mėginių skaičiaus ir pasirinkto reikšmingumo lygio. Pastarasis paprastai yra 0,05, bet gali būti ir mažesnis, ir tai padeda išskirti pačius svarbiausius grupei interpretuoti kintamuosius. Vis dėlto kartais ta pati analizė formuoja net ir reikšmingas kelių faktorių apkrovas, todėl jos negalima interpretuoti vienareikšmiškai, t. y. grupės persidengia. Šiuo požiūriu klasterinė analizė formuoja nepersidengiančias grupes, bet tai ne visada reiškia, kad visos klasteriui priskirtos analizės tarpusavyje reikšmingai koreliuoja. Šie du, beveik alternatyvūs, tačiau turintys savų išraiškos privalumų statistiniai klasterinės ir faktorinės analizės metodai pasitelkti siekiant išskirti tiek „indikacinę“ molio analičių grupę, būdingą plytų receptūrose naudotiems moliams, tiek nustatyti jai opozicines.

Mūrų plytų ypatumams, jų panašumui bei skirtumams nustatyti taikyti ir kiti parametriniai ir neparimetriniai statistiniai metodai, labiau pasitelkiant pastaruosius, kurie nereikalauja atitikimo normaliam skirstiniui patikros. Tai lėmė ir mažas plytų mėginių skaičius. Iš parametrinių įverčių apskaičiuoti tik vidurkiai ir variacijos koeficientai, neretai pateikiami publikacijose, tačiau vietoje vidurkių mes labiau remiamės medianomis kaip neparimetriniu įverčiu. Jos įgalino išaiškinti, kuriuose mūruose yra didžiausi, o kuriuose mažiausi kiekvienos analizės kiekiai. Medianų santykių reikšmės parodė skirtumų tarp

objektų porų dydį, o programinėje EXCEL įrangoje esanti funkcija, skirta sąlyginiam spalvų formatavimui, dar labiau juos išryškino. Ši metodologinė galimybė pastaruoju metu vis plačiau naudojama, mūsų – taip pat (Rapalis *et al.* 2021; Šatavičė *et al.* 2022; Stankevičius *et al.* 2023).

Variacijos koeficientai parodė, kuriuose mūsųose kintamumas didžiausias ir mažiausias. Jiems, taip pat visų 15 plytų rentgeno fluorescencinės analizės duomenims irgi taikytas sąlyginis spalvų formatavimas.

Kadangi tik analitės medianų santykių didumas dar nepasako, ar dviejų mūrų plytose jos skiriasi reikšmingai, ar nereikšmingai, reikėjo statistiškai patikrinti šią hipotezę. Šiam tikslui pasitelktas neparametrinis U testas (Mann, Whitney 1947). Dėl mažo mėginių skaičiaus atsižvelgta tik į U statistiką atitinkančią tikimybę p . Esant $p < 0,05$ (šios publikacijos atveju), skirtumai buvo laikomi reikšmingais, $0,05 < p < 0,06$ – traktuojami kaip santykiškai reikšmingi (artimi reikšmingiems), o $p > 0,06$ – kaip nereikšmingi. Šie statistiniai metodai padėjo išaiškinti mūrų plytų cheminės sudėties panašumus ir skirtumus.

Ieškant sąsajų tarp dviejų analičių, irgi pasirinkta apskaičiuoti neparametrinį Spearmano koreliacijos koeficientą. Reikšmingi ($p < 0,05$) teigiami ar neigiami koeficientai padėjo interpretuoti visų trijų objektų analičių hierarchinės klasterinės jungimo analizės dendrogramą, o koeficientai, nustatyti pagal kiekvieno mūro plytų analizės duomenis, patarnavo atitinkamoms elementinėms dendrogramoms paaiškinti ir geocheminiams mūrų ypatumams išryškinti. Tai įgalino kelti hipotezes apie įvairių plytų gamybos receptūrų panašumus (Taraškevičius *et al.* 2019). Dar mažiau griežtas tikimybinis skirstymas pagal p lygmenis įgalino pateikti hipotetines išvagas apie lyderiaujančius cheminius elementus ir jų palydas, t. y.: i) $p < 0,05$ lygmenyje reikšmingai teigiamai koreliuojančias vadinsime Al lydinčiomis; ii) teigiamai $0,05 < p < 0,20$ lygmenyje – galbūt Al lydinčiomis; iii) $p < 0,05$ lygmenyje reikšmingai, tačiau neigiamai

koreliuojančias – nesusijusiomis akcesorinėmis; iv) neigiamai $0,05 < p < 0,20$ lygmenyje – galbūt nesusijusioms akcesorinėmis; v) analites, kurių tiek teigiami, tiek neigiami koreliacijos koeficientai su Al gali būti įvertinti tik $p > 0,20$ lygmenyje, priskirsime neaiškios kilmės grupei.

Vyraujančioje daugumoje lentelių ir paveikslų analites mes pateikėme ne oksidų, bet monoelementine išraiška. Tai kitaip nei iki šiol daugumoje publikacijų tiek Lietuvoje, tiek užsienyje, ypač aptariant žaliavinius molius ir iš jų padarytus gaminius, kur cheminiai elementai pateikiami oksidų pavidalu. Gali būti, kad tai atskiro aptarimo reikalaujantis klausimas: kuo naudingesnė viena ar kita išraiška. Publikacijos autorių manymu, atliekant geocheminius vertinimus, tiek keramikos dirbinių, tiek žaliavos mineralus formuojančių cheminių elementų kiekius labiau tikslinga išreikšti analičių elementiniais, o ne oksidų kiekiais. Tokia išraiška nesukuria išankstinės nuomonės apie daugumos mineralų, ypač silikatinių (molio, lauko špatų ir t. t.), vyraujančių „oksidinių“ būvį, kuris gamtinėje aplinkoje itin retas. Analitės labiau apibendrinančiai rodo neretai mažai varžomus jų tarpusavio izomorfinius, adsorbcinius bei kitus mainus ne tik neformaliosiose mineralų formulėse, bet ir pabrėžia įvairialypę bei neretai nenusipėjusiai įvairiaformę geocheminę bet kurių analičių sklaidą aplinkoje. O todėl tokia – elementinė – forma įgalina laisviau bei kūrybingiau hipotetizuoti indikacinius analičių kilmės savitumus ir atskleisti paragenetinius jų tarpusavio sąryšius. Nepaisant to, norėdami įgalinti mūsų analizės rezultatus tiesiogiai sulyginti su esančiais kai kuriose ankstesnėse publikacijose ar su duomenimis, saugomais archyvų atskaitose, šiame straipsnyje savo duomenis pateikėme ne tik elementine, bet ir oksidų išraiška.

Variable	Factor Loadings (Unrotated) Principal components			Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) Principal components		
	Factor_U1	Factor_U2	Factor_U2		Factor_V1	Factor_V2	Factor_V2
Fe	-0.988	0.056	-0.074	Ti	0.977	0.030	0.140
Rb	-0.982	0.000	-0.066	Th	0.969	-0.084	0.142
K	-0.977	-0.078	-0.005	Nb	0.958	-0.128	0.044
Al	-0.971	-0.136	0.007	Fe	0.939	0.218	0.235
Ga	-0.967	0.099	-0.076	Rb	0.933	0.170	0.264
Ti	-0.955	-0.072	-0.242	Ga	0.919	0.252	0.207
Th	-0.925	-0.174	-0.283	K	0.908	0.123	0.348
Nb	-0.875	-0.170	-0.378	Al	0.900	0.074	0.382
Mg	-0.869	0.155	-0.122	Mg	0.844	0.264	0.112
Ba	-0.808	0.383	0.279	Ba	0.627	0.615	0.326
Si	0.119	-0.863	0.317	P	-0.326	0.730	0.058
P	0.600	-0.604	-0.288	Si	-0.198	-0.670	0.610
Zr	0.597	0.326	-0.704	Zr	-0.423	-0.775	-0.168
Ca	0.681	0.281	-0.619	Ca	-0.297	-0.108	-0.926
Sr	0.137	0.640	0.463	Sr	-0.405	-0.131	-0.863
Expl.Var	9.925	1.977	1.666	Expl.Var	8.724	2.244	2.600
Prp.Totl	0.662	0.132	0.111	Prp.Totl	0.582	0.150	0.173

5 pav. Apibendrintas katedros, Vilniaus ir Lucko pilių mūro plytų apibūdinimas pagal koreliuojančių analizių grupes, matomas analizuojant pagrindinių komponentų metodu be posūkių (žr. kairėje) ir su varimaxo posūkiu (dešinėje) gautas ir reikšmingas ($p < 0,05$) faktorių apgrovas. *Autoriai* – R. Zinkutė ir R. Taraškevičius.

Paiškinimai. Raudonai pažymėtos teigiamos, o mėlynai – neigiamos apgrovos. Rudai ir rusvai paspalvintos atitinka molio mineralams būdingą bei jį lydinčius elementus; melsvai – Ca karbonatui būdingą ir jį lydintį elementą, geltonai – kvarcui būdingą ir jį lydintį elementą, pilkai – neiškios kilmės elementus. *Variable* – kintamasis, *Expl. Var* – faktoriaus dispersija, *Prp. Totl* – bendros dispersijos dalis.

Fig. 5. Generalized description of bricks from the Cathedral, the Vilnius Castle and the Lutsk Castle according to correlated analyte groups visible when analyzing significant ($p < 0.05$) factor loadings obtained by principal component analysis without or with varimax rotation. *Authors* – R. Zinkutė and R. Taraškevičius.

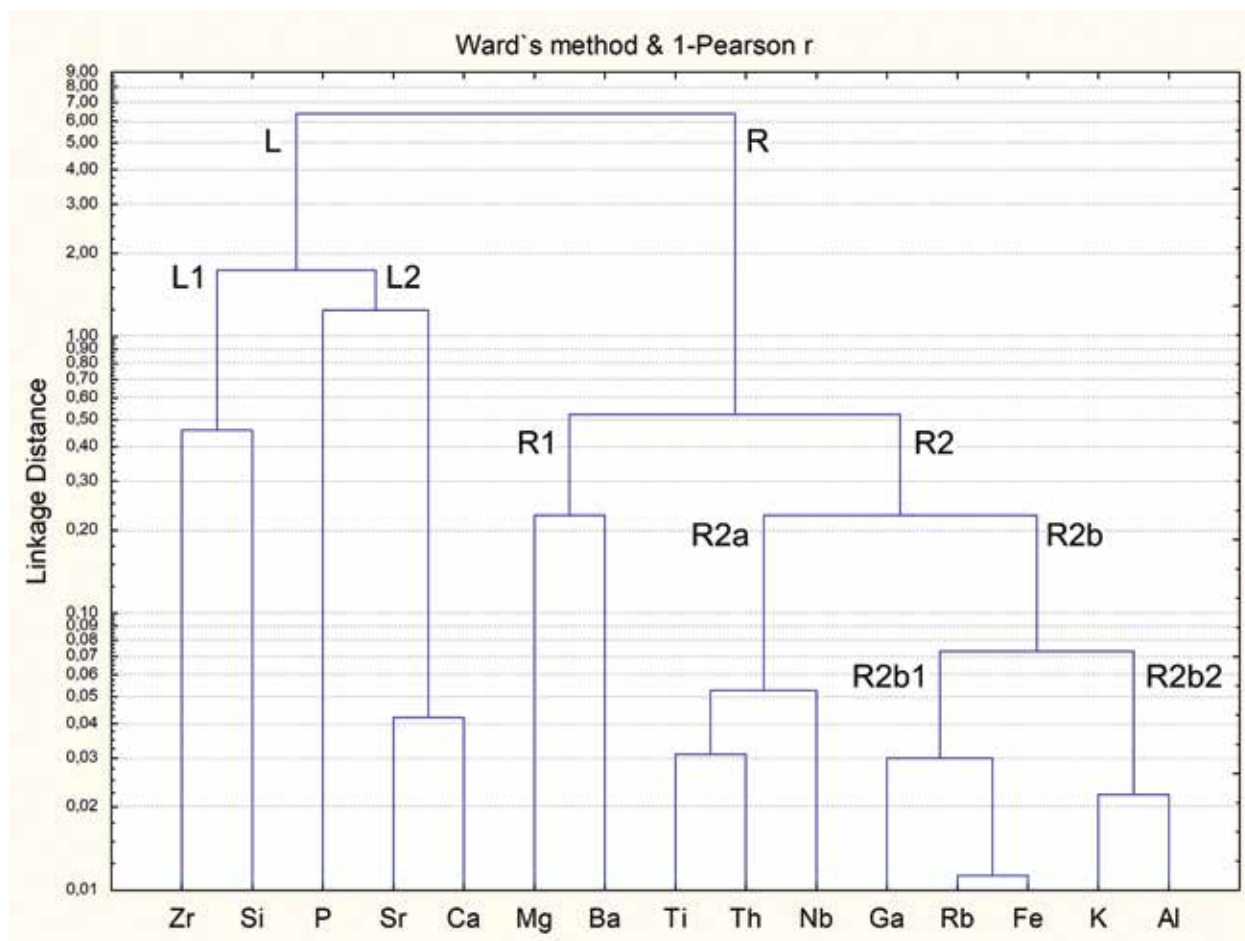
Explanations. Positive loadings are in red, while negative are in blue. The loadings related to clay mineral indicator and its concomitant elements are shaded in brown or brownish, to calcium carbonate indicator and its concomitant element are in bluish, to quartz indicator or concomitant element are in yellow, to unknown origin elements are in grey.

REZULTATAI

Siekiant apibendrintai išskirti tiek „indikacines“ molio analites, būdingas mūro plytų receptūrose naudojamiems moliams, tiek jai oponuojančias analites, kurios patektų į literatūroje išskiriamą liesiklių bei flisų kategoriją (Mačiulaitis, Malaiškienė 2014, 34), pasitelkta bendra katedros, Vilniaus ir Lucko pilių mūrų 15-os plytų imtis. Ji analizuota dviem alternatyviais metodais – pagrindinių komponentų (5 pav.) ir hierarchinės klasterinės jungimo analizės, sudarant dendrogramą (6 pav.).

Pastarųjų analizių jungčių formavimo priežastys dendrogramoje paaiškėja, analizuojant Spearmano koreliacijos koeficientus, t. y. jų reikšmingumą (paryškintos $p < 0,05$ lygmenyje reikšmingos sąsajos) ir kryptingumą (+ arba – ženklai). Jie yra pateikiami 3 lent.

Siekiant atskleisti individualų kiekvienos plytos sąryšį tiek su kitomis to paties mūro, tiek kitų dviejų mūrų plytomis, atlikta plytų geocheminio panašumo analizė pagal dendrogramas, gautas trimis savo naudingumą įrodžiusiais (Taraškevičius *et al.* 2019) jungimo metodais: Wardo (7 pav.), pilnosios jungties (8 pav.), svartinės vidutinės jungties (9 pav.).



6 pav. Katedros, Vilniaus ir Lucko pilių mūro 15-os plytų rentgeno fluorescencinės analizės geocheminių sąsajų ypatumų dendrograma, suformuota taikant Wardo metodą. Autorius – R. Taraškevičius.

Paaškinimas. Linkage Distance – jungimo atstumas.

Fig. 6. Ward's method dendrogram characterizing the peculiarities of geochemical relationships in bricks from the Cathedral, the Vilnius Castle, and the Lutsk Castle masonries. Author R. Taraškevičius.

Kiekvienoje plytoje aptikti analičių kiekiai, pagrindiniai mūrus apibūdinantys statistiniai rodikliai, jų tarpusavio skirtumai pateikti 10 paveiksle. Pasitelkus funkciją *Conditional Formatting*, jų verčių skirtumai vizualizuoti spalvomis.

Dviejų netipinių plytų, V_Kt_14.3 ir Lc_2e_13.4, neįtraukimas (7–9 pav.) suteikė pagrindą pasvarstymams, ar jų eliminavimas iš formalių (po 5 plytas) imčių reikšmingai pakeistų būdingas mūrus apibūdinančias analičių sekas ir geocheminius mūrų sudėties skirtumus. Tam pritaikėme Mann-Whitney U testą:

palyginome ne tik formaliąsias visų mūrų penkių plytų imtis, bet ir būdingąsias katedros bei Lucko pilies mūrams keturių plytų imtis, atmetę netipines plytas (4 ir 5 lent.).

Kadangi tyrėjai Lietuvos natūralaus molio klodų sluoksnių analizės rezultatus dažniausiai pateikia oksidais (Mikaila 1966, 98–99; Mačiulaitis, Malaiškienė 2014, 28; Žurauskienė *ir kt.* 2001, 192), siekiant palyginti mūsų analizuotų plytų tyrimų rezultatus, pastarieji, pateikti 10 pav., yra papildomai išreikšti oksidais ir apskaičiuoti trys jų santykiai (6 lent.).

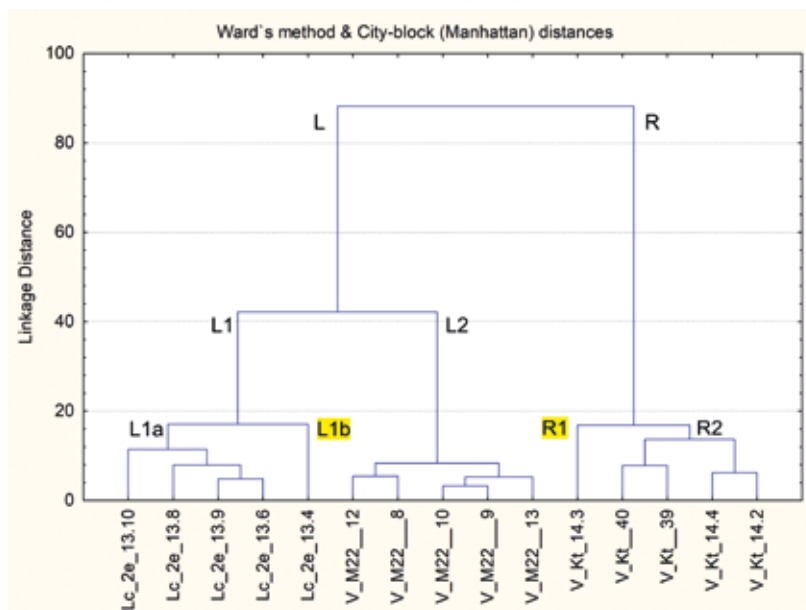
Analitė	Al	Ba	Ca	Fe	Ga	K	Mg	Nb	P	Rb	Si	Sr	Th	Ti	Zr
Al		0,79	-0,55	0,98	0,99	0,96	0,90	0,80	-0,07	0,95	-0,01	-0,60	0,82	0,94	-0,59
Ba	0,79		-0,42	0,82	0,84	0,79	0,81	0,56	0,09	0,85	-0,12	-0,35	0,59	0,78	-0,59
Ca	-0,55	-0,42		-0,57	-0,53	-0,61	-0,49	-0,23	0,35	-0,59	-0,38	0,90	-0,33	-0,45	0,30
Fe	0,98	0,82	-0,57		0,99	0,96	0,90	0,79	-0,06	0,98	-0,07	-0,58	0,83	0,95	-0,60
Ga	0,99	0,84	-0,53	0,99		0,96	0,92	0,81	-0,05	0,96	-0,06	-0,56	0,82	0,95	-0,59
K	0,96	0,79	-0,61	0,96	0,96		0,92	0,72	-0,14	0,96	-0,05	-0,63	0,77	0,91	-0,60
Mg	0,90	0,81	-0,49	0,90	0,92	0,92		0,66	-0,14	0,88	-0,29	-0,53	0,73	0,84	-0,62
Nb	0,80	0,56	-0,23	0,79	0,81	0,72	0,66		-0,22	0,76	0,05	-0,28	0,94	0,89	-0,13
P	-0,07	0,09	0,35	-0,06	-0,05	-0,14	-0,14	-0,22		-0,10	-0,11	0,36	-0,31	-0,03	-0,35
Rb	0,95	0,85	-0,59	0,98	0,96	0,96	0,88	0,76	-0,10		0,00	-0,61	0,80	0,92	-0,60
Si	-0,01	-0,12	-0,38	-0,07	-0,06	-0,05	-0,29	0,05	-0,11	0,00		-0,30	0,06	0,01	0,34
Sr	-0,60	-0,35	0,90	-0,58	-0,56	-0,63	-0,53	-0,28	0,36	-0,61	-0,30		-0,38	-0,47	0,34
Th	0,82	0,59	-0,33	0,83	0,82	0,77	0,73	0,94	-0,31	0,80	0,06	-0,38		0,90	-0,21
Ti	0,94	0,78	-0,45	0,95	0,95	0,91	0,84	0,89	-0,03	0,92	0,01	-0,47	0,90		-0,42
Zr	-0,59	-0,59	0,30	-0,60	-0,59	-0,60	-0,62	-0,13	-0,35	-0,60	0,34	0,34	-0,21	-0,42	

3 lent. Katedros, Vilniaus ir Lucko pilių mūro bendrą 15-os plytų ėminių apibūdinančios cheminių elementų Spearmano koreliacijos koeficientų reikšmės. *Autorius – R. Taraškevičius.*

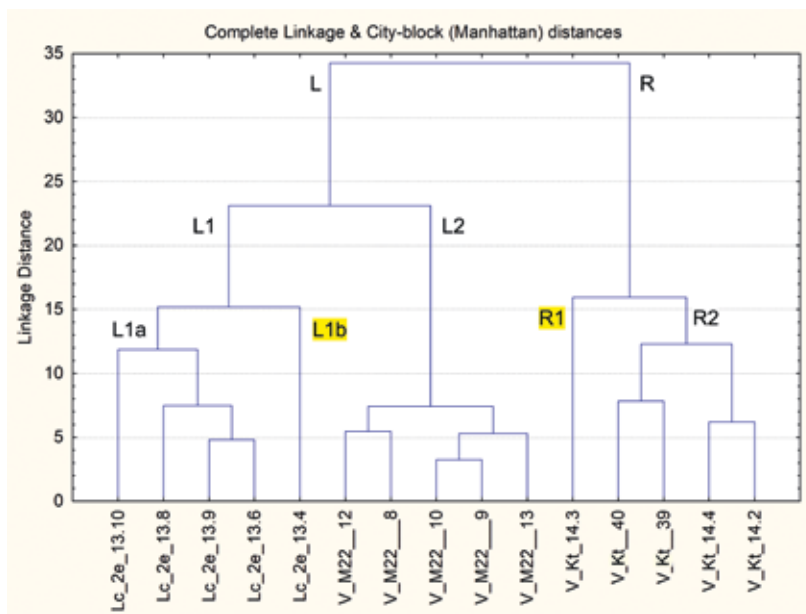
Paaikškinimas. Reikšmingos iš jų ($p < 0,05$) yra paryškintos: raudonai – teigiamos, mėlynai – neigiamos.

Table 3. Spearman's correlation coefficients of chemical elements in 15 brick samples from the Cathedral, the Vilnius Castle and the Lutsk Castle masonry. *Author R. Taraškevičius.*

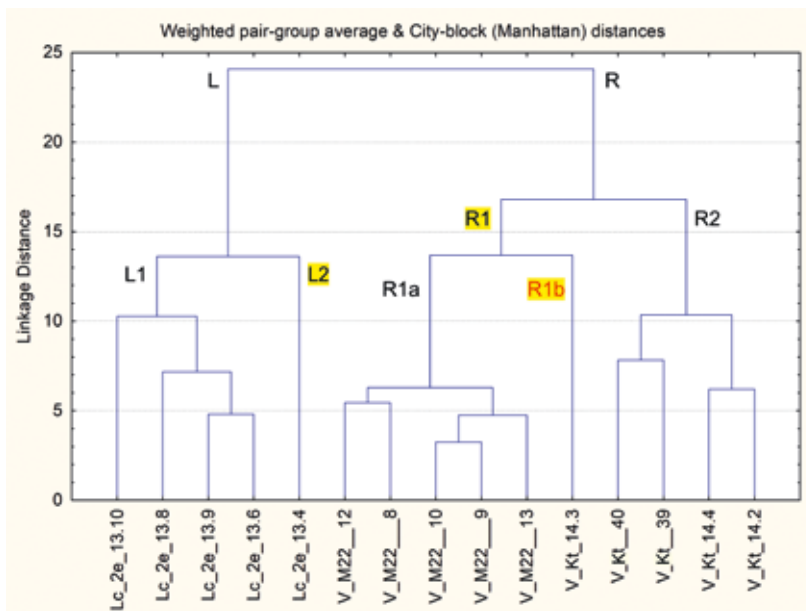
Explanations. Significant (at the $p < 0.05$ level) values are highlighted: in red – positive, in blue – negative.



7 pav. Katedros (V_Kt), Vilniaus pilies (V_M22) ir Lucko pilies (Lc_2e) mūrų plytų geocheminių panašumų dendrograma, jungiant Wardo metodu, naudojant 15 analizių – Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti ir Zr. *Autorius – R. Taraškevičius.*
Fig. 7. Dendrogram showing geochemical similarities of 15 brick samples from the Cathedral (V_Kt), the Vilnius Castle (V_M22), and the Lutsk Castle (Lc_2e) compiled by Ward's method using 15 analytes – Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti, and Zr. *Author R. Taraškevičius.*



8 pav. Katedros (V_Kt), Vilniaus pilies (V_M22) ir Lucko pilies (Lc_2e) mūrų 15-os plytų geocheminių panašumų dendrograma, jungiant pilnosios jungties metodu, naudojant Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti ir Zr. *Autorius – R. Taraškevičius.*
 Fig. 8. Dendrograms showing geochemical similarities of 15 brick samples from the Cathedral (V_Kt), the Vilnius Castle (V_M22), and the Lutsk Castle (Lc_2e) compiled by Complete Linkage method using 15 analytes – Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti, and Zr. *Author R. Taraškevičius.*



9 pav. Katedros (V_Kt), Vilniaus pilies (V_M22) ir Lucko pilies (Lc_2e) mūrų 15-os plytų geocheminių panašumų dendrograma, jungiant svertinės vidutinės jungties metodu, naudojant Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti ir Zr. *Autorius – R. Taraškevičius.*
 Fig. 9. Dendrograms showing geochemical similarities of 15 brick samples from the Cathedral (V_Kt), the Vilnius Castle (V_M22), and the Lutsk Castle (Lc_2e) compiled by Weighted Pair-Group Average method using 15 analytes – Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti, and Zr. *Author R. Taraškevičius.*

ID	Si	Al	Ca	Fe	K	Mg	Ti	P	Ba	Zr	Rb	Sr	Ga	Th	Nb
Plytų analizės rezultatai. Analizių kiekiai, mg/kg															
Katedra (V_Kt)															
V_Kt_14.2	304300	70525	69025	35540	34445	35425	5377	1010	438	319	117	113	18	14	16
V_Kt_14.3	360350	65415	26680	26210	29715	16495	3911	818	345	330	95	86	13	12	11
V_Kt_14.4	325000	79905	36415	37340	36400	23225	5333	794	441	305	126	97	18	15	15
V_Kt_39	267000	61680	46080	30470	29160	42470	4777	810	475	327	102	116	14	14	13
V_Kt_40	239100	65450	58610	35640	30110	29840	4778	1076	391	238	117	112	16	13	13
Vilniaus piliis (V_M22)															
V_M22_P13	308700	48657	57173	21803	21803	14610	3465	1171	415	273	84	146	11	9.2	9.2
V_M22_P 8	282200	54800	69530	24230	23250	16540	4006	1843	415	311	80	170	13	11	11
V_M22_P 9	267900	45900	79370	20030	19930	14540	3352	1693	397	292	70	140	11	8.7	9.0
V_M22_P10	280300	49710	70100	21090	20540	15060	3434	1411	370	289	69	156	12	8.9	10
V_M22_P12	291700	49460	64200	22150	21660	13700	3471	2442	426	316	81	164	12	8.6	10
Lucko piliis (Lc_2e)															
Lc_2e_13.4	380750	37995	42145	11450	14435	4796	2892	868	262	466	48	107	5.6	7.6	8.7
Lc_2e_13.6	302400	44245	116400	15940	16925	10225	3274	972	303	360	66	257	8.8	8.9	10.5
Lc_2e_13.8	257150	38070	100550	13620	18810	10370	2983	817	264	373	57	219	7.1	7.8	8.8
Lc_2e_13.9	272550	38805	149800	16415	15860	8440	3336	974	283	398	61	297	8.7	10	10.1
Lc_2e_13.10	336100	45763	104500	19215	17335	7115	3787	1210	291	489	69	225	10	11	11.5
Objektus apibūdinantys pagrindiniai statistiniai parametrai															
Analizių kiekių medianos (medians), mg/kg															
MD'Katedra (V_Kt), N=5	304300	65450	46080	35540	30110	29840	4778	818	438	319	117	112	16	14	13
MD'Vilniaus piliis (V_M22), N=5	282200	49460	69530	21803	21660	14610	3465	1693	415	292	80	156	12	8.9	9.8
MD'Lucko piliis (Lc_2e), N=5	302400	38805	104500	15940	16925	8440	3274	972	283	398	61	225	8.7	8.9	10.1
Analizių medianų santykis (ratio of medians)															
MD'Ratio: (V_Kt)/(V_M22)	1.08	1.32	0.66	1.63	1.39	2.04	1.38	0.48	1.06	1.09	1.46	0.72	1.37	1.53	1.32
MD'Ratio: (V_Kt)/(Lc_2e)	1.01	1.69	0.44	2.23	1.78	3.54	1.46	0.84	1.55	0.80	1.92	0.50	1.80	1.53	1.28
MD'Ratio: (V_M22)/(Lc_2e)	0.93	1.27	0.67	1.37	1.28	1.73	1.06	1.74	1.47	0.73	1.32	0.69	1.32	1.00	0.98
Analizių kiekių kaitumas (coefficients of variation), %															
CV'Katedra (V_Kt), N=5	16	10	36	14	10	34	12	15	12	13	11	12	15	7	13
CV'Vilniaus piliis (V_M22), N=5	5	6	12	7	6	7	7	28	5	6	9	8	7	9	7
CV'Lucko piliis (Lc_2e), N=5	16	9	38	19	10	28	11	16	6	14	13	32	23	15	12
Pakoreguota analizių kiekių mediana (adjusted median)*, mg/kg															
MD'Katedra (V_Kt)*, N=4	285650	67988	52345	35590	32278	32633	5056	910	439	312	117	112	17	14	14
MD'Lucko piliis (Lc_2e)*, N=4	287475	41525	110450	16178	17130	9332	3305	973	287	386	63	241	8.8	9.2	10
Pakoreguotas analizių medianų santykis (adjusted ratio of medians)															
MD'Ratio: (V_Kt)*/(V_M22)	1.01	1.37	0.75	1.63	1.49	2.23	1.46	0.54	1.06	1.07	1.46	0.72	1.44	1.54	1.41
MD'Ratio: (V_Kt)*/(Lc_2e)*	0.99	1.64	0.47	2.20	1.88	3.50	1.53	0.93	1.53	0.81	1.85	0.47	1.90	1.49	1.35
MD'Ratio: (V_M22)/(Lc_2e)*	0.98	1.19	0.63	1.35	1.26	1.57	1.05	1.74	1.44	0.76	1.27	0.65	1.31	0.97	0.96
Pakoreguotas analizių kiekių kaitumas (adjusted coefficient of variation), %															
CV'Katedra (V_Kt)*, N=4	13	11	27	9	11	25	7	15	8	14	9	8	12	4	10
CV'Lucko piliis (Lc_2e)*, N=4	12	9	19	14	7	17	10	16	6	14	8	14	15	13	11

10 pav. Katedros (V_Kt), Vilniaus pilies (V_M22) ir Lucko pilies (Lc_2e) mūrų plytų cheminių elementų kiekiai ir jų apibūdinimas. *Autorius – R. Taraškevičius.*

Paiškinimai. ID – identifikacinis mėginio numeris; MD' – kiekvieno mūro sudėtį apibūdinanti mediana, mg/kg; MD'Ratio – medianų santykis, CV – variacijos koeficientas, %; N – mūrų apibūdinančių plytų skaičius. 7 spalvos rodo kiekvienos analizės kiekius 15-os plytų stulpelyje: tamsiai raudonai pažymėti didžiausi, gelsvai – vidutiniai-tarpiniai, tamsiai mėlynai – mažiausi kiekiai. Trimis spalvomis, oranžiniu tonu pažymint didžiausius, gelsvu – vidutinius, melsvu – mažiausius kiekius, vizualizuota medianinių kiekių, taip pat jų santykių bei savitąjį kiekvienos analizės kaitumą išreiškiančių variacijos koeficientų (CV') įvairovė, o kai Mann-Whitney U testo rezultatai rodo, kad dviejų oksidų skirtumai pagal elemento kiekius yra akivaizdžiai nereikšmingi ($p \geq 0,06$), santykio reikšmė paveiksle nenuspalvinta. (Lc_2e)* – pakoreguota Lucko pilies mūro imtis, pašalinus Lc_2e_13,4 plytą. (V_Kt)* – pakoreguota katedros mūro imtis, pašalinus V_Kt_14.3 plytą

Fig. 10. Chemical element contents and their characterization in masonry bricks of the Cathedral (V_Kt), the Vilnius Castle (V_M22) and the Lutsck Castle (Lc_2e). *Author R. Taraškevičius.*

Explanations. ID – sample identification number; MD' – median value, mg/kg, characterizing each object; MD'Ratio – ratio of median values, CV – coefficient of variation, %; N – the number of bricks characterizing each object. The palette of seven color tones visualizes the specificity of the variety of each analyte contents in a set (column) of 15 bricks. In it, the highest contents are marked in an intense red tone, the intermediate are in yellowish, while the lowest ones are in dark blue. The palette of three color tones marking the highest contents in orange, the intermediate in yellowish and the lowest ones in bluish is used for visualization of the variety of median values, their ratios as well as coefficients of variation (CV') which demonstrate the variability of each analyte. In case when the results of Mann-Whitney U test show that the differences in element contents between two objects are obviously insignificant ($p \geq 0.06$), the value of ratio is colorless. (Lc_2e)* – adjusted sample from the Lutsck Castle after elimination of Lc_2e_13.4 brick. (V_Kt)* – adjusted sample from the Cathedral after elimination of V_Kt_14.3 brick. The values were highlighted using standard EXCEL function „Conditional Formatting“.

Analitė – Analyte	RS(1)	RS(2)	U	N(1)	N(2)	p
Katedros (1) ir Vilniaus pilies (2) mūrų palyginimas – Comparison of the Cathedral (2) and the Vilnius Castle (2)						
Al	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ba	31.0	24.0	9.0	5	5	0.548
Ca	18.0	37.0	3.0	5	5	0.056
Fe	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ga	39.5	15.5	0.5	5	5	0.008
K	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Mg	39.0	16.0	1.0	5	5	0.016
Nb	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
P	15.0	40.0	0.0	5	5	0.008
Rb	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Si	29.0	26.0	11.0	5	5	0.841
Sr	15.0	40.0	0.0	5	5	0.008
Th	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ti	39.0	16.0	1.0	5	5	0.016
Zr	33.0	22.0	7.0	5	5	0.310
Katedros (1) ir Lucko pilies (2) mūrų palyginimas – Comparison of the Cathedral (1) and the Lutsk Castle (2)						
Al	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ba	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ca	18.0	37.0	3.0	5	5	0.056
Fe	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ga	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
K	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Mg	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Nb	39.0	16.0	1.0	5	5	0.016
P	24.0	31.0	9.0	5	5	0.548
Rb	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Si	26.0	29.0	11.0	5	5	0.841
Sr	18.0	37.0	3.0	5	5	0.056
Th	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ti	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Zr	15.0	40.0	0.0	5	5	0.008
Vilniaus pilies (1) ir Lucko pilies (2) mūrų palyginimas – Comparison of the Vilnius Castle (1) and the Lutsk Castle (2)						
Al	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ba	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ca	20.0	35.0	5.0	5	5	0.151
Fe	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Ga	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
K	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Mg	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Nb	27.0	28.0	12.0	5	5	1.000
P	39.0	16.0	1.0	5	5	0.016
Rb	40.0	15.0	0.0	5	5	0.008
Si	25.0	30.0	10.0	5	5	0.690
Sr	20.0	35.0	5.0	5	5	0.151
Th	28.5	26.5	11.5	5	5	0.841
Ti	36.0	19.0	4.0	5	5	0.095
Zr	15.0	40.0	0.0	5	5	0.008

4 lent. Katedros, Vilniaus ir Lucko pilių mūrų elementų sudėties palyginimas, taikant Mann-Whitney U testą. Autorius – R. Taraškevičius.

Paiškinimai. RS(1), RS(2) – pirmo ir antro lyginamų mūrų rangų sumos; N(1), N(2) – mėginių skaičius, U – U statistika, p – mažų imčių U statistikai apskaičiuota tikimybė sprendimams priimti. Raudonai paryškintos $p < 0,05$ reikšmės, rodančios reikšmingus skirtumus, gelsvai – p vertės, artimos 0,05

Table 4. Comparison of elemental composition of the Cathedral, the Vilnius Castle and the Lutsk Castle masonry using Mann-Whitney U test. Author R. Taraškevičius.

Explanations. RS(1), RS(2) – sums of ranks of the first and the second masonry, N(1), N(2) – number of samples used, U – U statistics, p – probability for small sized samples U statistics for taking a decision. The $p < 0.05$ values indicating significant differences are in red. The p values close to 0.05 are shaded in yellow.

Analitė – Analyte	RS(1)	RS(2)	U	N(1)	N(2)	p
Katedros (1) ir Vilniaus pilies (2) mūrų palyginimas – Comparison of the Cathedral (1) and the Lutsk Castle (2)						
Al	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
Ba	26.0	19.0	4.0	4	5	0.190
Ca	13.0	32.0	3.0	4	5	0.111
Fe	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
Ga	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
K	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
Mg	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
Nb	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
P	10.0	35.0	0.0	4	5	0.016
Rb	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
Si	19.0	26.0	9.0	4	5	0.905
Sr	10.0	35.0	0.0	4	5	0.016
Th	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
Ti	30.0	15.0	0.0	4	5	0.016
Zr	23.0	22.0	7.0	4	5	0.556
Katedros (1) ir Lucko pilies (2) mūrų palyginimas – Comparison of the Cathedral (1) and the Lutsk Castle (2)						
Al	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
Ba	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
Ca	10.0	26.0	0.0	4	4	0.029
Fe	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
Ga	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
K	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
Mg	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
Nb	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
P	16.0	20.0	6.0	4	4	0.686
Rb	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
Si	17.0	19.0	7.0	4	4	0.886
Sr	10.0	26.0	0.0	4	4	0.029
Th	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
Ti	26.0	10.0	0.0	4	4	0.029
Zr	10.0	26.0	0.0	4	4	0.029
Vilniaus pilies (1) ir Lucko pilies (2) mūrų palyginimas – Comparison of the Vilnius Castle (1) and the Lutsk Castle (2)						
Al	35.0	10.0	0.0	5	4	0.016
Ba	35.0	10.0	0.0	5	4	0.016
Ca	15.0	30.0	0.0	5	4	0.016
Fe	35.0	10.0	0.0	5	4	0.016
Ga	35.0	10.0	0.0	5	4	0.016
K	35.0	10.0	0.0	5	4	0.016
Mg	35.0	10.0	0.0	5	4	0.016
Nb	22.0	23.0	7.0	5	4	0.556
P	34.0	11.0	1.0	5	4	0.032
Rb	35.0	10.0	0.0	5	4	0.016
Si	25.0	20.0	10.0	5	4	1.000
Sr	15.0	30.0	0.0	5	4	0.016
Th	23.5	21.5	8.5	5	4	0.730
Ti	31.0	14.0	4.0	5	4	0.190
Zr	15.0	30.0	0.0	5	4	0.016

5 lent. Katedros, Vilniaus ir Lucko pilių mūrų elementų sudėties palyginimas, taikant Mann-Whitney U testą, pakoregavus katedros ir Lucko pilies duomenų aibes. *Autorius – R. Taraškevičius.*

Paiškinimai. RS(1), RS(2) – pirmo ir antro lyginamų mūrų rangų sumos; N(1), N(2) – mėginių skaičius, U – U statistika, p – mažų imčių U statistikai apskaičiuota tikimybė sprendimams priimti. Raudonai paryškintos $p < 0,05$ reikšmės, rodančios reikšmingus skirtumus

Table 5. Comparison of elemental composition of the Cathedral, the Vilnius Castle and the Lutsk Castle masonry using Mann-Whitney U test after adjustment of the Cathedral and the Lutsk Castle datasets. *Author R. Taraškevičius.*

Explanations. RS(1), RS(2) – sums of ranks of the first and the second masonry, N(1), N(2) – number of samples used, U – U statistics, p – probability for small sized samples U statistics for taking a decision. The $p < 0.05$ values indicating significant differences are in red.

ID	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Si/Al	Ca/Al	(Ca,Mg)/Al
Katedra (V_Kt)										
V_Kt_14.2	65.10	13.33	7.88	5.08	4.15	5.87	0.90	4.88	0.59	1.03
V_Kt_14.3	77.09	12.36	3.05	3.75	3.58	2.74	0.65	6.24	0.25	0.47
V_Kt_14.4	69.52	15.10	4.16	5.34	4.38	3.85	0.89	4.60	0.28	0.53
V_Kt__39	57.12	11.65	5.26	4.36	3.51	7.04	0.80	4.90	0.45	1.06
V_Kt__40	51.15	12.37	6.70	5.10	3.63	4.95	0.80	4.14	0.54	0.94
Vilniaus pilis (V_M22)										
V_M22__P13	66.04	9.19	6.53	3.12	2.63	2.42	0.58	7.18	0.71	0.97
V_M22__P 8	60.37	10.35	7.94	3.46	2.80	2.74	0.67	5.83	0.77	1.03
V_M22__P 9	57.31	8.67	9.07	2.86	2.40	2.41	0.56	6.61	1.05	1.32
V_M22__P10	59.96	9.39	8.01	3.02	2.47	2.50	0.57	6.38	0.85	1.12
V_M22__P12	62.40	9.35	7.33	3.17	2.61	2.27	0.58	6.68	0.78	1.03
Lucko pilis (Lc_2e)										
Lc_2e_13.4	81.45	7.18	4.81	1.64	1.74	0.80	0.48	11.35	0.67	0.78
Lc_2e_13.6	64.69	8.36	13.30	2.28	2.04	1.70	0.55	7.74	1.59	1.79
Lc_2e_13.8	55.01	7.19	11.49	1.95	2.27	1.72	0.50	7.65	1.60	1.84
Lc_2e_13.9	58.30	7.33	17.11	2.35	1.91	1.40	0.56	7.95	2.33	2.52
Lc_2e_13.10	71.90	8.65	11.94	2.75	2.09	1.18	0.63	8.32	1.38	1.52
Būdingąsias mūrų plytas apibūdinantys pagrindiniai statistiniai rodikliai / Main statistical indices characterizing typical masonry bricks										
Analizių kiekių, išreikštų oksidais, %, ir santykių medianos / Medians of analyte contents expressed in oxides, %, and of ratios										
MD*Katedra (V_Kt)*, N=4	61.11	12.85	5.98	5.09	3.89	5.41	0.84	4.76	0.47	0.89
MD*Vilniaus pilis (V_M22), N=5	60.37	9.35	7.94	3.12	2.61	2.42	0.58	6.46	0.85	1.11
MD*Lucko pilis (Lc_2e)*, N=4	61.50	7.85	12.62	2.32	2.07	1.55	0.56	8.82	1.63	1.82
Mažiausias–didžiausias santykis katedros (V_Kt) mūro plytose Minimum–maximum ratio in bricks of the Cathedral (V_Kt) masonry								4.1– 4.9/6.2	0.28– 0.59/0.25	0.47– 1.06/0.53
Mažiausias–didžiausias santykis Vilniaus pilies (V_M22) mūro plytose Minimum–maximum ratio in bricks of the Vilnius Castle (V_M22) masonry								5.8–7.2	0.71– 1.05	0.97–1.32

6 lent. Cheminių elementų kiekiai, išreikšti oksidais (%), ir pagal juos apskaičiuoti Si su Al (Si/Al), Ca su Al (Ca/Al) bei Ca + Mg su Al (Ca, Mg)/Al kiekių santykiai katedros (V_Kt), Vilniaus pilies (V_M22) ir Lucko pilies (Lc_2e) mūrų plytose. *Autorius – R. Taraškevičius.*

Paaškinimai. Pilkai pažymėtos netipinės mūrų plytos. Vilnietišų mūrų plytomis apatinėse lentelės eilutėse pateikti mažiausią ir didžiausią santykių reikšmių rėžiai, o po įstrižo brūkšnio yra netipinės plytos V_Kt_14.3 duomenys

Table 6. The contents of chemical elements expressed as oxides (%) and according to them calculated ratios of Si to Al (Si/Al), Ca to Al (Ca/Al) and Ca+Mg to Al (Ca,Mg)/Al in the bricks of the Cathedral (V_Kt), the Vilnius Castle (V_M22), and the Lutsk Castle (Lc_2e) masonry. *Auth. R. Taraškevičius.*

Explanations. Outliers of bricks are shaded in grey. In the bottom rows of the table, the ranges of ratios from minimum to maximum in typical bricks from Vilnius masonry are given, after slash, they are followed by the data of outlier – V_Kt_14.3 brick.

ID	Gylis, m	KN	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Si/Al	Ca/Al	(Ca, Mg)/Al
1	1.3		46.3	15.8	8.0	6.9	4.16	3.66	0.90	2.9	0.51	0.74
2	3.2		47.5	18.3	4.0	8.2	4.71	3.35	1.04	2.6	0.22	0.40
3	1.2		51.6	17.6	2.4	7.1	4.50	2.79	1.00	2.9	0.14	0.30
3	3.2		58.6	10.8	6.5	3.3	3.16	1.99	0.54	5.4	0.60	0.78
4	4.6–6		52.5	16.4	5.6	5.7	3.58	3.58	0.79	3.2	0.34	0.56
4	5.4–6.4		48.5	10.6	11.8	3.6	3.21	4.00	0.66	4.6	1.11	1.49
4	8.4–10.2		57.7	10.9	8.9	2.7	2.51	4.23	0.44	5.3	0.82	1.21
4	10.2–15		59.1	11.0	7.7	2.9	2.75	3.31	0.46	5.4	0.70	1.00
4	11		54.6	9.7	10.7	2.8	2.63	3.28	0.50	5.6	1.10	1.44
5	1		58.8	16.1	1.1	5.7	4.00	2.16	0.92	3.7	0.07	0.20
5	1.2		52.8	21.3	2.0	6.7	3.46	3.93	0.65	2.5	0.09	0.28
6	1.3		61.7	6.7	9.6	1.7	2.26	3.24	0.35	9.2	1.43	1.92
7	1		72.8	8.0	0.6	1.8	2.61	0.89	0.33	9.1	0.08	0.19
8	1.5		72.2	10.9	0.9	2.0	3.01	0.95	0.68	6.6	0.08	0.17
9	3.5	16.2	37.9	15.3	12.1	9.9		4.39		2.5	0.79	1.07
9	7 m.	14.4	49.7	9.4	9.1	10.7		5.55		5.3	0.96	1.55
10	0.8–4.0	14.1	48.8	12.5	11.0	7.1		4.93		3.9	0.88	1.27
10	1–4.0	14.2	46.7	14.6	10.0	7.9		4.82		3.2	0.68	1.01
11	0.4–2.5	14.4	49.7	11.5	11.5	4.4		4.42	0.24	4.3	1.00	1.38
11	0.7–2.0	6.2	74.8	6.9	5.6	1.9		1.47	0.14	10.9	0.82	1.04
11	1–6.0	10.9	52.8	14.9	7.8	5.8		3.56	0.28	3.5	0.52	0.76
11	3–7.0	12.8	50.9	12.6	9.5	6.1		4.27	0.32	4.0	0.75	1.09
11	7–11.0	14.4	50.1	11.7	11.3	3.8		3.75	0.34	4.3	0.97	1.29
12	0.3–4.7	16.6	42.4	13.2	13.0	5.2		5.07	0.24	3.2	0.99	1.37
12	1–4.7	14.2	43.4	16.9	10.4	6.2		4.23	0.38	2.6	0.61	0.86
12	2.0–4.0	14.3	46.6	14.0	11.0	5.2		4.36	0.30	3.3	0.79	1.10
12	2–8.5	15.9	41.8	14.8	12.4	5.2		4.98	0.32	2.8	0.84	1.17
12	2–9.5	11.8	49.7	17.5	8.4	5.7		3.89	0.38	2.8	0.48	0.70
13	0.2–0.65	4.2	65.0	16.3	1.1	8.9		2.40		4.0	0.07	0.21
13	0.25–3.85	13.9	50.7	11.9	11.9	5.0		4.70		4.3	1.00	1.39
13	0.5–1.7	4.1	63.3	16.8	1.1	8.8		2.40		3.8	0.07	0.21
13	1–4.55	13.6	51.1	11.0	11.4	6.5		4.40		4.6	1.04	1.44

7 lent. Cheminių elementų kiekiai, išreikšti oksidais (%), ir pagal juos apskaičiuoti Si su Al (Si/Al), Ca su Al (Ca/Al) bei Ca + Mg su Al (Ca, Mg)/Al kiekių santykiai Vilniaus moliuose (pagal lent. 2). *Autorius – R. Taraškevičius.*

Paaiškinimai. KN – kaitinimo nuostolis, %; ID 1–13 – molio tyrimo vietos, parodytos 4 pav.

Table 7. The contents of chemical elements expressed as oxides (%) and according to them calculated ratios of Si to Al (Si/Al), Ca to Al (Ca/Al) and Ca+Mg to Al (Ca,Mg)/Al in clay of Vilnius (table 2). *Auth. R. Taraškevičius.*

Explanations. Gylis, m – depth, m. KN – loss-on-ignition, %. ID 1 – 13 sites of investigated clay samples shown in Fig. 4.

ID	Gylis,m	KN	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Si/Al	Ca/Al	(Ca,Mg)/Al
14	0.2–1.5	5.4	61.6	17.6	1.5	6.0		2.64	0.52	3.5	0.08	0.23
14	0.2–3.3	13.2	47.2	15.5	9.1	6.5		3.96	0.52	3.0	0.59	0.85
14	0.2–4.4	16.9	43.2	12.1	13.0	5.3		5.16	0.49	3.6	1.08	1.50
14	0.3–1.2	12.3	48.6	16.4	8.1	6.3		3.96	0.50	3.0	0.50	0.74
14	0.3–2	15.8	42.3	14.1	13.0	5.8		4.10	0.48	3.0	0.92	1.21
14	0.3–2.5	14.6	47.6	12.0	11.7	5.4		4.35	0.48	4.0	0.97	1.33
14	0.3–2.7	13.2	46.2	16.2	9.2	6.8		3.86	0.50	2.8	0.57	0.80
14	0.3–3.3	16.2	43.6	12.9	12.7	5.2		4.75	0.50	3.4	0.99	1.36
14	0.6–1.9	13.5	46.8	14.8	9.4	6.7		4.37	0.54	3.2	0.63	0.93
14	0.6–2.3	10.2	54.1	15.2	6.2	6.3		3.37	0.50	3.6	0.41	0.63
14	0.8–4.9	15.0	43.4	14.7	11.6	6.3		4.50	0.48	3.0	0.79	1.09
14	1.5–5.5	15.9	43.3	13.6	12.3	5.8		4.90	0.54	3.2	0.90	1.26
14	1.8–6.3	14.4	46.8	13.8	10.9	5.6		4.23	0.48	3.4	0.79	1.10
15	0.3–7.0	6.1	71.9	6.7	4.6	3.5		2.18	0.19	10.7	0.68	1.00
15	1.1–2.1	14.3	49.1	10.5	11.5	6.0		4.68	0.27	4.7	1.10	1.55
15	1.1–6.4	15.4	48.6	9.3	12.5	5.0		5.17	0.31	5.2	1.34	1.90
15	1.3–2.5	13.7	46.8	13.9	9.5	7.0		3.89	0.32	3.4	0.69	0.97
15	1.3–7.5	13.2	49.9	9.8	10.3	8.5		4.22	0.34	5.1	1.05	1.48
15	1.5–6.5	11.2	58.1	8.8	9.4	3.0		3.72	0.22	6.6	1.07	1.49
15	2.0–5.0	14.8	49.2	5.6	12.7	7.3		4.68	0.41	8.7	2.26	3.09
15	2.1–6.4	15.1	49.4	12.5	10.7	3.7		4.74	0.39	3.9	0.85	1.23
15	2.5–6.1	14.6	51.2	9.5	11.0	6.3		4.57	0.40	5.4	1.15	1.63
15	3.3–6.1	12.7	56.3	7.8	10.6	3.2		4.02	0.16	7.2	1.35	1.87
15	5.0–8.6	14.1	49.1	7.1	10.9	9.3		4.50	0.34	7.0	1.54	2.18
15	6.1–7.5	18.7	51.1	10.5	11.4	5.3		3.93	0.30	4.8	1.08	1.46
15	6.1–8.8	13.8	47.1	10.9	11.3	8.1		4.42	0.36	4.3	1.04	1.44
15	6.5–18.1	13.3	50.5	11.5	9.6	4.9		4.57	0.25	4.4	0.83	1.23
15	8.4–20.8	14.5	45.2	12.6	12.2	4.3		4.12	0.37	3.6	0.97	1.30
16	0.2–5	10.9	62.0	12.8	9.3			2.70		4.8	0.72	0.93
16	0.5–2.6	5.4	71.9	15.7	3.0			1.60		4.6		
16	0.8–4.5	12.5	53.0	16.6	10.3			3.63		3.2	0.62	0.84
16	2.6–5.7	10.6	57.4	21.0	9.2			0.90		2.7	0.44	0.48
16	4.5–6.6	14.0	49.8	16.9	13.3			4.20		2.9	0.79	1.04
16	5.4–11.2	9.4	58.5	21.0	9.5			0.90		2.8	0.45	0.49
17	0.5–1.7	14.8	46.8	12.7	11.6	6.2		4.25		3.7	0.91	1.25
17	2.5–4.0	13.7	45.8	16.6	10.9	7.4		3.70		2.8	0.66	0.88
17	5.0–7.0	14.0	47.1	15.0	10.6	6.6		3.50		3.1	0.71	0.94
17	7.5–8.5	13.0	52.4	12.2	10.0	5.3		4.00		4.3	0.82	1.15

8 lent. Cheminių elementų kiekiai, išreikšti oksidais (%), ir pagal juos apskaičiuoti Si su Al (Si/Al), Ca su Al (Ca/Al) bei Ca + Mg su Al (Ca, Mg)/Al kiekių santykis Vilniaus moliuose. *Autorius – R. Taraškevičius.*

Paaškinimai. KN – kaitinimo nuostolis, %; molio tyrimo vietos, ID 14–16 parodytos 4 pav., ID 17 įvardytas molynas yra už paveikslą ribų – Žuklijų kaime (žr. 2 lent.)

Table 8. The contents of chemical elements expressed as oxides (%) and according to them calculated ratios of Si to Al (Si/Al), Ca to Al (Ca/Al) and Ca+Mg to Al (Ca,Mg)/Al in clay of Vilnius. *Auth. R. Taraškevičius.*

Explanations. Gylis, m – depth, m. KN – loss-on-ignition, %. Sites of investigated clay samples, ID 14, 15, and 16, are shown in Fig. 4. Clay site with ID 17 is outside the boundaries of the figure, namely in Žuklijai village (table 2).

ID	Gylis, m Depth, m	Si/ Al	Ca/Al	(Ca, Mg)/ Al	Katedrai For the Cathedral	Vilniaus piliai For the Vilnius Castle
1	1.3	2.9	0.51	0.74	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
2	3.2	2.6	0.22	0.40		liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
3	1.2	2.9	0.14	0.30		liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
3	3.2	5.4	0.60	0.78	*tiesioginė panauda	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
4	4.6–6	3.2	0.34	0.56	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
4	5.4–6.4	4.6	1.11	1.49	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)
4	8.4–10.2	5.3	0.82	1.21	*liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
4	10.2–15	5.4	0.70	1.00	*liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
4	11	5.6	1.10	1.44	*liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al Ca (Mg)
5	1	3.7	0.07	0.20	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
5	1.2	2.5	0.09	0.28	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
6	1.3	9.2	1.43	1.92	netinkamas naudoti	netinkamas naudoti
7	1	9.1	0.08	0.19	netinkamas naudoti	netinkamas naudoti
8	1.5	6.6	0.08	0.17	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
9	3.5	2.5	0.79	1.07	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
9	7	5.3	0.96	1.55	*liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
10	0.8–4.0	3.9	0.88	1.27	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
10	1–4.0	3.2	0.68	1.01	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
11	0.4–2.5	4.3	1.00	1.38	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
11	0.7–2.0	10.9	0.82	1.04	netinkamas naudoti	netinkamas naudoti
11	1–6.0	3.5	0.52	0.76	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
11	3–7.0	4.0	0.75	1.09	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
11	7–11.0	4.3	0.97	1.29	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
12	0.3–4.7	3.2	0.99	1.37	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
12	1–4.7	2.6	0.61	0.86	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
12	2.0–4.0	3.3	0.79	1.10	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
12	2–8.5	2.8	0.84	1.17	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
12	2–9.5	2.8	0.48	0.70	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
13	0.2–0.65	4.0	0.07	0.21	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
13	0.25–3.85	4.3	1.00	1.39	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
13	0.5–1.7	3.8	0.07	0.21	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
13	1–4.55	4.6	1.04	1.44	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)

9 lent. Molio klodo, kaip žaliavų šaltinio, pritaikomumo katedros ir Vilniaus pilies plytų gamybai, remiantis 7 lent., hipotetizavimas, nurodant galimą technologinę procedūrą. *Autoriai* – S. Sarcevičius, R. Taraškevičius.

Table 9. Speculation about the applicability of clay bed as a source of raw material for the production of bricks for the Cathedral and the Vilnius Castle, based on Table 7, indicating a possible technological procedure. *Auth.* S. Sarcevičius, R. Taraškevičius.

Explanations: “liesinimas dėl” – dilution due to; “fliusų priedai” – flux additives; “tiesioginė panauda” – direct using.

ID	Gylis, m Depth, m	Si/Al	Ca/ Al	(Ca, Mg)/ Al	Katedrai For the Cathedral	Vilniaus piliai For the Vilnius Castle
14	0.2–1.5	3.5	0.08	0.23	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
14	0.2–3.3	3.0	0.59	0.85	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
14	0.2–4.4	3.6	1.08	1.50	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)
14	0.3–1.2	3.0	0.50	0.74	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
14	0.3–2	3.0	0.92	1.21	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
14	0.3–2.5	4.0	0.97	1.33	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
14	0.3–2.7	2.8	0.57	0.80	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
14	0.3–3.3	3.4	0.99	1.36	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
14	0.6–1.9	3.2	0.63	0.93	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
14	0.6–2.3	3.6	0.41	0.63	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
14	0.8–4.9	3.0	0.79	1.09	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
14	1.5–5.5	3.2	0.90	1.26	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
14	1.8–6.3	3.4	0.79	1.10	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
15	0.3–7.0	10.7	0.68	1.00	netinkamas naudoti	netinkamas naudoti
15	1.1–2.1	4.7	1.10	1.55	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)
15	1.1–6.4	5.2	1.34	1.90	*liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)
15	1.3–2.5	3.4	0.69	0.97	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
15	1.3–7.5	5.1	1.05	1.48	*liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
15	1.5–6.5	6.6	1.07	1.49	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)
15	2.0–5.0	8.7	2.26	3.09	netinkamas naudoti	netinkamas naudoti
15	2.1–6.4	3.9	0.85	1.23	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
15	2.5–6.1	5.4	1.15	1.63	*liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)
15	3.3–6.1	7.2	1.35	1.87	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Ca (Mg)
15	5.0–8.6	7.0	1.54	2.18	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Ca (Mg)
15	6.1–7.5	4.8	1.08	1.46	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)
15	6.1–8.8	4.3	1.04	1.44	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)
15	6.5–18.1	4.4	0.83	1.23	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
15	8.4–20.8	3.6	0.97	1.30	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
16	0.2–5	4.8	0.72	0.93	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
16	0.5–2.6	4.6	0.19	0.29	netinkamas naudoti	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
16	0.8–4.5	3.2	0.62	0.84	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
16	2.6–5.7	2.7	0.44	0.48	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
16	4.5–6.6	2.9	0.79	1.04	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
16	5.4–11.2	2.8	0.45	0.49	liesinimas dėl Al	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
17	0.5–1.7	3.7	0.91	1.25	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al
17	2.5–4.0	2.8	0.66	0.88	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
17	5.0–7.0	3.1	0.71	0.94	liesinimas dėl Al, Ca (Mg)	liesinimas dėl Al + Ca (Mg) fliusų priedai
17	7.5–8.5	4.3	0.82	1.15	liesinimas dėl Ca (Mg)	liesinimas dėl Al

10 lent. Molio kodo, kaip žaliavų šaltinio, pritaikomumo katedros ir Vilniaus pilies plytų gamybai, remiantis 8 lent., hipotetizavimas, nurodant galimą technologinę procedūrą. *Autoriai* – S. Sarcevičius, R. Taraškevičius.

Table 10. Speculation about the applicability of clay bed as a source of raw material for the production of bricks for the Cathedral and the Vilnius Castle, based on Table 8, indicating a possible technological procedure. *Authors* S. Sarcevičius, R. Taraškevičius. *Explanations*: “liesinimas dėl” – dilution due to; “fliusų priedai” – flux additives

Analitė	Al	Ba	Ca	Fe	Ga	K	Mg	Nb	P	Rb	Si	Sr	Th	Ti	Zr
Al		-0.20	-0.20	0.80	<i>1.00</i>	<i>1.00</i>	-0.80	0.80	-0.40	<i>1.00</i>	0.80	-0.80	0.80	0.80	-0.40
Ba	0.00		-0.60	-0.40	-0.20	-0.20	0.40	-0.40	-0.80	-0.20	0.40	0.40	0.40	-0.40	0.80
Ca	0.20	0.20		-0.40	-0.20	-0.20	0.40	0.40	0.80	-0.20	-0.40	0.40	-0.40	0.40	0.00
Fe	0.80	0.30	0.30		0.80	0.80	-1.00	0.40	-0.20	0.80	0.40	-1.00	0.40	0.40	-0.80
Ga	<i>0.90</i>	0.40	0.40	<i>0.90</i>		<i>1.00</i>	-0.80	0.80	-0.40	<i>1.00</i>	0.80	-0.80	0.80	0.80	-0.40
K	<i>1.00</i>	0.00	0.20	0.80	<i>0.90</i>		-0.80	0.80	-0.40	<i>1.00</i>	0.80	-0.80	0.80	0.80	-0.40
Mg	-0.30	0.70	0.70	0.00	0.10	-0.30		-0.40	0.20	-0.80	-0.40	<i>1.00</i>	-0.40	-0.40	0.80
Nb	0.80	0.30	0.70	0.70	<i>0.90</i>	0.80	0.30		0.00	0.80	0.60	-0.40	0.60	<i>1.00</i>	-0.20
P	-0.10	-0.60	0.60	-0.10	-0.20	-0.10	0.10	0.10		-0.40	-0.80	0.20	-0.80	0.00	-0.40
Rb	<i>0.90</i>	0.40	0.40	<i>0.90</i>	<i>1.00</i>	<i>0.90</i>	0.10	<i>0.90</i>	-0.20		0.80	-0.80	0.80	0.80	-0.40
Si	0.20	-0.30	-0.70	-0.30	-0.10	0.20	-0.70	-0.20	-0.50	-0.10		-0.40	<i>1.00</i>	0.60	0.20
Sr	-0.30	0.70	0.70	0.00	0.10	-0.30	<i>1.00</i>	0.30	0.10	0.10	-0.70		-0.40	-0.40	0.80
Th	0.70	0.70	0.30	0.70	<i>0.90</i>	0.70	0.30	0.80	-0.50	<i>0.90</i>	0.00	0.30		0.60	0.20
Ti	0.80	0.30	0.70	0.70	<i>0.90</i>	0.80	0.30	<i>1.00</i>	0.10	<i>0.90</i>	-0.20	0.30	0.80		-0.20
Zr	-0.60	-0.10	-0.50	-0.90	-0.70	-0.60	-0.10	-0.60	-0.30	-0.70	0.60	-0.10	-0.40	-0.60	

11 lent. Katedros mūrų penkių (stačiu šriftu) ir keturių (kursyvu; atmesta V_Kt_14.3 plyta) plytų aibes apibūdinančios cheminių elementų Spearmano koreliacijos koeficientų reikšmės. *Autorius – R. Taraškevičius.*

11–13 lent. *paaiškinimai.* Reikšmingos ($p < 0,05$) paryškintos raudonai – teigiamos, mėlynai – neigiamos

Table 11. Spearman's correlation coefficients of chemical elements in bricks from the Cathedral masonry calculated using data of five samples (regular font) and four samples (after elimination of V_Kt_14.3) (italic font). Author R. Taraškevičius.

Explanation. Significant (at the $p < 0.05$ level) values are highlighted: in red – positive, in blue – negative.

Analitė	Al	Ba	Ca	Fe	Ga	K	Mg	Nb	P	Rb	Si	Sr	Th	Ti	Zr
Al		0.20	-0.10	0.70	<i>0.97</i>	0.60	0.70	<i>0.90</i>	0.30	-0.20	0.10	<i>0.90</i>	0.50	0.70	0.30
Ba	0.20		-0.60	0.80	0.41	0.60	-0.30	0.60	0.70	0.70	0.60	0.60	-0.10	0.80	0.70
Ca	-0.10	-0.60		-0.60	-0.21	-0.70	0.10	-0.30	0.10	-0.90	-1.00	-0.30	-0.20	-0.60	0.10
Fe	0.70	0.80	-0.60		0.82	<i>0.90</i>	0.30	<i>0.90</i>	0.50	0.50	0.60	<i>0.90</i>	0.40	<i>1.00</i>	0.50
Ga	<i>0.97</i>	0.41	-0.21	0.82		0.67	0.56	<i>0.97</i>	0.46	-0.05	0.21	<i>0.97</i>	0.41	0.82	0.46
K	0.60	0.60	-0.70	<i>0.90</i>	0.67		0.50	0.70	0.10	0.60	0.70	0.70	0.70	<i>0.90</i>	0.10
Mg	0.70	-0.30	0.10	0.30	0.56	0.50		0.40	-0.30	-0.30	-0.10	0.40	<i>0.90</i>	0.30	-0.30
Nb	<i>0.90</i>	0.60	-0.30	<i>0.90</i>	<i>0.97</i>	0.70	0.40		0.60	0.10	0.30	<i>1.00</i>	0.30	<i>0.90</i>	0.60
P	0.30	0.70	0.10	0.50	0.46	0.10	-0.30	0.60		0.00	-0.10	0.60	-0.40	0.50	<i>1.00</i>
Rb	-0.20	0.70	-0.90	0.50	-0.05	0.60	-0.30	0.10	0.00		<i>0.90</i>	0.10	0.10	0.50	0.00
Si	0.10	0.60	-1.00	0.60	0.21	0.70	-0.10	0.30	-0.10	<i>0.90</i>		0.30	0.20	0.60	-0.10
Sr	<i>0.90</i>	0.60	-0.30	<i>0.90</i>	<i>0.97</i>	0.70	0.40	<i>1.00</i>	0.60	0.10	0.30		0.30	<i>0.90</i>	0.60
Th	0.50	-0.10	-0.20	0.40	0.41	0.70	<i>0.90</i>	0.30	-0.40	0.10	0.20	0.30		0.40	-0.40
Ti	0.70	0.80	-0.60	<i>1.00</i>	0.82	<i>0.90</i>	0.30	<i>0.90</i>	0.50	0.50	0.60	<i>0.90</i>	0.40		0.50
Zr	0.30	0.70	0.10	0.50	0.46	0.10	-0.30	0.60	<i>1.00</i>	0.00	-0.10	0.60	-0.40	0.50	

12 lent. Vilniaus pilies mūrų 5 plytų aibę apibūdinančios cheminių elementų Spearmano koreliacijos koeficientų reikšmės. *Autorius – R. Taraškevičius.*

Table 12. Spearman's correlation coefficients of chemical elements in 5 brick samples from the Vilnius Castle masonry. *Author R. Taraškevičius.*

Explanations. Significant (at the $p < 0.05$ level) values are highlighted: in red – positive, in blue – negative.

Analitė	Al	Ba	Ca	Fe	Ga	K	Mg	Nb	P	Rb	Si	Sr	Th	Ti	Zr
Al		<i>0.80</i>	<i>0.20</i>	<i>0.80</i>	<i>1.00</i>	<i>-0.20</i>	<i>-0.80</i>	<i>1.00</i>	<i>0.80</i>	<i>1.00</i>	<i>1.00</i>	<i>0.20</i>	<i>0.80</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>
Ba	0.90		<i>0.40</i>	<i>0.40</i>	<i>0.80</i>	<i>-0.40</i>	<i>-0.40</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>	<i>0.80</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>	<i>0.40</i>	<i>0.40</i>	<i>-0.20</i>
Ca	0.60	0.70		<i>0.40</i>	<i>0.20</i>	<i>-1.00</i>	<i>-0.40</i>	<i>0.20</i>	<i>0.40</i>	<i>0.20</i>	<i>0.20</i>	<i>1.00</i>	<i>0.40</i>	<i>0.40</i>	<i>0.00</i>
Fe	<i>0.90</i>	0.70	0.70		<i>0.80</i>	<i>-0.40</i>	<i>-1.00</i>	<i>0.80</i>	<i>1.00</i>	<i>0.80</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>	<i>1.00</i>	<i>1.00</i>	<i>0.80</i>
Ga	<i>1.00</i>	<i>0.90</i>	0.60	<i>0.90</i>		<i>-0.20</i>	<i>-0.80</i>	<i>1.00</i>	<i>0.80</i>	<i>1.00</i>	<i>1.00</i>	<i>0.20</i>	<i>0.80</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>
K	0.40	0.30	0.00	0.30	0.40		0.40	<i>-0.20</i>	<i>-0.40</i>	<i>-0.20</i>	<i>-0.20</i>	<i>-1.00</i>	<i>-0.40</i>	<i>-0.40</i>	<i>0.00</i>
Mg	0.10	0.30	0.30	0.00	0.10	0.70		<i>-0.80</i>	<i>-1.00</i>	<i>-0.80</i>	<i>-0.80</i>	<i>-0.40</i>	<i>-1.00</i>	<i>-1.00</i>	<i>-0.80</i>
Nb	<i>1.00</i>	<i>0.90</i>	0.60	<i>0.90</i>	<i>1.00</i>	0.40	0.10		<i>0.80</i>	<i>1.00</i>	<i>1.00</i>	<i>0.20</i>	<i>0.80</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>
P	0.80	0.60	0.60	<i>0.90</i>	0.80	<i>-0.10</i>	<i>-0.40</i>	0.80		<i>0.80</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>	<i>1.00</i>	<i>1.00</i>	<i>0.80</i>
Rb	<i>1.00</i>	<i>0.90</i>	0.60	<i>0.90</i>	<i>1.00</i>	0.40	0.10	<i>1.00</i>	0.80		<i>1.00</i>	<i>0.20</i>	<i>0.80</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>
Si	0.00	<i>-0.10</i>	<i>-0.40</i>	<i>-0.10</i>	0.00	<i>-0.60</i>	<i>-0.90</i>	0.00	0.30	0.00		<i>0.20</i>	<i>0.80</i>	<i>0.80</i>	<i>0.40</i>
Sr	0.60	0.70	<i>1.00</i>	0.70	0.60	0.00	0.30	0.60	0.60	0.60	<i>-0.40</i>		<i>0.40</i>	<i>0.40</i>	<i>0.00</i>
Th	<i>0.90</i>	0.70	0.70	<i>1.00</i>	<i>0.90</i>	0.30	0.00	<i>0.90</i>	<i>0.90</i>	<i>0.90</i>	<i>-0.10</i>	0.70		<i>1.00</i>	<i>0.80</i>
Ti	<i>0.90</i>	0.70	0.70	<i>1.00</i>	<i>0.90</i>	0.30	0.00	<i>0.90</i>	<i>0.90</i>	<i>0.90</i>	<i>-0.10</i>	0.70	<i>1.00</i>		<i>0.80</i>
Zr	0.10	<i>-0.30</i>	<i>-0.30</i>	0.30	0.10	<i>-0.20</i>	<i>-0.80</i>	0.10	0.50	0.10	0.60	<i>-0.30</i>	0.30	0.30	

13 lent. Lucko pilies mūrų penkių (stačiu šriftu) ir keturių (kursyvu; atmesta Lc_2e_13.4 plyta) plytų aibes apibūdinančios cheminių elementų Spearmano koreliacijos koeficientų reikšmės. *Autorius – R. Taraškevičius.*

Table 13. Spearman's correlation coefficients of chemical elements in bricks from the Lutsk Castle masonry calculated using data of five samples (regular font) and four samples (after elimination of Lc_2e_13.4) (italic font). *Author R. Taraškevičius.*

Explanations. Significant (at the $p < 0.05$ level) values are highlighted: in red – positive, in blue – negative.

Analogiški trys oksidų santykiai apskaičiuoti kiekvienam Vilniaus ir jo apylinkių molynų sluoksniui, remiantis kitų tyrėjų pateikiamais duomenimis (žr. 7 ir 8 lent.).

Pagal oksidų santykių reikšmių molynų sluoksniuose patekimą ar nepatekimą į nustatytų oksidų santykių rėžių intervalus būdingose katedros ir Vilniaus pilies plytose buvo spėjama apie klogo pritaikomumą šiems mūrams ir galimas technologines procedūras (žr. 9 ir 10 lent.).

Kiekvienos imties analičių jungčių dendrogramos interpretavimui padedantys Spearmano koreliacijos koeficientai, jų reikšmingumas (paryškintos reikšmingos $p < 0,05$ sąsajos) ir kryptingumas (+ arba –) pateikiami 11–13 lent.

Pastaroji informacija yra panaudota 11–13 pav. sekuose, pateikiant analičių dendrogramas, apibūdinančias atskirai kiekvieno mūro plytas, be to, tiek formaliai panaudojant visas penkias, tiek vien tik charakteringusias, eliminavus netipines katedros

ir Lucko pilies mūrų atvejais, ir išaiškinant analites, susijusias su pagrindiniu molio indikatoriumi Al.

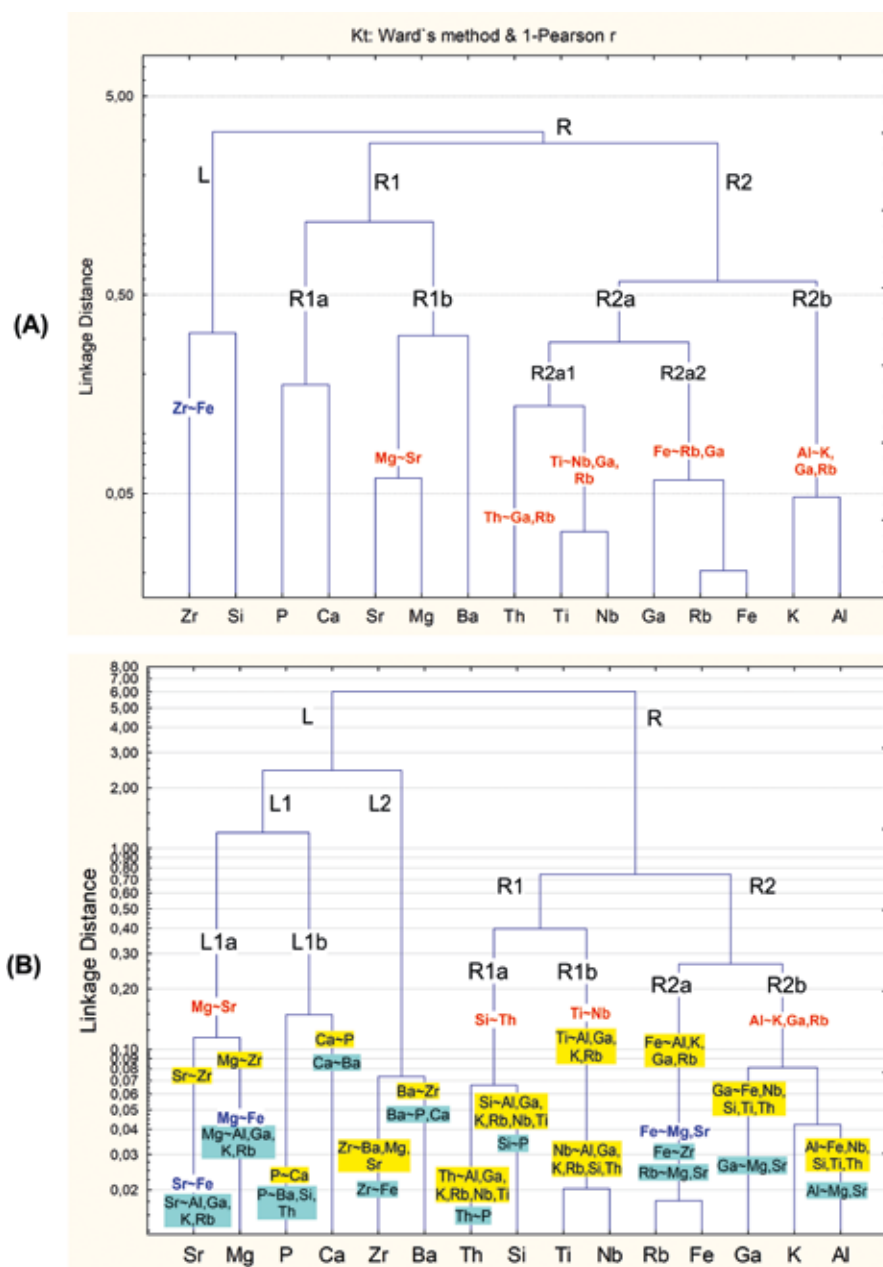
Analičių jungimosi schemas dendrogramose (žr. 11–13 pav.) palygintos 14 lent., kur pateikta ir informacija apie elementų koreliaciją su Al.

Siekiant išryškinti geocheminius įvairių mūrų penkių plytų imčių skirtumus ir panašumus, pasitelktas jų medianinių kiekių bei santykių vizualizavimas su U testo rezultatais (14 pav.).

REZULTATŲ APTARIMAS

Plytų molio sudedamosios indikatoriniai ir akcesoriniai cheminiai elementai ir jų sąsajos su žaliaviniu moliu

Šiame įžanginiame poskyryje, remdamiesi paskelbta medžiaga bei archyviniais šaltiniais, pateiksime duomenis apie nevienareikšmį dėsinę plytų molio mišinių receptūras lemiančių mineralų

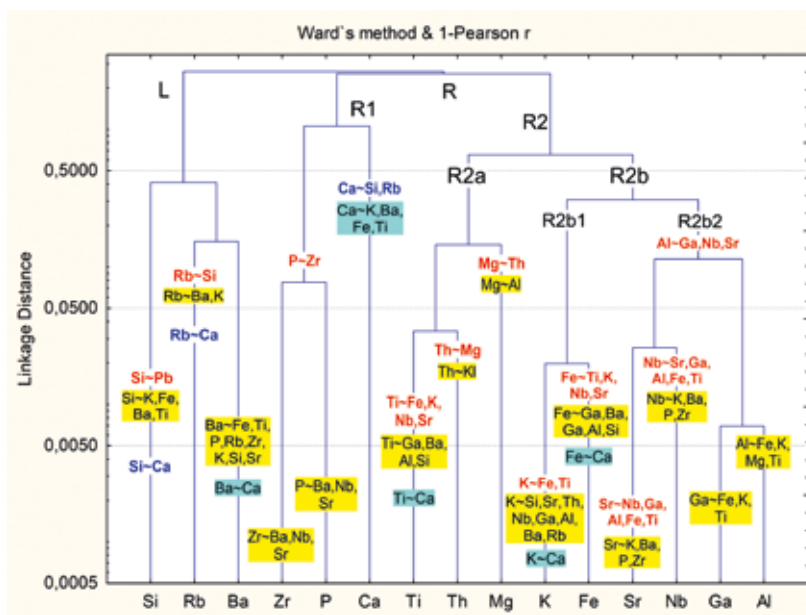


11 pav. Geocheminius katedros mūro sąsajų ypatumus apibūdinančios dendrogramos, sudarytos pagal Wardo metodą: (A) – jungiant 5 plytų, (B) – jungiant 4 plytų (eliminuoja V_Kt_14.3 plyta) rentgeno fluorescencinės analizės rezultatus. Autorius – R. Taraškevičius.

Paiškinimai. Raudonai pažymėtos reikšmingai ($p < 0,05$) teigiamai koreliuojančios analitės, mėlynu – neigiamai (žr. 11 lent.). Nereikšmingais, bet absoliutiniu didumu viršijančiais 0,59, teigiamais koreliacijos koeficientais pasižymintys analitės pažymėtos geltonai, o neigiamais – žydrai. *Linkage Distance* – jungimo atstumas

Fig. 11. Dendrograms characterizing the peculiarities of geochemical relationships in bricks from the Cathedral masonry compiled by Ward's method using X-ray fluorescence results of (A) 5 bricks, (B) 4 bricks (after elimination of V_Kt_14.3 brick). Author R. Taraškevičius.

Explanations. The analytes with significant (at $p < 0.05$ level) positive correlation are in red font, while with significant negative are in blue font (see Table 11). The analytes with insignificant correlation coefficients the absolute value of which exceeds 0.59 are shaded in yellow if they are positive and in sky-blue if they are negative.



12 pav. Vilniaus pilies mūro geocheminius sąsajų ypatumus apibūdinanti dendrograma, sudaryta pagal Wardo metodą. *Autorių – R. Taraškevičius.*

Paiškinimai. Raudonai pažymėtos reikšmingai ($p < 0,05$) teigiamai koreliuojančios analitės, mėlynai – neigiamai (žr. 12 lent.). Nereikšmingais, bet absoliutiniu didumu viršijančiais 0,59, teigiamais koreliacijos koeficientais pasižyminčios analitės pažymėtos geltonai, o neigiamais – žydrai. *Linkage Distance* – jungimo atstumas

Fig. 12. Ward's method dendrogram characterizing the peculiarities of geochemical relationships in bricks from the Vilnius Castle masonry. *Author R. Taraškevičius.*

Explanations. The analytes with significant (at $p < 0.05$ level) positive correlation are in red font, while with significant negative are in blue font (see Table 12). The analytes with insignificant correlation coefficients the absolute value of which exceeds 0.59 are shaded in yellow if they are positive and in sky-blue if they are negative.

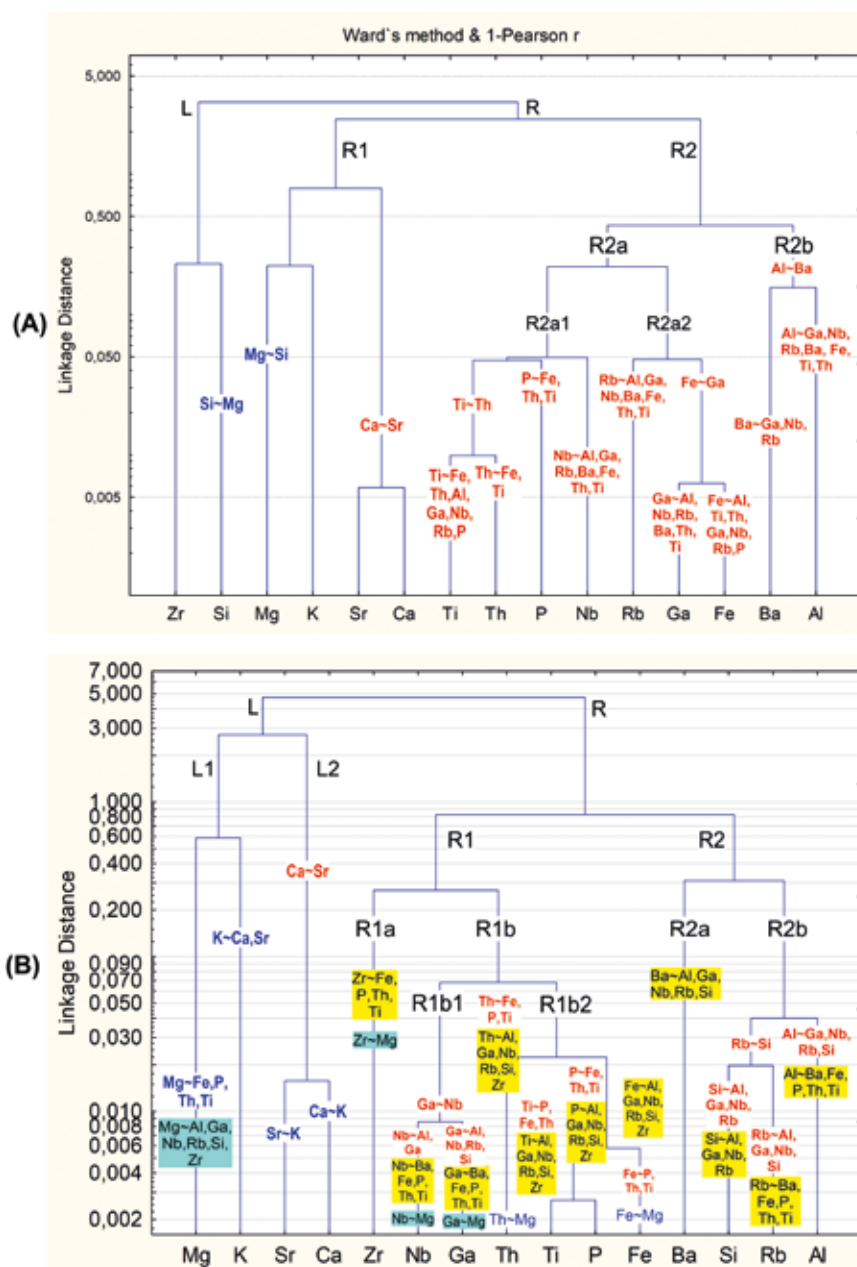
Mūras Masonry	Apibendrinta analičių jungimo išraiška Generalized expression of analyte linkage
V_Kt	$\{R2[(Al-K)-[(Fe-Rb)-Ga]-((Ti-Nb)-Th)]-R1[(Mg-Sr)-Ba)-(P-Ca)]\} - \{Si-Zr\}$
V_Kt*	$\{R2[(Al-K)-Ga)-(Fe-Rb)]-R1[(Ti-Nb)-(Si-Th)]\} - \{(Zr-Ba)-[(Ca-P)-(Mg-Sr)]\}$
V_M22	$\{R2[[(Al-Ga)-(Nb-Sr)]-(K-Fe)]-[(Ti-Th)-Mg]-R1[(P-Zr)-Ca]\} - \{(Ba-Rb)-Si\}$
Lc_2e	$\{R2[(Al-Ba)-[(Fe-Ga)-Rb]-((Ti-Th)-P)-Nb]-R1[(Ca-Sr)-(K-Mg)]\} - \{Si-Zr\}$
Lc_2e*	$\{R2[[(Si-Rb)-Al]-Ba]-R1[[(Ti-P)-Fe]-Th)-(Nb-Ga)]-Zr\} - \{(Ca-Sr)-(K-Mg)\}$

14 lent. Analinių dendrogramų, apibūdinančių skirtingų mūrų plytas, apibendrinimas. *Autorė – R. Zinkutė.*

Paiškinimai. Mūrų santrumpos su informacija apie dendrogramai sudaryti naudotų plytų skaičių paašikintos 10 pav.; dendrogramos pateiktos 11–13 pav., o R1 ir R2 – svarbūs klasteriai; analitės spalva rodo jos Spearmano koreliacijos koeficiento su Al dydį: ruda – reikšmingas ($p < 0,05$) teigiamas, šviesiai oranžinė – stiprokas teigiamas ($0,05 \leq p \leq 0,20$), žydra – stiprokas neigiamas ($0,05 \leq p \leq 0,20$), juoda – visai nereikšmingas ($p > 0,20$); paryškinti 8 makroelementai.

Table 14. Generalization of analyte dendrograms characterizing bricks of different masonries. *Author R. Zinkutė.*

Explanations. Abbreviations of masonries with information about the number of bricks used for compiling dendrogram are explained in Fig. 10. Dendrograms are presented in figures 11–13. The colour of analyte reflects the magnitude of its Spearman's correlation coefficient with Al: brown – significant ($p < 0,05$) positive, light orange – rather strong ($0,05 < p < 0,20$) positive, sky blue – rather strong ($0,05 < p < 0,20$) negative, black – totally insignificant ($p > 0,20$). Eight major elements are bolded.

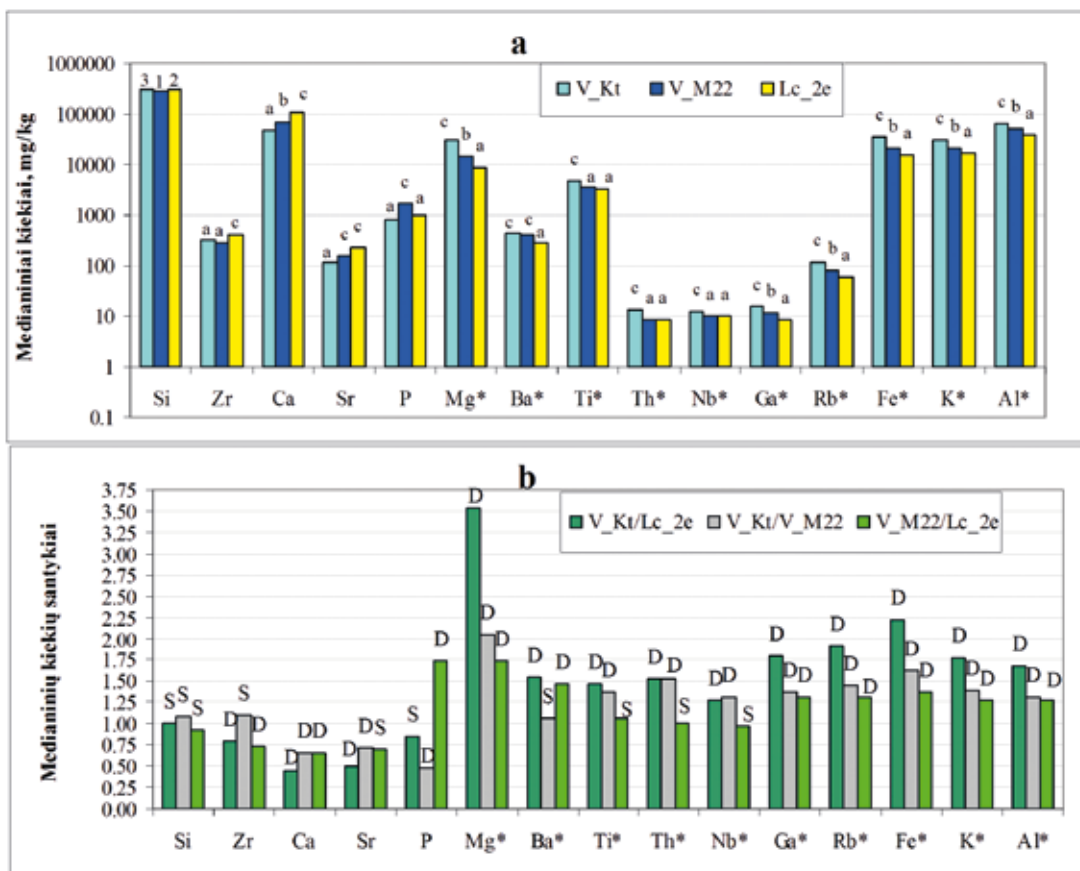


13 pav. Lucko pilies mūro geocheminius sąsajų ypatumus apibūdinančios dendrogramos, sudarytos pagal Wardo metodą: (A) – jungiant 5 plytų, (B) – jungiant 4 plytų (eliminuoja Lc_2e_13.4 plyta) rentgeno fluorescencinės analizės rezultatus. Autorius – R. Taraškevičius.

Paaiškinimai. Raudonai pažymėtos reikšmingai ($p < 0,05$) teigiamai koreliuojančios analitės, mėlynai – neigiamai (žr. 13 lent.). Nereikšmingais, bet absoliutiniu didumu viršijančiais 0,59, teigiamais koreliacijos koeficientais pasižyminčios analitės pažymėtos geltonai, o neigiamais – žydrai. *Linkage Distance* – jungimo atstumas.

Fig. 13. Dendrograms characterizing the peculiarities of geochemical relationships in bricks from the Lutsk Castle compiled by Ward's method using X-ray fluorescence results of (A) 5 bricks, (B) 4 bricks (after elimination of Lc_2e_13.4 brick). Author R. Taraškevičius.

Explanations. The analytes with significant (at $p < 0.05$ level) positive correlation are in red font, while with significant negative are in blue font (see Table 13). The analytes with insignificant correlation coefficients the absolute value of which exceeds 0.59 are shaded in yellow if they are positive and in sky-blue if they are negative.



14 pav. Elementų kiekių medianų skirtingų mūrų plytose (a) ir kiekvienos mūrų poros medianinių kiekių santykių (b) vizualizavimas, sukomponuotas su panašumais ar skirtumais rodančiais U testo rezultatais. Autorė – R. Zinkutė.

Paiškinimai. Santrumpų reikšmės pateiktos 10 pav.; analitės, po varimakso posūkio turinčios reikšmingas pirmojo faktoriaus apkrovas (žr. 5 pav., Factor_V1) ir priklausančios klasteriui R (žr. 6 pav.), pažymėtos žvaigždute; žymės paveikslo a dalyje: a (1) – mažiausias, c (3) – didžiausias, b (2) – tarpinis kiekis. Tapačios raidės virš 2 objektų rodo, kad pagal elemento kiekius jų skirtumai akivaizdžiai nereikšmingi ($p \geq 0,06$), o skaičiai virš visų 3 objektų – kad visi jų skirtumai akivaizdžiai nereikšmingi ($p \geq 0,06$); žymės paveikslo b dalyje rodo statistinius santykių lyginamų objektų skirtumus: D – skirtingi ($p < 0,06$), S – panašūs ($p \geq 0,06$)

Fig. 14. Visualization of median contents of elements in bricks of different masonry (a) and ratios of medians in each pair of masonry (b) composed with U test results indicating similarities or differences. Author R. Zinkutė.

Explanations. Abbreviations are explained in Fig. 10. Analytes which have significant loadings on the first varimax rotated factor (see Fig. 5, Factor_V1) and belong to cluster R (see Fig. 6) are followed by asterisk. Labels in part a of the figure: a (1) – minimum content, c (3) – maximum content, b (2) – intermediate content. Identical letters above two objects indicate that the differences in element contents between them are obviously insignificant ($p \geq 0.06$), while numbers above all three objects indicate that all differences between them are obviously insignificant ($p \geq 0.06$). Labels in part b of the figure show the statistical differences between the objects compared in the ratio: D – different ($p < 0.06$), S – similar ($p \geq 0.06$).

daugialypiškumą, kuris ir nulemia molio mišinių receptūrų kaitumą bei tarpusavyje susijusių cheminių elementų (analičių) įvairovę.

Ko siekėme, tirdami plytas iš trijų gana skirtingų mūrų: du – Vilniaus (Lietuva), trečią – Lucko

(Ukraina)? Tikslai buvo išaiškinti: (i) kurių cheminių elementų tarpusavio sąsajos ir jų nulemtos asociacijos vienija šiuos objektus; (ii) kaip šių asociacijų sudėtis gali būti susieta su žaliavinio molio, kuris yra pagrindinė plytų receptūros medžiaga, vyraujančių

mineralų sudėtį rodančiomis analitėmis. Pasitelkus 15-os plytų rentgeno fluorescencinės spektrometrijos rezultatus (10 pav.), buvo atlikta jų įvairialypė daugiamatė statistinė analizė. Iš faktorinės analizės nustatyta (5 pav.), kad svarbiausią pirmojo faktoriaus (Factor_U1, be posūkio) indėlį (pagal reikšmingas neigiamas apkrovas) sudaro 10 analičių: Fe, Rb, K, Al, Ga, Ti, Th, Nb, Mg ir Ba. Jos visos išlieka vienoje grupėje ir po varimakso posūkio, formuodamos teigiamas pirmojo faktoriaus (Factor_V1) apkrovas. Šios 10 analičių rikiuojasi ir dešiniojoje dendrogramos kamieno atšakoje, t. y. klasteryje R (6 pav.). Ši gausi cheminių elementų grupė yra sudaryta iš tarpusavyje reikšmingai ($p < 0,05$) koreliuojančių analičių (žr. 3 lent.).

Iškyla klausimas: kodėl būtent šie cheminiai elementai? Gal tai sutapimas? Factor_U1 ir Factor_V1 dispersijos vertės, atitinkamai lygios 66,2 ir 58,2 %, lyg ir rodo pasaulinę mineralinę molio klodų sudėtį, kurioje, kaip teigia D. B. Shaw ir C. E. Weaveris (Shaw, Weaver 1965), apie 60 % sudaro molio mineralai. Tarp kitų molio sudedamųjų 30 % tenka kvarcui ir jo atmainoms, 5 % – lauko špatams, 4 % – karbonatams, po 1 % – organinei medžiagai ir geležies oksidams.

Pabandykime susieti gautas tarpusavyje koreliuojančių analičių asociacijas (5–6 pav.) su potencialių žaliavinių molio klodų sudėtimi.

Apibendrinančią ir naudingą informaciją apie Lietuvos molio sudėtį galima rasti Vinco Mikailo (Mikaila 1966), Vaidoto Kazakausko (Kazakauskas 2000), Jono Jonyno (Jonynas 2004) ir kitų tyrėjų darbuose (LGT 1998; Kadūnas, Lukošius 1994). Juose nurodoma, kad Lietuvos molio sudėtyje vyrauja SiO_2 , kurio vidutinė dalis sudaro 30–70 % (perskaičius į Si – 14–33 %). Aliuminiui Al_2O_3 išraiškoje tenka apie 10–40 % (Al – 5,3–22 %). Aliuminiui Al_2O_3 išraiškoje tenka apie 10–40 % (Al – 5,3–22 %). Si ir Al elementai su Fe, K ir Ti, pasižyminčiais didesniu negu 0,950 koreliacijos koeficientu su Factor_U1 (5 pav.), patenka tarp dešimties pagrindinių žemės plutą sudarančių cheminių elementų, vadinamų makroanalitėmis arba

makroelementais (Rudnik, Gao 2014). Teigiama, kad molioose yra ne tik Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , MgO , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 , bet ir H_2O – pastarajam bendroje molio sudedamojoje tenka net 5–15 %.

Siekdami suvokti, kodėl ne tik mūsų analizuotos, bet ir kitos, mūsų tyrime neaptartos, tačiau minimos kitų tyrėjų analitės, pvz., Na_2O , SO_3 , CO_2 , H_2O ir t. t., aptinkamos molio sudėtyje, privalome susipažinti su molį formuojančių mineralų arba uolienu indėliu ir formaliomis cheminėmis jų sudėtimis.

V. Kazakauskas (Kazakauskas 2000) kaip vyraujančią limnoglacialinių molio mineralų įvardija ilitą, vadinamą ir hidrožeručiu, jam priskiria 65–90 % (vidurkis 75–80 %), kaolinitui – 5–30 % (vidurkis 10–25 %), montmorilonito ir chlorito aptinkama iki 10 %.

Chemine (analičių elementine) šių ir kitų molio mineralų sudėtį atskleisime pagal formaliąsias šių mineralų formules iš Edinburgo leidyklos *Oliver and Bond* 1968 m. išspausdinto fundamentalaus Ivano Kostovo veikalų *Mineralogy*, remdamiesi 1971 m. leidimu (Костов 1971).

Pasirodo, kad esminis pagrindinio mineralo ilito bruožas – izomorfiniai bei kitų savybių (adsorcijos ir pan.) nulemti jį sudarančių analičių mainai mineralus sudarančių kristalų gardelėse – tiek tarpuose tarp jų, tiek paviršiuje. Ilitto atmainos yra įvairios, todėl ir cheminė formulė yra kaiti: $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})\text{Al}_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ – $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ – $\text{KAl}_2[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ – $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$ – $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al})_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. „Kumari ir Mohan (Kumari, Mohan 2021) teigia, kad ilitas yra muskovito ir feldšpatų mineralų dūlėjimo produktas, o kaolinitas susidaro dūlant feldšpatams“. Būtina pažymėti, kad tai pačiai mineralų grupei kaip ir ilitas priklauso Alfredo Radzevičiaus disertacijoje išsamiai tyrinėtas ir didelėmis sorbcinėmis savybėmis pasižymintis glaukonitas (Радзьявичюс 1986, 22; Radzevičius 1993). Glaukonito atmainose ir Al, ir K, ir kitų analičių kiekiai irgi itin kaitūs. Daugiausia aliuminio turi skoltas

(~ 49 % SiO₂, ~ 18 % Al₂O₃, ~ 6 % Fe₂O₃, ~ 3 % FeO, ~ 3 % MgO, ~ 6 % K₂O, ~ 13 % H₂O, < 3 % CaO), o mažiausia – celadonitas (~ 56 % SiO₂, < 3 % Al₂O₃, ~ 17 % Fe₂O₃, ~ 4 % FeO, ~ 7 % MgO, ~ 10 % K₂O, ~ 5 % H₂O). Ypatingas šio mineralo bruožas – ženklus K kiekis. Būtent todėl kaip traša jis buvo vertintas žemės ūkyje. Kito pagal kiekį limnoglacialiniuose moluose esančio mineralo – chlorito atmainos irgi įvairios, todėl jo bendrinė, itin platų analičių kaitumą rodanti formulė tokia – (Mg, Al, Cr, Ni, Mn)₃[(Si, Al)₄O₁₀](OH)₂ · (Mg, Fe, Mn)₃(OH)₆. Tik kaolinitą ir montmorilonitą dažniausiai galime aptikti išreikštus mažiau kaičiomis formulėmis Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈ ir Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂ · nH₂O.

Tačiau net ir šios bei aukščiau pateiktos formulės vis dar kaip reikiant neatskleidžia molio mineralus sudarančios elementinės sudėties kaitos galimybių. Prieš pateikdami tolesnį nuodugnų mūsų tyrimų medžiagos aptarimą ir siekdami parodyti analičių tarpusavio kaitumo kilmę, norime itin pabrėžti, kad didelę reikšmę ne tik molio mineralų sandarai, bet ir elementinei sudėčiai turi izomorfiniai pokyčiai (Huang *et al.* 2024).

Pagrindiniai struktūriniai molio mineralų vienetai yra Si–O tetraedrinis ir Al–O oktaedrinis sluoksniai (Kumari, Mohan 2021). Pagal šių sluoksnių proporcijas išskiriamos pagrindinės molio mineralų grupės. Tetraedriniuose sluoksniuose dėl izomorfinių mainų Si⁴⁺ kartais pakeičiamas Al³⁺ arba Fe³⁺, o oktaedriniuose sluoksniuose vyrauja ne tik Al, bet kartais ir Mg (*ibid.*). Be to, dūlant tiek tetraedriniuose, tiek oktaedriniuose sluoksniuose esančius Si⁴⁺, Al³⁺ arba Mg²⁺ izomorfiškai dažnai pakeičia artimą jiems spindulį turintys kitų cheminių elementų katijonai. Jeigu jų valentingumas mažesnis arba didesnis, sluoksniai įgauna neigiamą arba teigiamą krūvį (*ibid.*). Kaolinite, kurio formulė dažniausiai pateikiama kaip Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈ ir kuriam, kaip teigiama, yra mažiau būdingi izomorfiniai pakitimai, Al–O oktaedre esantis Al³⁺ bei Si–O tetraedre esantis Si⁴⁺ gali būti pakeičiami Mg²⁺, Ca²⁺ ir Fe²⁺. Tai rodo, kad šiame molio mineralo

vietoj dalies Si gali atsirasti net Ca (Aragaw, Ayalew 2019). Nenuostabu, kad mokslininkai uoliai aiškinasi jonų mainus molio mineraluose. Pavyzdžiui, kaolinite aptinkami ne tik periodinės lentelės III grupės elementai Fe ir Sc, bet ir II grupės – Be, Mg, Ca, Sr (He *et al.* 2019). Tyrimai svarbūs ir tuo, kad izomorfiniai pakitimai daro įtaką ir mechaninėms kaolinito savybėms (Zhao *et al.* 2020). Be to, dėl heterovalentinio izomorfizmo atsirandantys sluoksnių krūviai didina adsorbcinę molio mineralų galią, kurią itin plačiai tiria mokslininkai (Zhang *et al.* 2018).

Adsorbcija su izomorfizmu palengvina atsakymą į mūsų keltą klausimą, kodėl tirtose plytose aptinkame plačią, mažiausiai dešimties tarpusavyje susijusių analičių grupę. Jų deriniai potencialiai tarpusavyje gali būti linke susikeisti – priklauso nuo molio klodo savitumo.

Taigi, pateikti pastebėjimai įtikinamai rodo, kad informacija tik apie formalią mineralinę tiriamo mėginio sudėtį, t. y. mineralų įvardijimą, nepateikiant kiekybinių nei jų, nei konkrečių mineralų formuojančių analičių išraiškų, ne visada suteiks pakankamai žinių, kurios padėtų suvokti, koks iš tiesų yra tiriamo molio savitumas. O svarbiausia – ir mums ypač aktualu – tokios informacijos nebuvimas neįgalins nustatyti produkto ir žaliavos sąsajų, kadangi savitasis genetinis mineralų cheminės sudėties pėdsakas nebus individualizuotas.

Kai kurių molio mineralų aptinkama ir paviršiniame dirvožemio sluoksnyje. Vilniaus atveju (Stankevičius *et al.* 2023) bendras procentinis molio mineralų kiekis dirvožemio frakcijoje < 2 mm – 3,87–26,7 %. Daugiausia randama ilito – vidutiniškai 7,1, taip pat chlorito – 1,6 ir kaolinito – 1,3 %. Pastebėta, nors ir menka, chlorito koreliacija su visuminiiais cheminių elementų kiekiais. Kita vertus, tiek ilitas, tiek kaolinitas labai reikšmingai, t. y. net kai $p < 0,01$, koreliuoja su Fe, Rb, K, Al, Ga, Ti, Nb, Mg ir Ba. Pastarieji – atkreipiame dėmesį – šiame plytų tyrime irgi formuoja reikšmingas pirmojo faktoriaus apkrovas tiek iki posūkio (Factor_U1), tiek po jo (Factor_V1) (5 pav.).

Kadangi, neskaitant Si, ilito formulėje yra Al, K, Fe, Mg, o kaolinito formulėje – tik Al ir K, paaiškėja, kodėl dirvožemyje aplink Vilnių minėti devyni cheminiai elementai yra stipriau susiję su ilitu nei su kaolinitu (Stankevičius *et al.* 2023). Didesnį ilito poveikį plytų sudėčiai patvirtina minėtas jo vyravimas Lietuvos molio sudėtyje, taip pat didesnė adsorbicinė šio mineralo geba, kurią nulemia didesnis ilito paviršiaus plotas (10–100 m²/g) už, tarkim, kaolinito (5–40 m²/g) (Kumari, Mohan 2024).

Tačiau ne vien molio mineralai nulemia savitas tarpusavyje koreliuojančių analičių sąsajas. Žaliaviniuose kvartero moliuose, kuriems neretai būdinga varvinė litologinė sąranga (Mikaila 1952; Juozapavičius 1994; Kazakauskas 2000; Taraškevičius 2019), gausu ir kitų mineralų.

Dėl ledynų nugremžtų prekvartero darinių, lėmusių margiausių moreninę ledynų nešmenų sudėtį, ir kartotinės resedimentacijos įvairaus grynumo molio sluoksniai neretai yra pertraukti ir inkliuduoti aleuritingais ar net smėlingais intarpais, juose aptinkama kvarco (SiO₂), kurio, kaip minėjome, gali būti ne mažiau kaip ketvirtadalis (Shaw, Weaver 1965).

Be molio ir kvarco, kitų mineralų moliuose ženkliai mažiau – neretai jų dalis nesiekia net 10 %. Tarp tokių pirmiausia minėtini feldšpatai – izomorfiniai kalio, natrio, kalcio ir bario aliumosilikatų mišiniai. Labiausiai paplitę Ca-Na feldšpatai – plagioklazai. Jie sudaro nepertraukiamą izomorfinę eilę Na[AlSi₃O₈]-Ca[Al₂Si₂O₈] ir pagal Ca[Al₂Si₂O₈] kiekį minerale skirstomi į albitą (0–10 %), oligoklazą (10–30 %), andeziną (30–50 %), labradorą (50–70 %), bitovnitą (70–90 %) ir anortitą (90–100 %). Be jų, aptinkama ir K-Na feldšpatų, ortoklazo ir mikroklino, turinčių nors ir tokią pačią formalią formulę K[AlSi₃O₈], bet skirtingą struktūrą. Greta jų minėtinas sanidinas (K, Na)(Si, Al)₄O₈.

Pastebėta, kad dirvožemiuose aplink Vilnių su molį indikuojančios frakcijos (< 2 mm) kiekiu reikšmingai koreliuoja ne vien ilitas ir kaolinitas, bet ir muskovitas su ortoklazu (Stankevičius *et al.* 2023).

Tai byloja: molio frakcijoje yra dar ir šie du mineralai, o tai lemia, kad su visais keturiais minėtais mineralais koreliuoja tiek makroelementai Al, K, Fe, Mg, Ti, tiek mikroelementai Rb, Ga, Nb ir Ba. Be to, daugumai jų būdingas stipresnis ryšys su ortoklazu nei su muskovitu. Retesni kalio-bario feldšpatai – hialofanai (K, Ba) Al(Si, Al)₃O₈.

Negalime atmesti galimybės, kad aleuritingų ir smėlingų sluoksnių intarpuose tarp sodraus molio sluoksnių nebus ir sunkiųjų mineralų. Valentinas Baltrūnas (Baltrūnas 1995) pleistoceno morenų sudėtyse įvardija aptikęs apatito, kitų fosfatų, rutilo, raginukės, piroksenų, epidotų, magnetito ir ilmenito, cirkono ir daugybę kitų. Gali pasitaikyti ir žėručių, kurių biotito pogrupio bendrinės izomorfinės formulės išraiška K(Mg, Fe)₃[AlSiO₃](F, OH)₂, muskovito – (K, Na)(Al, V)₂[AlSiO₃](OH, F)₂, lepidolito – K(Li, Al, Mg, Fe)_n[AlSiO₃](F, OH)₂).

Itin svarbi žinia, kad molio klodų sudėtyje aptikta ir Ca bei Mg mineralų. M. J. Trindade (Trindade *et al.* 2011) molius skiria į nekalcingus ir kalcingus; pastaruosius – į dar dvi grupes, turinčius: a) kalcito, b) dolomito. Jis pateikia margą mineralinę kiekvienos tirtos molio grupės sudėtį. Karbonatų pasitaiko, kartais itin gausiai, ir Lietuvos kvartero molio telkinių sudedamojoje.

Šiuo atveju būtina paminėti itin didelį pirminės informacijos kiekiu Vinco Mikailos indėlių Lietuvoje atliekant vienus pirmųjų molio telkinių tyrimus, kuriuos nulėmė molio žaliavos paieškų poreikis plytų gamybai. Savo ataskaitoje, saugomoje Gamtos tyrimų centre, jis pateikia itin naudingus faktinius stebėjimus bei apibendrinimais pagrįstas išvadas (Mikaila 1952). Anot tyrėjo, dažname molio klode aptinkama karbonatų koncentracijų, kartais jų itin daug. Vilnių supančiame kvartero darinių regione įdomiausia tai, kad tarp molingų plotų įvairiais atstumais nuo jų slūgso net kalcingų tufų (kreidingų darinių) telkinukai, kuriuose CaO kiekiai viršija 20–50 %. Jų, kaip ir karbonatų koncentracijų moliuose, kilmė – ledyninė. V. Mikailos nuomone, ledynams tirpstant, koloidinė

moreninių padermių medžiaga vandens masėse keičia joms palankiomis kryptimis į proslėnius ir klostėsi įvairaus storio juostuotų molių (varvų) klodais. Savo tyrimų medžiagą autorius apibendrina taip: „tose vietose, kur į molynų baseinus pakliuvo Ca ir Mg hidrokarbonatų tirpalai, sausuojų periodu iš šių tirpalų nusėdo ir kristalizavosi apie atskirus palaidus grūdėlius arba augalų šakneles karbonatinės koncentracijos, kurios juostuotuose moluose neretai pasitaiko. Be to, panašūs procesai vyksta ir dabartiniu metu, kur yra „virškinami“ arba baigiami „virškinti“ kreidos luistai.“ (*ten pat*, 146).

Išvadą apie molio sluoksnių cheminės sudėties ir analizių kiekių variacijos žymiai platesnes reikšmes už literatūroje nurodomus „vidutinius kiekius“ padarė ir V. Kazakauskas (Kazakauskas 2000). Geologinės gamtos sukurta įvairovė yra įvairialypė ir stebinanti „netikėtumais“, stokojant žinių, todėl skubotai ir pernelyg drąsiai interpretuoti pastebėtų, bet nesuprastų duomenų, tarp jų ir mineraloginių, galbūt nereikėtų. Pavyzdžiui, plytų masėje pastebėtus ne tik karbonatų intarpus, bet ir kalkinius miltelius neskubėtina priskirti antropogeniniams-technologiniams priedams. Jie visiškai legaliai čia gali tūnoti užsilikę dėl geocheminių geologinės medžiagodaros ypatumų. Tad kai kurių mūsų tiriamų plytų atvejais (10 pav.) neturėtų stebinti jose esantis fosforas (P), kuris su Ca gausiais kiekiais aptiktas ne tik apatite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$), bet ir yra vienas iš svarbesnių augalijos indikatorius. Pastebėti kiek stipresni koreliaciniai ir klasteriniai P sąryšiai su Ca.

Kalbant apie karbonatus, tikslinga pažymėti, kad dėl Ca karbonatams būdingo izomorfizmo kalcito-aragonito (CaCO_3) mineralų grupėje dalis Ca kalcite gali būti pakeista Fe (sideritu – FeCO_3) ir Mn (rodochrozitu – MnCO_3), o aragonite Ca gali būti pakeistas Sr (stroncianitu – SrCO_3) ir Ba (viteritu – BaCO_3). Dolomitas priskirtinas kitai izomorfiniai grupei, kurioje yra ne tik jis pats ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), bet ir ankeritas ($\text{Ca}(\text{Mg},$

$\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$), kutnohoritas ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$), huntitas ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), norsetitas ($\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$), alstonitas ($\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$) ir barito kalcitas ($\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$).

Be to, norėtume atkreipti dėmesį, kad santykiškai didžiausia Si sudedamoji plytų molio receptūrose neturėtų stebinti, nes daugumoje molų formuojančių mineralų, kaip parodėme aukščiau esančiose formulėse, yra taip pat Si.

Taigi, nors daugumą ką tik aptartų mineralų pagal santykinį kiekį žaliavinio molio masėje gal ir galime sąlygiškai pavadinti antriniais (akcesoriniais), vis dėlto jų formuojama suma bet kuriame galimai žaliavai pasitelkto molio klode gali būti raiški ir savita.

Kitas akcentuotinių mūsų tyrimo rezultatų – kad tiek faktorinė (5 pav.), tiek klasterinė (6 pav.) analizė atskleidė, jog pagrindinis molio indikatorius Al glaudžiai susijęs ne tik su keturiais makroelementais – Fe, K, Ti ir Mg, bet ir su penkiais mikroelementais – Rb, Ga, Th ir Nb bei Ba. Jų izomorfinių sąsajų galimybes su pagrindiniais makroelementais patvirtina informacija, pateikta Europos geocheminiame atlase (De Vos *et al.* 2006). Be kitų žinių gausos, jame teigiama: nors pagrindiniai mineralai, kuriuose yra torio (Th), yra cirkonas ZrSiO_4 ir monacitas ($\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{U}$) PO_4 , atsparūs dūlėjimui; jei jie sudūla², šis mikroelementas lengvai sorbuojamas molio mineralų frakcijos.

Nors Rb neformuoja nuosavų mineralų, izomorfiškai keičia kalį, todėl daugiausia pasitaiko kalio feldšpatuose, žėručiuose ir molio mineraluose.

Ga yra žinomas kaip akcesorinis elementas, pakeičiantis Al arba Fe amfiboluose, feldšpatuose, žėručiuose ir molio mineraluose, o nuosėdinėms uolienoms dūlėjant jis telkiasi molio mineraluose, nors dalis jo lieka ir feldšpatuose.

Ti mineraluose, pvz., rutile, gali būti Nb priemaišų, nes Nb izomorfiškai keičia Ti.

Atsižvelgiant į tai, kad Mg apkrovos abiem kinamiesiems pirmiesiems faktoriams (Factor_U1 ir Factor_V1) absoliutiniu didumu mažesnės nei

² Th joninis spindulys artimas Zr, todėl jie geochemiškai artimi ir aptinkami ne tik monacite.

kitų trijų su šiais faktoriais susijusių makroelementų – Al, K ir Fe (5 pav.), galima spėti, kad plytose vyrauja jo atmaina, išreiškiama formule $(K, H_2O)(Fe, Mg, Al)_2[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2 - KAl_2[(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$, tad, tikėtina, Mg joms mažiau būdingas nei Fe. Abejonę šia hipoteze kelia faktas, kad Vilniaus apylinkių dirvožemyje tiek Mg, tiek Fe (taip pat K) koreliacijos koeficientai su ilitu buvo identiški (0,86), be abejo, būdami mažesni nei Al koreliacija su šiuo mineralu (0,91) (Stankevičius *et al.* 2023). Kita vertus, dabartiniame tyrime elementų sudėties sąsajų analizei pasitelktos ne vien tik vilnietiškos plytos, bet ir iš Lucko pilies, o apie Fe ir Mg koreliaciją molyuose aplink šį miestą duomenų kol kas neturime.

Apie Fe svarbą plytų molio mišiniams galima spėti pagal absoliutiniu didumu didžiausią šio makroelemento apkrovą pirmajam be posūkio faktoriui (Factor_U1) (5 pav.).

Al mūsų atveju apkrovų absoliutinio didumo mažėjimo tvarka yra po Fe, Rb, K ir prieš Ga su Ti, kurie visi itin glaudžiai ($> 0,955$) koreliuoja šiuo faktoriumi. Kita vertus, dešimties analizių reikšmingos koreliacijos su pirmuoju nepasuktu faktoriumi (Factor_U1) įgalina manyti, kad plytoms gaminti naudotame molyje jos visos didžiąja dalimi galėjo būti susijusios tiek su pagrindiniais molio, tiek su kitais jo sudedamosios mineralais, pavyzdžiui, Ba kilmė gali būti kalio-bario feldšpatai (hialofanai) – $(K, Ba)Al(Si, Al)_3O_8$. Tyrimai parodė, kad Ti pasitaiko kaoline, anataze TiO_2 , didelė dalis kurio susidaro iš biotito oktaedriniuose sluoksniuose išsibarčiusio šio makroelemento (Weaver 1976). Kadangi žinoma, kad molio frakcijoje yra ne tik muskovito, bet ir biotito (Kumari, Mohan 2021), galima spėti, kad ir tiriamų plytų molyje randamas Ti siejasi su TiO_2 .

Apie Vilniaus regiono kvartero molio klodus sudarančių mineralų ir juose esančių analizių sąsajas pateikėme apžvalginę informaciją, o informacijos apie cheminę Lucko aplinkoje aptinkamų molio klodų sudėtį, deja, kol kas neturime, tačiau jos ypatumai gali būti ryškūs. Pavyzdžiui, Ukrainos Čerkasų srities

bentonitiniuose moliuose kaip autigeninis mineralas aptiktas baritas ($BaSO_4$) (Kadoshnikov *et al.* 2013). Bario oksido (BaO) šiame minerale yra ~ 66, o sieros kaip oksido ~ 34 %. Mūsų nuomone, tikėtini ir kitų molio mineralų, nors jų aukščiau neįvardijome, pėdsakai. Kai kurių geologinių sluoksnių molių sudėtyje yra minimi dar ir pirofilitas – $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ bei alofanas – $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot H_2O$.

Šis mūsų aptarimas įgalina taikant tiek faktorinę (5 pav.), tiek klasterinę (6 pav.) analizę išskirti 10 analizių: Fe, Rb, K, Al, Ga, Ti, Th, Nb, Mg ir Ba. Jas sąlygiškai galima priskirti prie plytų receptūros molį indikuojančių analizių grupės, kur Al yra pagrindinis indikatorius, o kiti – jį lydintys elementai, kurie priklauso nuo žaliavinio molio klodų sudėties. Tačiau kiekvieno mūro atveju jų rinkinys, kaip ir opozicijoje joms esančių analizių grupė, skirsis. Jų sąsajas aptarsime kituose poskyriuose.

Atsižvelgdami į tai, kad Al yra pagrindinė indikacinė molio analizė, kitas 14-a tirtų analizių kiekvieno mūro plytose pagal jų Spearmano koreliacijos koeficientų su Al tikimybinio lygmens vertes (p) sąlygiškai galima priskirti tokioms grupėms:

- (1) Al lydinčioms, kai $p < 0,05$ lygmenyje koreliuoja reikšmingai teigiamai,
- (2) galbūt Al lydinčioms, kai tikimybiniam $0,05 < p < 0,20$ lygmenyje koreliuoja teigiamai,
- (3) nesusijusioms akcesorinėms, kai $p < 0,05$ lygmenyje koreliuoja reikšmingai, tačiau neigiamai,
- (4) galbūt nesusijusioms akcesorinėms, kai tikimybiniam $0,05 < p < 0,20$ lygmenyje koreliuoja neigiamai,
- (5) neaiškios kilmės analitėms, kurių tiek teigiami, tiek neigiami koreliacijos koeficientai su Al tegali būti įvertinti tik $p > 0,20$ lygmenyje.

Klasterizavimo metodų poveikis skirtingų mūrų plytų priskyrimui receptūrų grupėms

Ankstesniame poskyryje parodėme gausią Vilniuje ir jo apylinkėse potencialių žaliavinio molio – molyną

įvairovę. Tai kelia mintį, kad tokia pat plati įvairovė turi būti ir tarp plytų, nulemtų ne tik analičių, bet ir jų kiekių skirtumų. Ar, pasirinkus cheminės analizės duomenimis, galima sugrupuoti unikalius geocheminių duomenų rinkinius į jiems būdingas grupes? Ir atvirkščiai – rasti ir išskirti šioms grupėms nebūdingus – „netipinius“? Pastarieji angliškai vadinami *outliers*. Archeometrinių tyrimų praktikoje jiems išskirti bene dažniausiai pasitelkiama klasterinė analizė (Barone *et al.* 2005; Barone *et al.* 2011; Barone *et al.* 2012; Gutsuz *et al.* 2017). Pastebėta, kad klasteriuose mėginių skyrimas pagal sudėtį į galbūt paragenetines grupes (mūsų atveju tai reikštų pagal receptūrą), priklauso ne vien tik nuo analičių, bet ir nuo jungimo metodo. Iškyla dilema: kuri metodą pasirinkti, juk vien mūsų šio tyrimo tikslams naudojamame programinės įrangos rinkinyje jų yra septyni (Statistika 9).

Deja, bet įprasta klasterinės analizės metodų taikymo praktika tokia, kad vyraujanti dauguma tyrėjų nepagrindžia ir nepaaiškina, kodėl pasirinko vieną ar kitą jų duomenų rinkinio analizei taikomą metodą. Pavyzdžiui, archeometrinės archeologijos srityje, tirdama keramiką, itin produktyviai dirbanti G. Barone 2005 m. pasitelkia dendrogramą, suformuotą vienetinės jungties (*Single Linkage*) metodu, o objektų panašumą vertina pagal Euklido atstumo kvadratą (Barone *et al.* 2005). 2011 m. tyrimams ji taiko jau kitą – Wardo (Barone *et al.* 2011), o 2012 m. – nesvertinės vidutinės jungties (*Unweighted Pair-Group Average*) (Barone *et al.* 2012). Beje, pastaraisiais dviem atvejais ji pasitelkia Euklido atstumą, bet ne jo kvadratą, kaip kad vienetinės jungties atveju. Atkreipsime dėmesį, kad Wardo metodą, nepagrindę jo privalumų, lyginant su kitais galimais, ar net nenurodydami pasirinkimo motyvų, taiko ne tik G. Barone, bet ir kiti tyrėjai (Gutsuz *et al.* 2017; Pierce Wright *et al.* 2024).

Norėdami išsiaiškinti taikomų metodų privalumus ir jų taikymo pagrįstumą, ankstesnėje publikacijoje šio straipsnio autoriai pasitelkė ne tik Euklido, bet ir Manhatano atstumus ir išbandė septynis

klasterizavimo metodus (Taraškevičius *et al.* 2019). Buvo stebimos jų atpažinimo galimybės tiriant 11-a plytų ir panaudojant 2–3 kiekvienos nuoskalas. Tyrimo išvadose buvo įvardyti metodai, tiksliausiai atpažįstantys ėminių priklausomybę tam pačiam objektui. Išskirti trys: Wardo, pilnosios jungties (*Complete Linkage*) ir svertinės vidutinės jungties, naudojant visiems vienodą – Manhatano atstumą. Taigi, šiuos tris metodus taikome ir šiam tyrimui. Aprašysime jų veikimą.

Wardo metodu išgauta dendrograma patvirtina kiekvieno mūro geocheminės sudėties išskirtinumą, visas plytas sujungdama į tris klasterius: L1, L2 ir R (7 pav.). Ši dendrograma atskleidžia ir kiek didesnę Lucko pilies plytų klasterio (L1) artimumą Vilniaus pilies plytų klasteriui (L2). Tačiau, atidžiau peržiūrėdami kiekvieno šių klasterių sudėtį, pastebime, kad nuo klasteryje L1a esančių keturių Lucko pilies plytų jungtimi L1b atsišlieja (atstumu, didesniu negu 16) plyta Lc_2e_13.4, o nuo katedros keturių plytų klasterio R2 jungtimi R1 (atstumu, taip pat didesniu negu 16) – atsišlieja plyta V_Kt_14.3. Analogišką plytų Lc_2e_13.4 bei V_Kt_14.3 „atsainumo“ demonstravimą savo mūrams matome pasitelkę ir pilnosios jungties metodą (8 pav.). Dar raiškesnę pastarosios katedros plytos išskirtinumą rodo jos jungtis dendrogramoje, sukurtoje svertinės vidutinės jungties metodu (9 pav.). Ši plyta skiriasi nuo kitų keturių katedros plytų, nors tai, kad ji lieka abiejų Vilniaus mūrų grupėje (klasteryje R), rodo dalinį neutralumą vilnietišku plytų atžvilgiu. Pastarasis metodas, kaip ir Wardo ar pilnosios jungties, irgi rodo Lucko plytos Lc_2e_13.4 (jungtimi L2) kitoniškumą, palyginti su kitomis keturiomis (jungtis L1) šio mūro plytomis.

Taigi, plytos V_Kt_14.3 atsiradimas tarp katedros ir Vilniaus pilies plytų klasterių, kai taikomas svertinis vidutinės jungties metodas, liudija, kad tarp mūrams būdingos receptūros plytų įsimašo „netipinės“. Tokio išskirtinumo interpretacijos gali būti įvairios. Galime paminėti kelias, labiausiai tikėtinas – i) plytos gamintos iš kito molyno molio mišinio, ii) įmūryta

ankstesnio mūro plyta, iii) plyta gaminta vėliau ir įmūryta rekonstruojant. Nesunku pastebėti, kad visais atvejais kalbama apie tą patį – skirtingas molio mišinio receptūras. Imant katedros atvejį, išeitu, kad jai arba buvo naudojamos mažiausiai dvi molio tešlos receptūros, arba katedrai priskiriamas „kvadratinis pastatas“ rodo buvus ne vieną statybos etapą, kaip teigia Napoleonas Kitkauskas, bet kelis. Kiti tyrėjai, apie kuriuos mūsų rašyta aukščiau, išskiria kelis etapus, apie kuriuos mūsų rašyta aukščiau. Viskas darosi dar įdomiau ir painiau, kai pastebime, kad „antrojo etapo“ plyta V_Kt_40 yra panašiausia į pirmo etapo plytą V_Kt_39 (žr. 7–9 pav.). Ar tai reiškia, kad antrame etape buvo mūryta/permūryta šiaurinė senosios katedros siena? Norime atkreipti dėmesį, kad, viena vertus, platesnės ir gilesnės apimties apibendrinimai galimi tik remiantis gausesnių duomenų analize, kita vertus, archeometrinuose tyrimuose netipiniais įvardijami ėminiai (Lopez-Garcia *et al.* 2018; Holmqvist *et al.* 2020; Peix Visiedo *et al.* 2021) tampa labai svarbūs nagrinėjant konkretaus objekto statybos istoriją. Galbūt, aptariant fizinius kūnus, verta ir prasminga šiam terminui (*outlier*) pasiūlyti kitą lietuvišką atitikmenį, nei Lietuvoje matematinei vartosenai įtvirtintą terminą „išskirtys“ (Statistika 1996). Toks terminas („išskirtys“) dažniausiai vartojamas tiek tikslųjų mokslų specialistų, tiek matematinės statistikos vadovėliuose (Čekanavičius, Murauskas 2004), tiek nacionalinėse matematikos temoms skirtose mokslinėse publikacijose (Ciplinskas, Paulauskas 2016). Aprašant ir nagrinėjant konkretų fizinių kūną, tikslinga paieškoti alternatyvų, pavyzdžiui, jį vadinti „anomaliu“ arba „netipiniu“, „užribiniu“, kadangi siekiama išsiaiškinti, kokie konkretūs kintamieji ir kodėl būtent jie lėmė jo atsiskyrimą.

Tokios nuo savo grupių (mūrų) „atsiribojančios“ ir todėl „netipinės“ yra ne tik minėta katedros plyta, bet ir Lucko pilies plyta Lc_2e_13.4. Kuo jos ypatingos, geriau padeda suprasti medianų palyginimas.

Katedros plyta V_Kt_14.3 yra „netipinė“, nes tarp penkių šio mūro plytų jai būdingi mažiausi Ca ir dar

devynių elementų, taip pat didžiausi Si bei Zr kiekiai. Lyginant su visų penkių katedros plytų medianomis, Mg ir Ca joje yra 1,8–1,7, Fe – 1,4, Sr, Ba, Ga, Rb, Ti, Nb – 1,2–1,3, Th – 1,1 karto mažiau. Tačiau Si yra ~1,3 karto daugiau, o Al ir K beveik vienodai. Kol kas galime tik spėlioti, ar 10-ies elementų sumažėjimą lėmė Si ir Zr kiekių padidėjimas, beriant į molio mišinį gausiau liesiklio, ar plytai gaminti buvo panaudoti kitokie, liesesni, moliai.

Lucko pilies plyta Lc_2e_13.4 yra „netipinė“, nes tarp penkių šio mūro plytų jai būdingi mažiausi 12-os elementų ir didžiausi Si kiekiai. Lyginant su kitų keturių Lucko plytų medianomis, Ca yra 2,6, Sr – 2,2, Mg – 2,0, Ga – 1,6, Fe – 1,4, Rb – 1,3, Th, K, Nb – 1,2, Ti, P – 1,1 karto mažiau, Ba ir Al kiekiai panašūs, užtat Si yra 1,3 karto daugiau. Kaip ir katedros „netipinės“ plytos, Lucko „netipinės“ plytos molio masėje buvo labai daug liesiklio. Juos vienija šis, kaip ir dar vienas faktas – kiekviena jų turėjo mažiausius Ca kiekius. Galima sakyti, kad „netipinės“ Vilniaus katedros ir Lucko plytos panašiai atrodančias plytas suskaidė į dvi molio masės receptūrų – mažiau kalcingų ir kalcingesnių – grupes. Ypač šis santykinis skirtumas matomas Lucko plytose.

Kad šis netipinių plytų atsiribojimas nuo bendros masės išties geriau pagrindžia statistiškai reikšmingus receptūrų skirtumus, įsitikinome, taikydami Mann-Whitney U testą, tai ir išryškinsime kitame poskyryje. Todėl, nagrinėdami cheminių elementų kiekių ir santykių, taip pat jų kaitos ypatumus katedros, Vilniaus ir Lucko pilių mūrų plytose, pateiksime ir formaluosius rezultatus (penkių kiekvieno objekto plytų), ir būdinguosius (keturių katedros ir Lucko pilies plytų) (10 pav.).

Apibendrinami poskyrio teikiamą informaciją, norėtume pabrėžti, kad kelių klasterizavimo metodų taikymas ne tik tikslingas, norint patvirtinti radinių geocheminės sudėties, mūsų atveju – žaliavinės receptūros panašumus, bet ir naudingas, siekiant nustatyti ir aptikti „netipinius“ šių receptūrų mėginius.

Makro- ir mikroelementų kiekiai ir kintamumas mūrų plytų imtyse bei makroelementų kiekių ir jų santykių vilnietišiose plytose bei Vilniaus molynuose sugretinimo nauda hipotezėms apie plytų technologijų kilmę

Visų mūrų formaliūs, visos imties, neatmetus „netipinių“ plytų, analičių medianinių kiekių mažėjimo tvarka yra savita. Nepaisant šios būdingos, rodančios panaudotas žaliavas, įvairovės, visų plytų pirmose pozicijose yra tie patys aštuoni makroelementai (10 pav.). Panagrinėsime, kaip kinta būdingosios cheminių elementų sekos ir atskleisime jų ypatumus.

Palyginus katedros mūro plytų kiekių seką (Si> Al> Ca> Fe> K> Mg> Ti> P> Ba> Zr> Rb> Sr> Ga> Th> Nb) su Vilniaus pilies seka (Si> **Ca**> Al> Fe> K> Mg> Ti> P> Ba> Zr> **Sr**> Rb> Ga> **Nb**> Th),³ matyti pastarosios plytose esant santykiškai daugiau Ca negu Al, Sr daugiau negu Rb, Nb daugiau negu Th.

Lucko pilies mūro plytų sudėtyje (Si> **Ca**> Al> **K**> Fe> Mg> Ti> P> **Zr**> Ba> **Sr**> Rb> **Nb**> Th> Ga) Ca yra ne tik daugiau negu katedros, bet ir daugiau negu Vilniaus pilies plytose. Tarp mikroelementų kiekiu pirmauja Zr, o Sr, analogiškai Vilniaus piliai, yra aplenkęs Rb kiekį, Nb lenkia jau ir Th, ir gale esantį Ga. Pastarasis Vilniaus mūruose yra trečioje nuo galo pozicijoje.

Svarbu, kad dėl santykiškai didoko kiekių kaitumo⁴ visose – penkių plytų imtyse – negalime teigti, kad kuriame nors mūre yra reikšmingai daugiau Si. „Tik $p < 0,06$ lygmenyje Ca kiekiai tiek Lucko, tiek Vilniaus pilių mūruose yra santykiškai didesni už esantį katedros plytose, užtat Lucko pilies – net ir šiame lygmenyje itin nesiskiria nuo aptikto Ca kiekio Vilniaus pilies mūruose. Vis dėlto“ Šie pokyčiai leidžia įžvelgti technologinius bandymus naudoti kalcingesnius žaliavinius molius arba net kalcingus

fliusus. Įdomi katedros plytos V_Kt_14.3 sudėtis: joje itin mažai Ca ir jo palydovo Sr, tačiau daugiausia Si. Ar tai rodo, kad ji buvo ankstesnių technologinių bandymų, kai naudoti mažiausiais Ca kiekiais pasižymintys žaliaviniai moliai, ar jie liesinti (indikatorius – Si), padarinys, būtų naudinga išsiaiškinti.

Mann-Whitney U statistiniu testu (žr. 4 lent.) palyginę tarpusavyje ir kitų analičių kiekius, negalime teigti, kad penkių Lucko plytų imtyje P ir Sr yra reikšmingai daugiau negu katedros, o Lucko pilies mūre Ti mažiau už katedros. Nb ir Th Lucko mūro plytose ne itin daugiau negu Vilniaus pilies ($p \geq 0,06$). Akivaizdžiai besiskiriančių ($p < 0,06$) analičių kiekių santykiai (*MD'Ratio*) parodyti spalvų tonais, o nesiskiriančių ($p \geq 0,06$) yra bespalviai (10 pav.).

Iš katedros ir Lucko pilies penkių plytų imčių atmetę „netipines“ plytas (V_Kt_14.3 ir Lc_2e_13.4) ir tarpusavyje, jau be jų, palyginę analičių kiekius būdingose mūrų plytose (žr. 5 lent.), aptinkame daugiau geocheminės sudėties skirtumų. Juos lemia santykiškai mažesnis analičių kaitumas (*CV**) nei formaliųjų imčių atveju (10 pav.). Tad dabar jau galime konstatuoti, kad tik Si kiekiais visų trijų mūrų būdingos receptūros nebuvo skirtingos ir todėl pagal šį cheminį elementą lyginamos plytos yra panašios.

Beje, katedros plytų imties „išgryninimas“, atmetus plytą V_Kt_14.3, jau nebeleistų teigti, kad kitos keturios katedros plytos nuo Vilniaus pilies mūro penkių plytų $p < 0,06$ lygmenyje skiriasi Ca kiekiais. Tai rodo galbūt dvi katedros plytų gamybos receptūras: vienu atveju – vengiant didesnių kalcio kiekių žaliavose, antru atveju – jau išvysčius technologijas, kai plytų teslos mišiniuose būdavo daugiau Ca. Pažymėtina, kad Lucko receptūros molio mišinyje Ca kiekiai jau ištis yra 2,1 karto, t. y. *reikšmingai* ($p < 0,05$), didesni negu katedros ir 1,6 karto *reikšmingai* didesni nei Vilniaus pilies plytose.

³ Paryškintos tos analitės, kurios yra pakeitusios pozicijas, lyginant su katedros seka.

⁴ Kaitumo intensyvumą išreiškia variacijos koeficientas CV, žr. 10 pav.

Beje, negalime manyti, kad fosforo Lucko plytose daugiau už katedros, o Nb – daugiau už Vilniaus pilies ($p \geq 0,06$). Kita vertus, galime tvirtai konstatuoti, kad Lucko plytų molio tešlos receptūra, lyginant su vilnietišku plytų, pasižymėjo *reikšmingai* mažesniais kiekiais daugelio pagrindinių cheminių elementų, išskyrus Si, Ca, P, Sr, Ti, Th, Nb ir Zr. Katedros plytų, palyginti su Vilniaus pilies, sudėtyje buvo *reikšmingai* daugiau Mg (2,23), Fe (1,63), Th (1,54), K (1,49), Ti ir Rb (1,46), Ga (1,44), Nb (1,41) ir Al (1,37 karto), bet 1,86 karto mažiau P.

Apibendrinami galime teigti, kad pagal būdingas receptūras katedros plytos nuo Vilniaus pilies plytų reikšmingai nesiskiria tik Ba, Ca, Si ir Zr kiekiais, o nuo Lucko pilies plytų – tik P ir Si kiekiais; Vilniaus ir Lucko pilių plytos nesiskiria Nb, Si, Th ir Ti kiekiais.

Iškyla natūralus klausimas, kiek mūsų tyrimų metu nustatyti cheminių elementų kiekių panašumai ir skirtumai nulemti žaliavos, o kiek – amatininko profesionalumo, kuris leido sąmoningai keisti gamtinę žaliavinio molio sudėtį?

Lygindami plytų ir potencialių molynų sudėtis, makroelementų kiekius, išreikštus elementine sudėtimi (10 pav.), stochiometrinėmis formulėmis perskaičiavome į oksidus (6 lent.). Nors tokios elementų išraiškos, kaip anksčiau minėjome, nerodo tikrosios geocheminės nei molio, nei daugumos kitų aptiktų molyje akcesorinių mineralų sudėties, jos iki šių dienų vis dar naudojamos daugumos tyrėjų, todėl taip išreikštus Vilniaus apylinkių molynų septynių analičių, dažniausiai nustatytų kitų tyrėjų (Tijūnaitė 1941; Якушкин 1947; Симачева ir kt. 1954; Рогольский 1951), kiekių išraiškas pateikėme 7 ir 8 lent.

Kvartero molijų, kurie vyrauja ir Vilniaus apylinkėse, sudėtyje apibendrinantį SiO_2 ir Al_2O_3 reikšmių intervalą V. Kazakauskas (Kazakauskas 2000) nurodo režyje tarp 45–60 ir 13–17, CaO daliai priklauso 5–10, Fe_2O_3 – 4–7, MgO – 3–5, K_2O – 2–4, TiO_2 – 0,5–0,9 %. Šias „nuo–iki“ režijų-intervalų reikšmes palyginę su Vilniaus mūrų plytų sudėties (žr. lent. 6), matome, kad:

1. Plytose daugiau Si. Trijose katedros ir trijose Vilniaus pilies plytose jo kiekiai didesni už viršutinį režį (60 %). Kita vertus, tą pačią mūrų plytose mažiau Al. Jo mažesni už apatinio režio (13 %) kiekiai aptikti taip pat trijose katedros ir visose Vilniaus pilies plytose.

2. Visose Vilniaus pilies plytose mažiau Fe ir Mg, kurių kiekiai yra mažesni už apatinių režijų (Fe – 4, Mg – 3 %). Katedros atveju šie rodikliai skiriasi – Mg yra mažiau vienoje „netipinėje“ katedros plytoje (V_Kt_14.3), tačiau dviejose (V_Kt_14.2 ir V_Kt_39) jau viršija viršutinio režio (5 %) reikšmę, o Fe kiekiai didesni visose katedros plytose.

3. Ca kiekiai mažesni katedros plytoje V_Kt_14.3, tačiau didesni Vilniaus pilies plytoje V_M22_9.

4. Didesniu negu vidutiniškai K kiekiu pasižymi dvi katedros plytos (V_Kt_14.2 ir V_Kt_14.4), o visos Vilniaus pilies plytos patenka tarp abiejų režijų.

5. Didesni nei vidutiniškai abiejų mūrų Ti kiekiai.

Apibendrinami šiuos duomenis, galime daryti kelias išvadas, susijusias su vilnietišku plytų molio mišinio receptūromis. Pirma išvada – didesnė dalis plytų molio mišinių buvo liesinami. Tai rodo, kad žaliaviniai moliai buvo per riebus. Antra išvada – pagal Ca kiekius molio tešloje vilnietiškos ir Lucko plytos sąlygiškai skirstytinos į tris grupes – i) mažai (< 5 %), ii) vidutiniškai (5–10 %) ir iii) labai kalcingos (> 10 %). Katedros plytos priskirtinos prie mažai arba vidutiniškai, Vilniaus pilies – prie vidutiniškai, o Lucko plytos – prie labai kalcingų (išskyrus „netipinę“ plytą).

Palyginę su apibendrintais kvartero molijų cheminių elementų oksidų intervalais, pažiūrėkime, kiek cheminė vilnietišku plytų sudėtis panaši į Vilniaus istoriniuose priemiesčiuose ir jo apylinkėse aptiktų molynų sudėtį. Šie molynai 0,7–8,2 km atstumu, matuojant tiesiąja, nutolę nuo Gedimino kalno – Vilniaus pilių teritorijos (4 pav.).

Palyginimui sutelksime dėmesį į oksidų santykių: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ reikšmes (7, 8 lent., atitinkamos santrumpos Si/Al, Ca/Al, (Ca, Mg)/Al). Mažesniosios Si/Al santykio

reikšmės rodo „riebesnius“ molius – tai lemia didesni Al kiekiai. Didesnės Ca/Al santykio reikšmės rodo labiau prisotintus Ca mineralais molius, o santykiškai didesnės (Ca, Mg)/Al reikšmės – santykiškai daugiau Ca ir Mg mineralų, tarp kurių gali būti ne tik dolomitų, bet ir klinčių bei kitų mineralų, uolienuų. Konkrečių molynų santykių intervalai lyginti su katedros ir Vilniaus pilies mūrų plytų tų pačių cheminių elementų santykių intervalais.

Toks palyginimo metodas mums sudaro galimybę kelti hipotezes ir pastebėjimus apie konkretaus molyno tinkamumą mūsų tiriamų plytų gamybai. Tarkim, jeigu visos santykių reikšmės sutaptų, galėtume kelti hipotezę, kad didžiausia tikimybė, jog visi mūsų duomenų bazėje pateikti molynai buvo tinkami plytų gamybai. Kita vertus, jeigu molyno, iš kurio imtas ėminys, Si/Al išraiška yra mažesnė už plytų, galime daryti prielaidą, kad šio molyno molis galėjo būti naudojamas tik liesintas, ir didžiausia tikimybė – įbėrus reikiamą kiekį smėlio – SiO₂. Tokiu būdu liesinant, didėtų ne tik Si/Al rodiklis, bet atitinkamai didėtų Ca/Al bei (Ca, Mg)/Al rodikliai. Šios išvalgos leidžia mums kryptingiau ir pagrįsčiau kelti hipotezes. Vilniaus pilies atveju, įgudus panaudoti daugiau Ca (Mg) turinčius molius arba – esant technologiniam poreikiui – papildant dar ir Ca(Mg) flusais, žaliavinių molio klodų panaudojamo galimybės reikšmingai padidėja. Tai pagrindžia duomenys, pateikti 9 ir 10 lent.

Apibendrinant lentelių duomenis, keltini šie hipotetiniai teiginiai:

1. Turėjo skirtis katedros ir Vilniaus pilių plytinių reikalavimai žaliavoms. Abiejų statinių plytininkai naudojo nevienodus Si, Al ir Ca bei Mg kiekius, o tai yra susiję su skirtingomis plytų gamybos technologijomis. Katedros plytininkams molyno pasirinkimo klausimas buvo opesnis nei Vilniaus pilies. Pirmieji, matyt, orientavosi į „molingesnius“ (turinčius daugiau Al) ir mažo arba vidutinio kalcingumo molio mišinius. Pažymėtina, kad katedros tyrėjų išskiriamai skirtingi statybos etapai galėjo daryti įtakos mūsų apskaičiavimams Ca didėjimo linkme.

2. Pasitvirtino mūsų teiginys, aptariant apibendrintus Lietuvos kvartero molynų elementų oksidų intervalus, kad pagrindinis technologinis procesas, kurį turėjo atlikti ankstyvieji Vilniaus plytininkai – liesinti molius. Panašu, kad Vilniaus pilies amatininkai, teoriškai eksploatuodami tą patį molyną kaip ir katedros plytininkai, liesino didesniu santykiu (pagal Al/Si).

3. Katedros plytininkai, ruošdami molio mišinį, labai retai aptikdavo molio, kuriam nereikėjo įdėti papildomų pastangų, reikalaujančių atlikti technologines procedūras. Tokį „idealų“ molyną mūsų duomenų bazėje atitiko tik ėminys iš Trakų istorinio priemiesčio (2 lent., ID 3(nr. 4)). Nors molio liesinimas buvo svarbiausia, tačiau, beriant smėlį, buvo sumažinamas Al kiekis bei galėjo būti padidinamas ir Ca bei Mg kiekis. Lieka neaišku, kiek šis veiksmas katedros plytinių buvo sąmoningas, o kiek atsitiktinis, kai nedidelė „karbonatizacija“ vyko liesinant. Čia koją pakiša gana plati katedros plytų cheminių elementų duomenų kaita, kaip jau buvo sakyta, galinti rodyti kelis chronologinius statybos etapus.

4. Vilniaus pilies plytininkai, atrodo, kreipė dėmesį ne tik į molio žaliavos liesinimą, bet, be abejonės, ir į Ca kiekį molio tešloje. Daugeliu atveju į žaliavinius nelabai kalcingus molius, matyt, dėjo fliusų, kuriuose buvo tinkami Ca ir Mg kiekiai. Kita vertus, šie plytininkai galėjo naudoti daug didesni molynų spektrą, kuriame natūraliai, dėl geologinių procesų CaO kiekiai didesni. Vilniaus moliuose – jie gali siekti iki 13,3 % (žr. 9 ir 10 lent.). Mūsų tyrimuose pateikiamų Vilniaus molynų duomenų statistika rodo, kad mažiausi molio ėminių kiekiai tenka mažai kalcingiems moliams (16 %), vidutinio kalcingumo – 32, o labai kalcingiems – net 52 %. Dėl CaO ir SiO₂ netinkamų kiekių katedros plytininkai negalėjo pasinaudoti didelės dalies molynų žaliava. Reikia manyti, jie atkreipdavo dėmesį į tame pačiame molyne esančius nevienodo kalcingumo sluoksnius. Tokia molio sandara gerai matyti 7 ir 8 lent., kur CaO kiekių duomenys keičiasi priklausomai nuo gylio: paviršiuje esantys moliai mažiau kalcingi, nei esantys giliau (ID 3(nr. 3–4),

13(nr. 32, 34), 14(nr. 1)). Ši tendencija atsekama genetiniuose limnoglacialiniuose ir slėniniuose molynuose, o marginaliniuose – ne.

Apibendrinant 7–10 lent. informaciją, atsižvelgiant į visų trijų statinių plytų cheminių elementų duomenis, reikėtų taip pat aptarti plytų gamybos atsiradimą Vilniuje. Visų pirma, reikia turėti omenyje, kad, iki plytininkams atsikrausčius čia dirbti savų darbų, krašte molį mokėjo apdirbti ir išdegti tik puodžiai. Reikėtų pabrėžti, kad mūsų minėta technologija, kai į degimo krosnį dėta molio mišinio, turinčio vidutinį ar didelį CaO kiekį, plyta buvo visiškai naujovė. Apie vietinių puodžių molio masės darymo tradicijas rašęs ir Vilniaus puodžių produkciją tyrinęs Gediminas Vaitkevičius teigia, kad X–XV a. puodžiai vengdavo tokių mineralų, kaip karbonatai, turėjusių didesnius Ca kiekius, dėti į molio tešlą. Degami tokie indai suskildavo (Vaitkevičius 2004, 195, 202). Naujausi buitinės keramikos, datuojamos III tūkstantm. pr. Kr., tyrimai rodo, kad Lietuva turėjo senas tradicijas puodus lipdyti, o vėliau žiesti iš nekalcingos molio tešlos (Štavičė *et al.* 2022, 23, lent. S1–S5). Žiūrint iš šio taško, galima pripažinti, kad senosios katedros plytų molio mišinys buvo gaminamas pagal Lietuvos puodžiams būdingesnę receptūrą. Kažin ar dėl šios priežasties būtų logiška manyti, kad katedros plytas gamino vietiniai meistrai – veikiausiai priešingai: jos plytdirbių, taip pat kaip dirbusių su kalcingais molio mišiniais, reikėtų ieškoti kituose kraštuose. Gal Livonijoje? Istoriografijoje gerai žinomi glaudūs Gedimino ir Rygos miestiečių ryšiai. Tačiau tokias išvadas galėtų pagrįsti tik lyginamoji medžiaga iš ankstyvųjų Rygos pastatų ir kitų XIII a. statytų Livonijos tvirtovių.

Vilniaus pilies plytų molio mišinio receptūra, kaip minėta, artimesnė Lucko pilies plytų – jose daugiau Ca. Ankstesnėje savo publikacijoje parodėme, kad dar didesni Ca kiekiai aptikti Lucko plytoje, reprezentuojančioje Kyjivo Rusijos statybos etapą, t. y. kuri buvo įmūryta į minėtos Ivano Boguslavo cerkvės sieną (Sarcevičius, Taraškevičius 2020, 65, 3 pav.). Tai įrodo, jog Voluinėje plytų gamybos iš kalcingos molio

tešlos tradicijos buvo senos, perimtos iš Kyjivo *plintų* gamintojų statybų artelių (Раппопорт 1994, 131, pav. 65; Ёлшин 2010, 405). Tad reikėtų savęs klausti ir ieškoti argumentų, ar negalėjo ši tradicija pas mus ateiti iš buvusių Kyjivo Rusijos žemių?

4.4. Skirtingų mūrų receptūrų ypatumai: su moliais susijusių bei akcesorinių analičių grupės

Geocheminius kiekvieno mūro plytoms gaminti naudojamo molio ypatumus apibūdinsime, nagrinėdami analites, kurios atitinkamose apibendrintose jungimo išraiškose (žr. 14 lent.) yra paryškintos ruda ir šviesiai oranžine spalvomis pagal tiesioginės koreliacijos su Al dydį (p lygmenį). Minėtos išraiškos matomos dendrogramose, gautose klasterinėje analizėje panaudojant geocheminius tiek penkių, tiek keturių plytų, atmetus netipines, duomenis. Paryškintos analitės daugumoje dendrogramų (11–13 pav.) priskiriamos R2 klasteriui, tik analizuojant keturias būdingąsias katedros (11 pav., B) bei Lucko pilies plytas (13 pav., B), jos pasiskirsto dviejuose klasteriuose – R2 ir R1. Iš 14-os lent. analičių spalvų išaiškėjo du faktai: (i) ne visuomet analitės priklausomybė R2 klasteriui arba abiem klasteriams garantuoja reikšmingą ($p < 0,05$) arba bent stiproką ($0,05 \leq p \leq 0,20$) koreliaciją su Al; (ii) paryškintos analitės dažniausiai ne visai sutampa su dešimčia analičių, formuojančių reikšmingas pirmojo faktoriaus apkrovas (žr. 4 pav., Factor_U1 ir Factor_V1) ir priklausančių R klasteriui (žr. 5 pav.). Antras faktas rodo, kad kiekvieno mūro plytoms gaminti naudotas molis yra savitas, o pirmas – kad būdingiems jo elementams išaiškinti svarbiau atsižvelgti į analitės koreliaciją su Al nei į priklausomybę R2 klasteriui arba abiem klasteriams.

Katedros penkių plytų imties dendrogramos (11 pav.) išraiškoje (14 lent.) spalvomis paryškinti tik Al ir su juo R2 klasteryje besibūriuojančios analitės K, Fe, Rb, Ga, Ti, Nb, Th, jį lydinčios arba galbūt lydinčios, t. y. kurios siejasi su molio sudedamąja, o Mg ir Ba neparyškinti, nes su jomis nesusiję, priešingai

nei bendroje 15-os plytų imtyje (4 ir 5 pav.). Panašus rezultatas gautas ir keturių būdingųjų katedros plytų, tačiau čia Si tampa dar viena galbūt Al lydinčia analite, t. y. molio sudedamoji irgi yra pagrindinis jo šaltinis. Mg ir Sr šaltinis yra kitas, nes jų koreliacija su Al stiprokai neigiama. Šie du elementai – su molio sudedamąja galbūt nesusijusios akcesorinės analitės. Taigi, katedros keturių būdingųjų plytų duomenys išryškino su molio sudedamąja susijusias devynias analites: penkis makroelementus – Al, Fe, Ti, K, Si ir keturis mikroelementus – Ga, Nb, Rb, Th.

Kitokie rezultatai gauti analizuojant Vilniaus pilies penkių plytų dendrogramos (12 pav.) išraišką (14 lent.). Joje spalvos rodo, kad ne tik Mg, bet ir Sr yra galbūt Al lydinčiosios analitės, tačiau nors K su Th ir priskirti R2 klasteriui, jų ryšys su Al sumenkęs. Ba ir net Rb ryšys su Al irgi menkas, o tai, kad šios dvi analitės yra kitoje dendrogramos atšakoje, įgalina spėlioti, kad molio sudedamoji nėra pagrindinis jų šaltinis. Taigi, šio mūro plytose su molio sudedamąja siejasi tik septynios analitės: keturi makroelementai – Al, Fe, Ti, Mg ir trys mikroelementai – Ga, Nb, Sr.

Dar kitaip yra analizuojant Lucko pilies plytų penkių plytų imties dendrogramą (13 pav.) ir apibendrintą išraišką (14 lent.). Spalvos rodo, kad prie Al lydinčiųjų analičių prisideda Ba, o prie galbūt lydinčiųjų – visiškai savita analitė – P. Iš viso su molio sudedamąja siejasi devynios analitės: keturi makroelementai – Al, Fe, Ti, P ir penki mikroelementai – Ga, Nb, Rb, Th, Ba. Menkas Al ryšys tiek su K, tiek su Mg įgalina spėti, kad pagrindinis pastarųjų analičių šaltinis yra ne molio sudedamoji.

Analizuojant spalvas apibendrintoje pagal Lucko pilies keturių plytų duomenis sudarytos dendrogramos išraiškoje (14 lent.), pasitvirtina menkas K ryšys su Al ir stiprokas neigiamas Mg ryšys su Al. Tai argumentas, kad Mg yra galbūt nesusijusi akcesorinė analitė. Šioje išraiškoje Al lydinčiųjų arba galbūt lydinčiųjų elementų grupė labai panaši ir apima R2 ir R1 klasteriuose besibūriuojančias dešimt analičių: penkis makroelementus – Al, Fe, Ti, P, Si ir penkis

mikroelementus – Rb, Ba, Th, Nb, Ga. Atkreiptinas dėmesys, kad nors Zr ir priklauso R1 klasteriui (13 pav., B), dėl menkos koreliacijos su Al jis nepriskirtas molio sudedamajai, tačiau jai priskirtas Si.

Galima apibendrinti: molio sudedamosioms visų trijų mūrų plytose tiek analizuojant visas penkias, tiek atmetus netipines, būdingas bendrumas: jose yra stipriai susiję trys makroelementai – Al, Fe, Ti ir du mikroelementai – Ga, Nb. Prie šių penkių analičių kiekvieno mūro plytų molio sudedamojoje prisideda saviti elementai: katedros – Si, Rb, Th ir K, Vilniaus pilies – Mg ir Sr, o Lucko pilies – Si, Rb, Th, P ir Ba. Katedros ir Lucko pilies plytoms būdingas bendras bruožas – Si, Rb ir Th tiesioginis ryšys su Al, t. y. su molio sudedamąja.

Atkreiptinas dėmesys, kad ne tik daliai bendrų visų mūrų plytoms su molio sudedamąja susijusių analičių Al, Fe ir Ga, bet ir kai kurioms savitoms, t. y. K, Rb ir Mg, būdingas reikšmingas kiekių mažėjimas eilėje katedra, Vilniaus pilis ir Lucko pilis, atitinkamai mažėjant ir medianoms (10 ir 14 pav., a). Visos šešios išvardytos analitės yra tarp dešimties, kurios pagal 15-os plytų faktorinės (4 pav.) ir klasterinės (5 pav.) analizės rezultatus priskirtos molio mineralų indikatorius ir jų lydinčių analičių grupei. Kitų keturių dešimtuko analičių mažėjimo tendencija mažiau ryški, nes jos reikšmingai nesiskiria arba Vilniaus ir Lucko pilių plytose (Ti, Th, Nb), arba vilnietiškoje plytose (Ba). Vis dėlto, remiantis pastarąja mažėjimo tendencija ir atitinkamų medianų santykių reikšmėmis (14 pav., b) galima kelti šias hipotezes: 1) bent dalis šių dešimties analičių kiekių randama ir molio sudedamojoje, nepaisant to, kad kai kurių mūrų plytose kai kurios analitės ir nesavitos; 2) plytų eilėje katedra, Vilniaus pilis, Lucko pilis molis liesėja; 3) Lucko pilies plytoms gaminti naudotas molis gerokai liesesnis, palyginti su katedros plytų, bet ne tiek liesesnis, palyginti su Vilniaus pilies plytų.

IŠVADOS

1. Vilniaus katedros, Vilniaus ir Lucko pilių mūrų, kiekvieno jų apibūdinimui pasitelkus po vienodą – penkių plytų imtį, tyrimai, penkiolikos analičių (Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti ir Zr) kiekių analizei naudojant rentgeno fluorescenciją, o gautų duomenų susisteminiui – daugiavariantės matematinės statistikos (faktorinės, klasterinės, neparametrinės koreliacinės analizės ir kiekių palyginimo) metodus, nustatyta, kad visų mūrų receptūras vienija ir jose esančią molio sudedamąją indikuoja ne tik makroelementai Al, Fe, Ti, K, Mg, bet ir juos lydintys Ba, Ga, Nb, Rb, Th. Remdamiesi gausiais kitų tyrėjų duomenimis, pateikėme ne tik mineralų cheminės sudėties formules, bet ir atkreipėme dėmesį į analičių jose kaitumą, nulemtą izomorfinių ir adsorbicinių mainų savybių. Tai įgalino parodyti geocheminių sudėties tyrimų svarbą, atskleidžiant ne tik molio mineralų sudedamąją lemiančių analičių tarpusavio kaitumo potencialą ir įvairovę, bet dar ir nevienodos litologinės sudėties glacialinių darinių sedimentacijos veiksmų nulemtą ir neišvengiamą kitų, jau ne molio sudedamosios, o akcesorinių mineralų nulemtų analičių buvimą. Pastarosioms priskirtinas Si, informuojantis ne tik apie pagrindinį jo nešėją kvarcą, bet ir apie feldšpatų indėlių, kai šio elemento būna su katijoninėmis analitėmis. Ca, Mg ir Sr yra svarbios indikatorinės Ca-Mg-Fe karbonatų analitės, P – apatitų sudedamosios, kiti katijonai – dar kitų sunkiųjų elementų.

2. Parodėme, kad ne visos molio sudedamajai būdingos analitės (Al, Fe, Ti, K, Mg, Ba, Ga, Nb, Rb, Th) koreliuoja kiekvieno tirtu mūro plytose, be to, prie jų gali prisidėti dar ir kai kurios kitos – Si, Zr, Ca, Sr ir P. Juolab Si yra neišvengiama visų molio mineralų sudedamoji. Ši galimybė byloja tiek apie molio sudedamojoje aptinkamų analičių įvairovę, tiek apie kiekvieno mūro plytų paruošimo receptūros savitumą. Šis savitumas atskleistas pagal analitės reikšmingą ($p < 0,05$) ar stiprą ($0,05 < p < 0,20$) koreliaciją su Al ir priklausymą gausiausia klasteriui. Visų trijų mūrų plytomis bendra

Al koreliacija su Fe, Ti, Ga ir Nb. Prisidėjusios prie šių analičių kitos atskleidžia mūrų savitumą. Katedros savitumas pasireiškia papildomomis Al koreliacijomis su K, Si, Rb ir Th, Vilniaus pilies – Al su Mg ir Sr, o Lucko pilies – Al su Si, P, Rb, Ba, Th. Si koreliacijos su Al atvejais byloja apie Si sąsają su molio sudedamąja ir gali sukelti abejonių, ar pavyko aptikti molio tešlos liesinimą smėliu (jame vyrauja kvarcas – SiO_2). Silpna K koreliacija su Al plytose gali būti aiškintina ne tik kita molio sudėtimi, bet ir feldšpatų įtaka. Nereikšmingai menka ar net neigiama Mg koreliacija su Al atkreipia dėmesį, kad pirmasis yra su molio sudedamąja galbūt nesusijusi akcesorinė analitė.

3. Pasitelkę Wardo, pilnosios jungties ir svertinės vidutinės jungties klasterių formavimo metodus, visais atvejais plytų jungimui naudodami tą patį – Manhatano atstumą parodėme, kad naudinga taikyti kelis klasterizavimo metodus, siekiant išgryninti tarpusavyje paragenetiškai, t. y. ir receptūros, nulemtas giminiškų plytų grupes. Visų šių metodų dendrogramos įgalino suabejoti V_Kt_14.3 plytos receptūros priskyrimu būdingai katedros mūro receptūrai, o plytos Lc_2e_13.4 – būdingai Lucko mūro. Pažymėtina, kad tik Vilniaus pilies mūro visos penkios plytos visais klasterizavimo atvejais išliko kompaktiškoje jungtyje, neturinčioje „netipinių“ plytų. Tačiau čia pat perspėjame, kad bet kurio tyrimo objekto įvardijimas netipiniu negali būti besąlyginis ir neginčijamas. Šios dvi, katedros ir Lucko, mūrų plytos „netipinės“ paskelbtos remiantis penkiolikos įvardytų analičių rinkiniu. Bet kuriuo atveju „netipinių“ plytų (kitais archeologiniais atvejais – radinių) aptikimas leidžia į jas atkreipti dėmesį ir, nagrinėjant jos sudėties ypatumus, hipotetizuoti arba kitokių receptūrų galimybių bandymus, arba spėti ankstesnių receptūrinių likučių panaudojimą mūro statybai. Pažymėtina, kad katedros geocheminė V_Kt_14.3 plytos sudėtis išsiskiria itin mažu Ca (ir Sr) kiekiu, ne tik lyginant su kitomis kurturionis šio mūro plytomis, bet ir su visomis kitomis tirtų mūrų plytomis. Įdomu, kad pagal Si ir Al santykį ji yra artima Vilniaus pilies mūriui.

4. Vertindami pilnų (po penkias plytas) imčių cheminės sudėties skirtingumą neparametriniu Mann-Whitney U testu, nustatėme, kad katedros mūras pasižymėjo didesniais ($p \leq 0,06$ lygmenyje) devynių analizių – Mg, Fe, Th, Rb, K, Ti, Ga, Al, Nb (jos išrikiuotos medianų santykių mažėjimo eile), bet mažesniais Ca, P ir Sr kiekiais negu Vilniaus pilies. Tai rodo, kad katedros mūrui visuomenėje, nepaisant to, ar atmestume netipinę V_Kt_14.3 plytą, ar neatmestume, buvo pasirinkti riebesni (indikatorius Al), bet mažiau kalcingi (indikatoriai Ca ir Sr) ir P skurdesni moliai. Panašią dėlionę turime ir Lucko pilies atžvilgiu – katedros mūras pasižymėjo ir didesniais ($p < 0,06$ lygmenyje) vienuolikos analizių – Mg, Fe, Rb, Ga, K, Al, Ba, Th, Ti, Nb ir Zr, ir mažesniais (daugiau negu perpus) Ca ir Sr kiekiais už Lucko mūrą. Pastarasis yra ir aštuoniomis analitėmis – P, Mg, Ba, Fe, Ga, Rb, K ir Al – skurdesnis už Vilniaus pilies mūrą, tačiau Zr yra daugiau. Pagal Ca taip pat Sr kiekį jiedu nereikšmingai skirtingi. Įdomu, kad tik Si kiekiais visų trijų mūrų ir būdingosios plytos, ir pilnos jų (5 plytų) imtys nesiskyrė.

5. Siekdami išsiaiškinti ankstyvųjų katedros bei Vilniaus pilies plytų sąsajas su apibendrinančia Lietuvos molynų, susiformavusių kvartero laikotarpyje, medžiaga, taip pat nustatant technologinius plytų ryšius su vietiniais molynais, palyginome plytų ir molynų cheminių elementų oksidų aptikimo intervalus (rėžius) bei Si, Ca ir Mg oksidų procentinių dalių santykius su Al oksidu. Tai įgalino nustatyti, kad Lietuvos moliai yra riebi, tad juos reikėjo liesinti. Kitas rezultatas – Vilniaus plytininkai naudojo dviejų receptūrų molio mišinius – nekalcingus arba kalcingus. Palyginimui su Vilniaus molynais buvo paimti 69 ėminiai iš 12-os vietų, 0,7–8,2 km atstumu nutolusių nuo Vilniaus Žemutinės pilies. Vilniaus molynų palyginimui 4 ėminiai paimti iš Trakų raj. (ID 17(nr. 70–73)). Šie duomenys parodė, kad žaliaviniai molynai skirstytini į tris grupes pagal CaO kiekius: i) $< 5\%$ – mažo kalcingumo, sudaro 16 % mūsų tirtų molynų skaičiaus; ii) 5–10 % – vidutinio kalcingumo

(32 %); iii) $> 10\%$ – didelio kalcingumo (52 %). Pagal CaO kiekius plytose, sudėliojujus juos į tas pačias grupes, matome, kad proporcijos čia kiek kitokios: 20, 80 ir 0 %. Tai rodo, kad didžiausia dalis tenka vidutiniškai kalcingoms plytomis, tačiau nenaudotas labai kalcingas molio mišinys. Lucko pilies atveju net 80 % plytų ėminių gamintos iš labai kalcingų molio mišinių ir visai nenustatyta vidutinio kalcingumo mišinių.

6. Katedros amatininkai, ruošdami plytų molio mišinius, dažniau naudojami mažai kalcingais, rečiau – vidutiniškai kalcingais, o Vilniaus pilies plytininkai – tik vidutiniškai kalcingais molynais. Daroma išvada, kad katedros atveju taikyta daugiau nekalcingų mišinių, o Vilniaus pilies atveju – kalcingų receptūra. Modeliuojant plytininkų poreikiams tinkamų molynų apdorojimo schemas, išskirti pagrindiniai katedros ir Vilniaus pilies amatininkų darbų etapai. Konstatuota, kad katedros plytininkams tinkamų naudoti molynų pasirinkimas buvo mažesnis nei Vilniaus pilies plytininkų. Tačiau abi molio mišinio gamybos tradicijos naudojo molio liesinimo procedūrą. Vilniaus pilies plytininkai, greičiausiai, į molio mišinį dėjo fliusų, turinčių CaO, MgO. Ar tokių fliusų dėjo katedros plytininkai, duomenų neturime, tiksliau – jie prieštaringi. Būtent todėl keliamas mintis, kad aptikti senosios katedros pamatai, tyrėjų priskiriami vienam statybos etapui, rodo buvus kelis.

7. Nors geologinė Lucko apylinkių molynų susidarymo sandara smulkiau nebuvo nagrinėjama, hipotetiškai, pritaikius vilnietišką medžiagą, Lucko plytininkai, atmetus „netipinę“ plytą, naudojo trečiosios grupės CaO kiekius. Keliamą hipotezę, kad kalcingos molio tešlos receptūra į Vilnių galėjo patekti per buvusias Kyjivo Rusijos žemes, kur ši molio mišinio gamybos tradicija atėjo iš Bizantijos. Atkreiptinas dėmesys, kad Lietuvos ir Vilniaus teritorijoje dirbę puodžiai aptariamame laikotarpyje naudojo senas tradicijas turinčią nekalcingo molio tešlos receptūrą.

ŠALTINIAI IR LITERATŪRA

- Aragaw, T. A., Ayalew, A. A., 2019. Removal of water hardness using zeolite synthesized from Ethiopian kaolin by hydrothermal method. *Water Pract. Technol*, 14, 145–159. <https://doi.org/10.2166/wpt.2018.116>.
- Bagdzevičienė, J., Bliujienė, A., Babenskas, E., Petrauskas, G., Suzdalev, S., Taraškevičius, R., Vybernaitė-Lubienė, I., 2020. Vario lydiniių archeometriniai tyrimai: naujos metodologinės išvalgos. *Jūros ir krantų tyrimai 2020. – 13-oji nacionalinė jūros mokslų ir technologijų konferencija*. 2020 spalio 7–9 d., Klaipėda: Klaipėdos universitetas, 13–16.
- Baltakis, V., Beconis, M., Česnulevičius, A., Dicevičienė, L., Dvareckas, V., Juozapavičius, G., Jurgaitis, A., Masiliūnas, L., Mardosienė, D., Mikalauskas, A., Mikutienė, L., Minkevičius, V., Rupkutė, A., Švedas, K., Vekeriotienė, I., 1982. Neries slėnio geodinaminiai procesai. *Geografinis metraštis*, 20, 1–64.
- Baltrūnas, V., 1995. *Pleistoceno stratigrafija ir koreliacija. Metodiniai klausimai*. Vilnius: Academia.
- Basalykas, A., 1955. Vilniaus miesto ir apylinkių geomorfologiniai bruožai. *Geografija ir geologija*, 1, 33–43.
- Basalykas, A., Dvareckas, V., 1981. Vilniaus apylinkės geomorfologiniu atžvilgiu. *Lietuvos TSR aukštųjų mokyklų mokslo darbai. Geografija*, 17, 3–40.
- Barone, G., Lo Giudice, A., Mazzoleni, P., Pezzino, A., Barilaro, D., Crupi, V., Triscari, M., 2005. Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa (Sicily). *Archaeometry*, 47, 4, 745–762. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2005.00230.x>
- Barone, G., Mazzoleni, P., Ingoglia, C., Vanaria, M. G., 2011. Archaeometric evidences of the 4 – the 2nd century BC amphorae productions in north eastern Sicily. *Journal of Archaeological Science*, 38, 3060–3071. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.07.005>.
- Barone, G., Mazzoleni, P., Spagnolo, G., Aquillia, 2012. The transport amphorae of Gela: a multidisciplinary study on provenance and technical aspects. *Journal of Archaeological Science* 39(1), 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.06.018>.
- Bliujienė, A., Stančikaitė, M., Kisielienė, D., Mažeika, J., Taraškevičius, R., Szwarczewski, P., Messal, S., Stakėnienė, R., 2012. Skomantai hill-fort in Western Lithuania: a case study on habitation site and environment. *Archaeologia Baltica*, 17 (1), 101–133.
- Bliujienė, A., Peseckas, K., Šapolaitė, J., Ežerinskis, Z., Bagdzevičienė, J., Babenskas, E., Taraškevičius, R., Suzdalev, S., Vybernaitė-Lubienė, I., Pabedinskas, A., Butkus, L., Petrauskas, G., 2021. Manufacture of the well-known central and northeastern European eye fibulae: previously unknown tricks of the trade. *Radiocarbon*, 63(5), 1369–1386.
- Buxeda i Garrigos, J., Kilikoglou, V., Day, P., M., 2001. Chemical and mineralogical alteration of ceramics from a Late Bronze Age kiln at Kommos, Crete: the effect on the formation of a reference group. *Archaeometry*, 43(3), 349–371. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00021>.
- Chudasama, B., Romppanen, S., 2024. Till geochemical characterization of the Kaustinen lithium province of Finland: Implications for lithium targeting. *Ore and Energy Resource Geology*, 17, 100060. <https://doi.org/10.1016/j.oreoa.2024.100060>.
- Ciplinskas, R., Paulauskas, N., 2016. Išskirčių radimo metodų taikymas anomalijoms kompiuterių tinklo paketų srautuose aptikti. *Mokslas – Lietuvos ateitis. Science – future of Lithuania*, 8 (3), 327–333. <http://dx.doi.org/10.3846/mla.2016.928>
- Čekanavičius, V., Murauskas, G., 2004. *Statistika ir jos taikymai*, II knyga. Vilnius: TEV.
- De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M. J., Marsina, K., Ottesen, R. T., O'Connor, P., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halami 'c, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E. L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-lan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V., 2006.

Geochemical Atlas of Europe. Part 2 – Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. Geological Survey of Finland, Espoo, 618. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>.

Dias, M. I., Prudêncio, M. I., Gouveia, M. A., Trindade, M. J., Marques, R., Franco, D., Raposo, J., Fabião, C. S., Guerra, A., 2010. Chemical tracers of Lusitanian amphorae kilns from the Tagus estuary (Portugal). *Journal of Archaeological Science*, 37(4), 784–798. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.11.008>.

Dirix, K., Muchez, P., Degryse, P., Kaptijn, E., Mušič, B., Vassilieva, E., Poblome, J., 2013. Multi-element soil prospection aiding geophysical and archaeological survey on an archaeological site in suburban Sagalassos (SW-Turkey). *Journal of Archaeological Science* 40, 2961–2970. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.02.033>.

Dvareckas, V., 1961. Neries slėnio Lietuvos TSR ribose geomorfologinė sąranga. *Geografinis metraštis*, 4, 65–95.

Girlevičius, L., 2009. XIV a. – XV a. pradžios Vilniaus miesto gynybiniai įrenginiai. *Lietuvos archeologija*, 34, 105–150. Prieiga per: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.istorija.lt/data/public/uploads/2020/10/la_34_105-150.pdf [žiūrėta 2024 10 22].

Glascock, M. D., Neff, H., Vaughn, K. J., 2004. Instrumental neutron activation analysis and multivariate statistics for pottery provenance. *Hyperfine Interactions* 154, 95–105. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000032025.37390.41>.

Guobytė, R., 2014. *Vilniaus miesto kvartero geologija ir geomorfologija*. Vilnius: Lietuvos geologijos tarnyba. Prieiga per: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/<https://lgt.lrv.lt/media/viesa/saugykla/2023/10/ootA5Q0K4Yc.pdf> [žiūrėta 2024 11 30].

Gutsuz, P., Kibaroglu, M., Sunal, G., Haciosmanoğlu, S., 2017. Geochemical characterization of clay deposits in the Amuq Valley (Southern Turkey) and the implications for archaeometric study of ancient

ceramics. *Applied Clay Science*, 141, 316–333. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.004>.

Hafez, I. T., Sorrentino, G., Faka, M., Cuenca-García, C., Makarona, C., Charalambous, A., Nys, K., Hermon, S., 2017. Geochemical survey of soil samples from the archaeological site Dromolaxia-Vyzakia (Cyprus), by means of micro-XRF and statistical approaches. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 11, 447–462. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.12.023>.

Hall, M. E., 2017. X-ray fluorescence-energy dispersive (ED-XRF) and wavelength dispersive (WD-XRF) spectrometry. In: A. Hunt (ed.). *The Oxford handbook of archaeological ceramic analysis*. Oxford: Oxford University Press, 342–362. <https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199681532.013.21>.

He, M. C., Zhao, J., Fang, Z. J., Zhang, P., 2011. First-principles study of isomorphic ('dual defect') substitution in kaolinite Clay. *Clay Minerals*. 59, 501–506. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590507>.

Holmqvist, E., Heinonen, T., Vaisanen, R., Pihlman, A., Koivisto, A., Russow, E., 2020. Ceramic fabrics and lead glazes of late medieval redware pots in the Helsinki, Turku and Tallinn regions (ED-XRF, SEM-EDS). *Journal of Archaeological Science: Reports* 34, 102627. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102627>.

Huang, R., Wu, L., Wang, X., Tang, N., Gao, L., Wang, A., Lu, Y., 2024. Review on the effect of isomorphic replacement on the structure and application performance of typical clay minerals. *Progress in Natural Science: Materials International*, 34 (2), 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2024.03.007>.

Jary, Z., Cizek, D., 2013. Late Pleistocene loess-palaeosol sequences in Poland and western Ukraine. *Quaternary International*, 296, 37–50.

<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.07.009>.

Jarmalavičiūtė, E., 2016. *Fosfatinės konversinės dangos nuotekų dumblo priedo įtaka keraminės šukės sukepimui ir spalvai*. Magistro darbas. Kauno technologinis universitetas. Prieiga per: <https://epubl.ktu.edu/object/elaba:16245781/> [žiūrėta 2024 11 25].

- Jonynas, J., 2004. Naudingosios iškasenos. In: V. Baltrūnas (red.). *Lietuvos žemės gelmių raida ir išteklių raida*. Vilnius: Geologijos ir geografijos institutas, Vilniaus universitetas, 424–436.
- Juozapavičius, G., 1994. *Ataskaita už mokslinį tiriamąjį darbą „Molio telkinių tyrimo ir išteklių klasifikavimo rekomendacijos“*. Vilnius: G. Juozapavičiaus personalinė įmonė „Magma“, p. 114–132.
- Kadoshnikov, V. M., Shehunova, S. B., Zadvernyuk, H. P., Manichev, V. I., 2013. Authigenic minerals in the bentonite clay of Cherkassy deposit. *Мінералогічний журнал*, 35, 3(177), 54–60. eLIBRARY ID: 21671237.
- Kadūnas, V., Lukošius, A., 1994. *Žemės gelmių turtai – Lietuvos ūkiui*. Vilnius.
- Karmaza, B., 2005. Vilniaus miesto ir jo apylinkių molio radimviečių geologiniai ir geomorfologiniai ypatumai. Rankraštis. S. Sarcevičiaus asm. archyvas.
- Keraminės medžiagos ir dirbiniai. Prieiga per: <https://www.scrigroup.com/limba/lituaniana/245/KERAMINS-MEDIAGOS-IR-DIRBINAI14394.php> [žiūrėta 2024 11 25].
- Kazakauskas, V., 2000. *Lietuvos limnoglacialinio molio paplitimas, sudėtis ir sedimentacijos sąlygos*. Daktaro disertacija. Vilnius, 2000.
- Kitkauskas, N., 2009. *Lietuvos Didžiosios Kunigaikštystės valdovų rūmai*. Vilnius: Kultūra.
- Kitkauskas, N., 2012. *Vilniaus pilys. Istorija, statyba, architektūra*. Vilnius: Mokslas.
- Kitkauskas, N., 2018. *Vilniaus arkikatedros požemiai*. Vilnius: Kultūra.
- Kopp, B., 1978. Hierarchical classification. II. Complete linkage method. *Biometrical Journal*, 20(6), 597–602. <https://doi.org/10.1002/bimj.4710200607>.
- Kuiper, F. K., Fisher, L., 1975. A Monte Carlo comparison of six clustering procedures. *Biometrics*, 81, 777–783. [https://doi.org/10.1016/0031-3203\(86\)90038-5](https://doi.org/10.1016/0031-3203(86)90038-5)
- Kumari, N., Mohan, C., 2021. Basics of clay minerals and their characteristic properties. In: Do Nascimento, G. M. (ed.). *Clay and Clay Minerals*. IntechOpen, 1–29. doi:10.5772/intechopen.95640.
- Kvarteras, 2024. Kvartero geologinis žemėlapis. Prieiga per: <https://lgt.lrv.lt/lt/apie-lietuvas-zemes-gelmes/kvarteras/>
- LGT, 1998. Naudingosios iškasenos. *Informacinis biuletenis*, Nr. 4.
- Li, Y., Shia, W., Aydin, A., Beroya-Eitner, M., A., Gao, G., 2020. Loess genesis and worldwide distribution. *Earth-Science Reviews*, 201, 1029, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102947>.
- López-García, P., Argote-Espino, D., Fačevićová, K., 2018. Statistical processing of compositional data. The case of ceramic samples from the archaeological site of Xalasco, Tlaxcala, Mexico. *Journal of Archaeological Science*. 19, 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.02.023>.
- Statistika, 1996. *Statistika. Terminai ir apibrėžimai, simboliai*. 1 dalis: *Tikimybių ir bendrieji statistikos terminai*. Vilnius: LST. <https://lsd.lrv.lt/lt/standartu-terminu-baze/>
- Mačiulaitis, R., Malaiškienė, J., 2014. *Statybinės keramikos charakteristikų ir technologinių parametru reguliavimo galimybės*. Vilnius: Technika.
- Malaiškienė, J., Žurauskienė, R., Kizinievič, O., 2012. *Efektyvi statybinė keramika*. Vilnius: Technika.
- Mann, H. B., Whitney, D. R., 1947. On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *The Annals of Mathematical Statistics*, 18(1), 50–60. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177730491>.
- Mikaila, V., 1952. Lietuvos TSR Vilniaus srities pietvakarinės dalies molynų ir karbonatinių padermių, tyrinėtų 1951 m. vasarą, ataskaita. Vilnius: Gamtos tyrimų centras, RF116-93.
- Mikaila, V., 1966. Lietuvos TSR kvarterinių moliių litologija ir geologija. In: *Pietinio Pabaltijo naudingų iškasenų litologija ir geologija*, 3, 89–109.
- Peix Visiedo, J., Madrid i Fernandez, M., Buxeda i Garrigos, J., 2021, The case of black and green tin glazed pottery from Barcelona between 13th and 14th century: Analysing its production and its decorations.

Journal of Archaeological Science, 38, 103100. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.103100>.

Pierce Wright, K., Blair, E. H., Thompson, I., Dussubieux, L., 2024. Objects of coalescence: Using LA-ICP-MS to study ceramics recovered from an eighteenth-century Choctaw village. *Journal of Archaeological Science*, 55, 104468.

Petrulis, L., 1958. Neries slėnio sąrangos Vilniaus miesto rajone klausimu. *Geografija ir geologija*, 4, 5–22.

Pukienė, R., Ožalas, E., 2011. Medinės konstrukcijos po Valdovų rūmų pamatais. In: *Lietuvos Didžiųjų Kunigaikščių rūmų kronika. Chronicon Palatii Magnorum Ducum Lithuaniae*, 1(2009–2010), 146–160.

Radzevičius, A., 1993. Glaukonito panaudojimo sunkiųjų metalų sorbcijai kristalocheminis pagrindimas. *Geologija*, 15, 78–81.

Rapalis, P., Zinkutė, R., Lazareva, N., Suzdalev, S., Taraškevičius, R., 2021. Geochemistry of the dust collected by passive samplers as a tool for search of pollution sources: the case of Klaipėda Port, Lithuania. *Applied Sciences*, 11(23), 11157. <https://doi.org/10.3390/app112311157>.

Remecas, E., 2010. Vilniaus gaisro datavimo problematika: ar tikrai Vilniaus pilis sunaikino 1419 m. gaisras? *Lietuvos pilys*, 6, 76–91.

Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*, 3, 1–64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>.

Ruschioni, G., Malchiodi, D., Zanaboni, A.M., Bonizzoni, L., 2023. Supervised learning algorithms as a tool for archaeology: Classification of ceramic samples described by chemical element concentrations. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 49, 103995. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2023.103995>.

Sarcevičius, S., Taraškevičius, R., 2015. Vilniaus Šv. Mikalojaus bažnyčios plytos – nuo jų ženklinių iki geocheminių sąsajų. *Archaeologia Lithuana*, 16, 49–66. <https://doi.org/10.15388/ArchLit.2015.16.9843>.

Sarcevičius, S., Taraškevičius, R., 2020. Lucko pilies plytų geocheminiai tyrimai. *Lietuvos pilys*, 7,

62–75. ISSN 1822-4326. <https://www.vilniauspilys.lt/lietuvos-pilys-2020/>.

Schackley, M. S., 2012. An introduction to X-Ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology. In: M. S. Shackley (ed.), *X-Ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology*. Berlin/New York: Springer, 7–44. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_2, Springer Science+Business Media, LLC.

Shaw, D. B., Weaver, C. E., 1965. The mineralogical composition of shales. *Journal of Sedimentary Research*, 35 (1), 213–222.

<https://doi.org/10.1306/74D71221-2B21-11D7-8648000102C1865D>

Sokal, R. R., Sneath, P. H. A., 1963. *Principles of Numerical Taxonomy*. W. H. New York: Freeman & Co.

Stančikaitė, M., Bliujienė, A., Kisielienė, D., Mažeika, J., Taraškevičius, R., Messal, S., Szwarczewski, P., Kusiak, J., Stakėnienė, R., 2013. Population history and palaeoenvironment in the Skomantai archaeological site, West Lithuania: Two thousand years. *Quaternary International*, 308, 190–204.

Stankevičius, Ž., Zinkutė, R., Suzdalev, S., Gedminienė, L., Baužienė, I., Taraškevičius, R., 2023. Search for the substantiation of reasonable native elemental background values and reference variables in topsoil on glaciogenic and postglacial deposits in a Vilnius peri-urban area. *Minerals*, 13(12), 1513. <https://doi.org/10.3390/min13121513>.

Šatavičė, E., Skridlaitė, G., Grigoravičiūtė-Puronienė, I., Kareiva, A., Selskienė, A., Suzdalev, S., Žalūdienė, G., Taraškevičius, R., 2022. Corded Ware and Contemporary Hunter-Gatherer Pottery from Southeast Lithuania: Technological Insights through Geochemical and Mineralogical Approaches. *Minerals*, 12(8), 1006. <https://doi.org/10.3390/min12081006>.

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 the Skomantai hill-fort and settlement, western Lithuania. *Geochemistry-Exploration*

Environment Analysis. 12 (4): 265–275. <https://doi.org/10.1144/geochem2012-123>.

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. Geocheminiai tyrimų metodai archeologijoje – taikymo galimybės. In: A. Merkevičius (sud.). *Metodai Lietuvos archeologijoje. Mokslas ir technologijos praeičiai pažinti*. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 249–304.

Taraškevičius, R., Kazakauskas, V., Sarcevičius, S., Zinkutė, R., Suzdalev, S., 2019. Case study of geochemical clustering as a tool for tracing sources of clays for archaeological and modern bricks. *Baltica*, 32(2), 139–155. Prieiga per:

chrome-extension://efaidnbmnnnibpajpcglclefindmkaj/https://gamtostyrimai.lt/wp-content/uploads/2022/05/2019_vol322-02_5ebe51399c40a.pdf [žiūrėta 2024 10 23].

Tijūnaitė, B., 1941. Vilniaus priemiesčio Grybiškių/Rybiškių žvalgybinių ir detalių molyno tyrinėjimų geologinė apyskaita. Vilnius: LGT GF, inv. nr. 14.

Trindade, M. J., Dias, M. I., Rocha, F., Prudêncio, M. I., Coroado, J., 2011. Bromine volatilization during firing of calcareous and non-calcareous clays: Archaeometric implications. *Applied Clay Science*, 53, 489–499. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.001>.

Vaitkevičius, G. 2004. Puodininkystės profesionalizacija XIV–XVII a. Vilniuje. *Miestų praeitis*, 1, 175–275. Prieiga per: chrome-extension://efaidnbmnnnibpajpcglclefindmkaj/<https://www.istorija.lt/knygos/Miestu%20praeitis.pdf> [žiūrėta 2024 10 23].

Vaitkevičius, G. 2010. *Vilniaus įkūrimas. Vilniaus sąsiuviniai*. Vilnius: Lietuvos nacionalinis muziejus, 1.

Valionienė, O., 2017a. Pirmosios Vilniaus šventyklos tyrimų problema. *Lietuvos istorijos metraštis*, 1, 5–21. Prieiga per: chrome-extension://efaidnbmnnnibpajpcglclefindmkaj/<https://etalpykla.lituanistika.lt/fedora/objects/LT-LDB-0001:J.04~2017~1524551484009/datastreams/DS.002.0.01.ARTIC/content> [žiūrėta 2024 10 23].

Waksman, Y., 2017. Provenance studies. Productions and compositional groups. In: Hunt, A.M.W. (ed.). *The Oxford handbook of archaeological ceramic analysis*. Oxford: Oxford University Press, 148–161. <https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199681532.013.10>.

Ward, J. H., 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of Americal Statistical Association*, 58(301), 236–244.

Wishart, D., 1969. An Algorithm for Hierarchical Classifications. *International Biometric Society*, 25, 1, 165–170. <https://doi.org/10.2307/2528688>.

Weaver, C. E., 1976. The nature of TiO₂ in kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 24, 215–218. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240501>.

Zhang, N. N., Nguyen A. V., Zhou, C. C., 2018. A review of the surface features and properties, surfactant adsorption and floatability of four key minerals of diasporic bauxite resources, *Advances in Colloid and Interface Science*, 254, 56–75, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.03.005>.

Zhao, J., Qin, X. Z., Wang J. M., He, M. C., 2020. Effect of Mg (II) and Na (I) doping on the electronic structure and mechanical properties of kaolinite, *Minerals*, 10(4), 368, 1–11. <https://doi.org/10.3390/min10040368>.

Žurauskienė, R., Mačiulaitis, R., Petrikaitis, F., 2001. Lietuvos teritorijoje esančių lengvai lydžių moliių tinkamumas statybinei sukepusiajai keramikai. *Statyba*, 7, 3, 191–196. <https://doi.org/10.1080/13921525.2001.10531723>.

Атлас, 1990. *Атлас Вольнской области*. Москва.

Валенене, О., 2017b. Проблема исследований первого храма в Вильнюсе. *Ukraina Lithuanica*, IV, 81–93. Prieiga per: chrome-extension://efaidnbmnnnibpajpcglclefindmkaj/<https://etalpykla.lituanistika.lt/object/LT-LDB-0001:J.04~2017~1552069081134/J.04~2017~1552069081134.pdf> [žiūrėta 2024 10 23].

Галицкий, Б., 1941. Отчет о разведке месторождения глин Шешкине на территории г. Вильнюс. Vilnius: LGT, GF, inv. nr. 7.

Ёлшин, Д. Д., 2010. Новые исследования древнерусской глины: итоги и перспективы. *Археологія і давня історія України*, 1, 395-407. Prieiga per: chrome-extension://efaidnbmn-nibpcajpcglclefindmkaj/http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/83455/48-Elshin.pdf?sequence=1 [žiūrėta 2024 10 23].

Костов И., 1971. *Минералогия*. Москва: Мир.

Радзавичюс, А. С., 1986. *Зернистый глауконит меловых-палеогеновых отложений Юго-Восточной Прибалтики*. Автореферат дисс. канд. геол.-мин. наук (спец. 04.00.02-геохимия). Минск.

Раппопорт, П. А., 1994. *Строительное производство Древней Руси X–XIII в.в.* Санкт-Петербург: Наука.

Рогальский, В. И., 1951а. Отчет о детальной внутриводосточной разведке кирпичных глин, произведенной ПКБ МПСМ Литовской ССР для кирпичного завода “Панеряй”. Vilnius: LGT GF, inv. nr. 335.

Рогальский, В. И., 1951б. Отчет о детальной внутриводосточной разведке месторождения глин Бухта Вильнюсского района Вильнюсской области Лит. ССР. Vilnius: LGT GF, inv. nr. 536.

Симачева, Г. Г., Жальпите, Е. П., 1954. Отчет о результатах поисково-разведочных работ на глины в районе кирпичного завода Салининкай. Vilnius: LGT GF, inv. nr. 634.

Троневиц, П., 2003. *Луцький замок*. Луцьк: balik2.

Якушкин, И. В., 1947а. Отчет о результатах поисково-разведочных работ на кирпичные глины в районе кирпичных заводов „Статиба“ и „Соленикай“. Vilnius: LGT GF, inv. nr. 176.

Якушкин, И. В., 1947б. Отчет о разведке месторождения глин “Дварчаны”. Vilnius: LGT GF, inv. nr. 162.

BRICK CLAY MIXTURE RECIPES: INSIGHTS FROM GEOCHEMICAL STUDIES OF THE 13TH–14TH CENTURY MASONRY OF THE VILNIUS CATHEDRAL, THE VILNIUS AND THE LUTSK CASTLES

Saulius Sarcevičius, Rimantė Zinkutė, Petro Tronevich, Ričardas Taraškevičius

Summary

In the published study, the authors seek the following main aim – to determine the production technologies used by the old bricklayers and related to the preparation of brick clay mixture. For this purpose, bricks from masonry dated to the 13th–14th centuries were used. Two structures – the Old Cathedral (hereinafter the Vilnius Cathedral) and the Northern entrance gate M22 to the Lower Castle (hereinafter the Vilnius Castle), are from Vilnius (Lithuania), and one – the defensive fortifications of the Lutsk

Castle (hereinafter the Lutsk Castle) is from Lutsk (Ukraine) (Figs. 1–3). Both cities belonged to the Grand Duchy of Lithuania during the aforementioned period. The oxides of chemical elements in bricks of Vilnius, expressed in %, were compared to the data of Vilnius clay deposits found in historical suburbs and surroundings (Fig. 4, tables 7–10).

Five brick samples were taken from each structure (Table 1). They were analyzed by X-ray fluorescence for determination of 15 analytes (Al, Ba, Ca, Fe, Ga,

K, Mg, Nb, Rb, Si, Sr, Th, Ti, and Zr) (Fig. 10). Various methods of mathematical statistics (factor and cluster analysis, non-parametric correlation and comparison tests of contents) (Fig. 5–14, tables 3–6, 11–14) were used to systematize data.

The affinity of all masonry recipes has been found out that not only major elements Al, Fe, Ti, K, Mg, but also concomitant with them Ba, Ga, Nb, Rb, Th indicate clay constituent. The commonality of the bricks of all three masonry is correlation of Al with Fe, Ti, Ga, and Nb. Other analytes which join these and correlate with Al reveal the distinction of the masonry.

The peculiarity of the Cathedral is manifested by additional correlations of Al with K, Si, Rb, and Th, of the Vilnius Castle – with Mg and Sr, and of the Lutsk Castle – with Si, P, Rb, Ba, Th.

It was found out using Mann-Whitney U test that the Cathedral masonry was characterized by higher (at $p \leq 0.06$ level) contents of nine analytes – Mg, Fe, Th, Rb, K, Ti, Ga, Al, Nb (they are arranged by decreasing ratios of medians), but lower Ca, P and Sr contents than the Vilnius Castle. This indicates that as a whole, more fat clays (indicator Al) but lower in calcium (indicators Ca and Sr) and poorer in phosphorus (P) content were selected for the Cathedral masonry.

The same tendency is visible by comparing bricks of the Vilnius Cathedral and the Lutsk Castle. The latter bricks are also poorer in the contents of eight analytes – P, Mg, Ba, Fe, Ga, Rb, K and Al, but richer in Zr content than the Vilnius Castle bricks. Besides, their differences in Ca also Sr contents are insignificant. Interestingly, the samples from all three masonry differ insignificantly only in the contents of Si.

It was found out that Lithuanian clays were fat and had to be diluted. Vilnius bricklayers used two recipes for clay mixtures – poor in calcium or rich in calcium. The first recipe was used by the bricklayers

of the Vilnius Cathedral, the second one – by the craftsmen of the Vilnius Castle.

It was noticed that clay deposits in the vicinity of Vilnius occur unevenly according to the content of CaO in them: i) $< 5\%$ – low-calcium, accounting for 16 % of the number of deposits we study, ii) 5–10 % – moderate-calcium (32 %) and iii) $> 10\%$ – high-calcium (52 %). Meanwhile, the total statistics of Vilnius bricks data according to CaO contents is 20 %, 80 %, and 0 %, whereas for the Lutsk brick samples – 20 %, 0 % and 80 %. It is concluded that in the case of the Cathedral, the tendency to the recipe of low-calcium mixtures is more expressed, while the moderate-calcium clay mixtures predominate in the Vilnius Castle. The opinion is expressed that bricklayers who worked with a low-calcium recipe had a smaller choice of clay deposits. Bricklayers of the Vilnius Castle were probably able to add flux containing CaO, MgO to the clay mixture. It is hypothesized that the recipe for moderate-calcium clay mixtures could come to Vilnius with craftsmen from former Kiev Russian lands.

In a methodological sense, the authors pay attention to the exclusion of outliers from brick samples that is important to interpretations and is implemented using several different clustering methods. The reasons for the variability of analytes are highlighted, they are determined by isomorphic and adsorption properties. This enabled to demonstrate the importance of geochemical composition investigations, revealing not only the potential and diversity of interchanges of analytes which determine clay constituent minerals, but also the inevitable existence of analytes which are rather related to accessory minerals than to clay component and are determined by sedimentation factors of glacial deposits with different lithology.

PLYTŲ MOLIO MIŠINIŲ RECEPTŪROS: XIII–XIV A. VILNIAUS KATEDROS IR VILNIAUS ŽEMUTINĖS BEI LUCKO AUKŠTUTINĖS PILIŲ MŪRŲ GEOCHEMINIŲ TYRIMŲ IŽVALGOS

Saulius Sarcevičius, Rimantė Zinkutė, Petro Tronevich, Ričardas Taraškevičius

Santrauka

Publikuojamame tyrime autoriai siekia pagrindinio tikslo – nustatyti senųjų plytinių taikytas gamybos technologijas, susijusias su plytų molio mišinio paruošimu. Tam pasitelktos XIII–XIV a. datuotinių statinių mūrų plytos. Du statiniai – senoji katedra (toliau – Vilniaus katedra) ir šiauriniai įvažiavimo vartai M22 (toliau – Vilniaus pilis) į Žemutinę pilį, yra Lietuvoje, o vienas – Lucko pilies gynybiniai įtvirtinimai (toliau – Lucko pilis) – Ukrainoje (1–3 pav.). Abu miestai nagrinėjimame laikotarpyje priklausė Lietuvos Didžiąjai Kunigaikštystei. Vilnietiškų plytų cheminių elementų oksidai, išreikšti procentais, buvo lyginami su Vilniaus molynų, aptiktų istoriniuose priemiesčiuose ir gretimose apylinkėse, duomenimis (4 pav., 7–10 lent.).

Iš kiekvieno statinio buvo paimta po penkis plytų ėminius (1 lent.). Jie buvo ištirti, naudojant rentgeno fluorescenciją, ir nustatyti 15-os analičių (Al, Ba, Ca, Fe, Ga, K, Mg, Nb, P, Rb, Si, Sr, Th, Ti ir Zr) kiekiai (10 pav.). Duomenims susisteminti taikyti daugiavariančiai matematinės statistikos (faktorinės, klasterinės, neparimetrinės koreliacinės analizės ir kiekių palyginimo) metodai (5–14 pav., 3–6, 11–14 lent.).

Nustatyta, kad visų mūrų receptūras vienija ir jose esančią molio sudedamąją indikuoja ne tik makroelementai Al, Fe, Ti, K, Mg, bet ir juos lydintys Ba, Ga, Nb, Rb, Th. Visų trijų mūrų plytoms bendra – Al koreliacija su Fe, Ti, Ga ir Nb. Prisdėjusios prie šių analičių kitos, kurios koreliuoja su Al, atskleidžia mūrų savitumą.

Katedros savitumas pasireiškia papildomomis Al koreliacijomis su K, Si, Rb ir Th, Vilniaus pilies – su Mg ir Sr, o Lucko pilies – su Si, P, Rb, Ba, Th.

Mann-Whitney U testu nustatyta, kad katedros mūras pasižymėjo didesniais ($p \leq 0,06$ lygmenyje) devynių analičių – Mg, Fe, Th, Rb, K, Ti, Ga, Al, Nb (jos išrikiuotos medianų santykių mažėjimo eile), bet mažesniais Ca, P ir Sr kiekiais negu Vilniaus pilies. Tai rodo, kad katedros mūrui visumoje buvo pasirinkti riebesni (indikatorius Al), bet mažiau kalcingi (indikatoriai Ca ir Sr) ir P skurdesni moliai.

Ta pati tendencija matoma lyginant Vilniaus katedros ir Lucko pilies plytas. Pastarosios yra aštuoniomis analitėmis – P, Mg, Ba, Fe, Ga, Rb, K ir Al skurdesnės už Vilniaus pilies mūro plytas, tačiau daugiau Zr. Pagal Ca taip pat Sr kiekį jos nereikšmingai skirtingos. Įdomu, kad tik Si kiekiais visų trijų mūrų imtys nesiskyrė.

Nustatyta, kad Lietuvos moliai yra riebus, tad juos reikėjo liesinti. Vilniaus plytininkai turėjo dviejų receptūrų molio mišinius – nekalcingus arba kalcingus. Pirmuosius naudojo katedros plytininkai, antruosius – Vilniaus pilies amatininkai.

Pastebėta, kad Vilniaus apylinkėse esančiuose molynuose CaO kiekis nevienodas: i) < 5 % – mažo kalcingumo – sudaro 16 % mūsų tirtų molynų skaičius; ii) 5–10 % – vidutinio kalcingumo (32 %) ir iii) > 10 % – didelio kalcingumo (52 %). Bendra vilnietiškų plytų ėminių statistika pagal CaO kiekius – atitinkamai 20, 80 ir 0 %, Lucko plytų ėminių – 20, 0 ir 80 %. Daroma išvada, kad katedros atveju daugiau buvo linkstama į nekalcingų mišinių receptūrą, o Vilniaus pilies mūre vyrauja vidutinio kalcingumo molio mišiniai. Manoma, kad plytininkai, dirbę su nekalcinga receptūra, turėjo mažesnę molynų pasirinkimą. Vilniaus pilies plytininkai, greičiausiai, į molio mišinį galėjo

dėti fliusų, turinčių CaO, MgO. Keliama hipotezė, kad vidutiniškai kalcingų molio mišinių receptūra į Vilnių galėjo patekti su amatininkais iš buvusios Kyjivo Rusios žemių.

Autoriai atkreipia dėmesį į interpretacijoms svarbių „netipinių“ ėminių išskyrimą, taikant kelis klasterizavimo metodus. Išryškintos analičių kaitumo priežastys, nulemtos izomorfinių ir adsorbicinių

mainų savybių. Tai įgalino parodyti geocheminių sudėties tyrimų svarbą, atskleidžiant ne tik molio mineralų sudedamąją lemiančių analičių tarpusavio kaitumo potencialą ir įvairovę, bet dar ir nevienodos litologinės sudėties glacialinių darinių sedimentacijos veiksmų nulemtą ir neišvengiamą kitų, jau ne molio sudedamosios, o akcesorinių mineralų nulemtų analičių buvimą.